

532
3-50

Я. Б. ЗЕЛЬДОВИЧ

Избранные
труды

ХИМИЧЕСКАЯ
ФИЗИКА
И ГИДРОДИНАМИКА

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Отделение общей физики и астрономии

Отделение общей и технической химии

Ордена Ленина Институт химической физики

*Ордена Ленина Институт прикладной математики
им. М. В. Келдыша*



J. Reubens

Я. Б. ЗЕЛЬДОВИЧ

Избранные
труды

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И ГИДРОДИНАМИКА

Под редакцией
академика Ю. Б. ХАРИТОНА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА

1984

З е л ь д о в и ч Я. Б. Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика.— М.: Наука, 1984.—374 с.

Книга избранных трудов выдающегося советского ученого академика Якова Борисовича Зельдовича содержит работы по теории горения и детонации, ставшие классическими и являющиеся основой всего современного развития данной области химической физики.

В книгу включены также важнейшие работы ученого в области теории адсорбции, химической термодинамики, теории фазовых переходов, теории теплопередачи и диффузии, теории подобия, газодинамики и магнитной гидродинамики, теории ударных волн.

В вводной статье и комментариях редакционная коллегия освещает творческий путь Я. Б. Зельдовича и показывает роль и место его работ в современной науке.

Книга рассчитана на научных и инженерно-технических работников — физиков и химиков, аспирантов и студентов старших курсов.

Редакционная коллегия:

академики Р. З. САГДЕЕВ (зам. председателя), Ю. Б. ХАРИТОН (председатель),

члены-корреспонденты АН СССР

И. И. ГУРЕВИЧ, Л. Б. ОКУНЬ, Л. П. ПИТАЕВСКИЙ,

доктора физико-математических наук

Г. И. БАРЕНБЛАТТ, В. Б. ЛИБРОВИЧ, Р. А. СЮНЯЕВ,

кандидат физико-математических наук

Е. В. МОЗЖУХИН (ученый секретарь)

Рецензенты:

академик А. Ю. ИШЛИНСКИЙ,

доктор физико-математических наук А. А. БОРИСОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Лежащая перед читателем книга содержит избранные труды академика Якова Борисовича Зельдовича в области химической физики и гидродинамики. В 1985 г. выйдет вторая книга избранных трудов Я. Б. Зельдовича, в которую включены работы по ядерной физике и астрофизике, а также некоторые его научно-биографические статьи. Задача, стоявшая перед редакционной коллегией избранных трудов Я. Б. Зельдовича, была достаточно трудной. Как отобрать из более чем пятисот исследований, созданных за 50 лет нашим выдающимся современником, статьи для этого собрания? Ведь из многих его публикаций, иногда даже кратких заметок, выросли большие направления, определившие и определяющие до сих пор развитие важнейших отраслей современной науки! Что включать, а что нет, и как вообще построить это собрание? Естественно, что отбор был нелегким, члены редколлегии долго дискутировали. К тому же деятельный автор был рядом и с его мнением, иногда совершенно противоположным нашему, тоже следовало считаться.

В результате долгих размышлений мы положили в основу следующий принцип: избранные труды должны дать представление не только об интереснейших узловых проблемах, которыми занимался Я. Б. Зельдович, но и о его научной деятельности в целом, в ее развитии. Читатель должен увидеть не только предмет исследования и научный результат Я. Б. Зельдовича, но и его научный стиль, его творческую лабораторию. В этом основное назначение настоящей книги. По нашему мнению, ознакомление с оригинальным классическим изложением важной идеи необходимо для возникновения того, что называют, следуя Л. И. Мандельштаму, «пониманием второго рода».

Я. Б. Зельдович начинал свою деятельность с макроскопической физики — гидродинамики, физики теплопередачи, теории адсорбции и фазовых переходов, теории горения и детонации. До конца тридцатых годов он занимался исключительно макрофизикой, но он не перестал заниматься этими вопросами и позже, когда в область его интересов вошли ядерная физика, теория элементарных частиц и атомная техника, а затем — астрономия.

Исследования по химической физике в широком смысле слова и гидродинамике составили содержание данной книги. Работы по ядерной физике, теории элементарных частиц и астрофизике войдут в следующую книгу избранных трудов. Внутри томов мы группировали статьи по одной тематике. При расстановке внутри группы работ мы исходили из логики предмета, иногда даже в ущерб хронологическому принципу. Наконец, в одном случае — раздел «Теория горения и детонации» — мы начали с короткой монографии 1944 г., знаменитой «зеленой книжечки» («Теория горения и детонации газов»). Дело в том, что мы не знаем до сих пор лучшего изложения физических принципов горения и детонации, чем это сделано там, а эта книга стала такой библиографической редкостью, что мало кто ее вообще видел своими глазами. Редколлегия сочла именно эту монографию наиболее подходящей для того, чтобы открыть раздел горения и детонации.

Естественно, что подобный выбор статей потребовал определенных пояснений и комментариев, устанавливающих связи публикуемых работ с дру-

гими статьями Я. Б. Зельдовича, не включенными в настоящее собрание, с исследованиями других авторов, а также дающих краткое представление о том влиянии, которое эти работы оказали на дальнейшее развитие науки. Более того, потребовалась обширная вводная статья, содержащая обзор научной деятельности Я. Б. Зельдовича в целом. Комментарии и вводная статья были написаны в основном членами редколлегии коллективно.

Кроме того, в подготовке отдельных разделов по просьбе ответственного редактора участвовали профессор В. И. Арнольд, О. В. Крылов и Ю. П. Райзер, редколлегия выражает им за их труд глубокую благодарность.

Труды Я. Б. Зельдовича публикуются в настоящем собрании в том виде, в котором они были напечатаны впервые. Отдельные исправления очевидных опечаток или незначительных стилистических неточностей были сделаны без дополнительных оговорок.

Редакционная коллегия рассматривала избранные труды как единое издание, поэтому вводная статья относится к обоим книгам. Однако мы вполне представляем себе специалиста, например, по теории горения, который приобретает один данный том. Поэтому библиография трудов Я. Б. Зельдовича дана раздельно по обоим томам.

Редакционная коллегия специально отмечает большую работу по подготовке настоящей книги к печати, проведенную ученым секретарем редколлегии кандидатом физико-математических наук Е. В. Мозжухиным.

Академик Ю. Б. Харитон

ТРУДЫ И ТВОРЧЕСКИЙ ПУТЬ ЯКОВА БОРИСОВИЧА ЗЕЛЬДОВИЧА

1. ВВЕДЕНИЕ

Редакционная коллегия полагает, что данная книга избранных трудов Я. Б. Зельдовича — «Химическая физика и гидродинамика», а также готовящаяся к изданию — «Частицы, ядра, Вселенная» представляют большой научный интерес для читателя — химика, физика, астронома.

Настоящее издание, предпринятое в связи с семидесятилетием со дня рождения академика Якова Борисовича Зельдовича, представляет собой оригинальное изложение классических научных результатов ученого, остающихся актуальными и в настоящее время. Часть результатов была получена ЯБ¹ еще в довоенные, 1930-е, годы, многие работы опубликованы в 1946—1980 гг. Некоторые из них стали уже библиографической редкостью, например входящая в данный том «Теория горения и детонации газов», изданная в 1944 г. Несмотря на то что значительная часть представленных здесь результатов широко известна, так как они вошли в учебники и монографии, можно горячо рекомендовать издаваемые избранные труды научным работникам, аспирантам и студентам старших курсов: предлагаемый материал не устарел не только потому, что сюда включены некоторые работы ЯБ последних лет. Во вводной статье и в комментариях к отдельным статьям кратко характеризуется состояние каждого затронутого вопроса в настоящее время и делаются ссылки на важнейшие более поздние работы.

Однако самым важным для читателя, особенно молодого, представляется характер изложения в приведенных оригинальных статьях ЯБ. Изучая их, можно не только получить конкретные сведения по тому или иному вопросу, но и научиться также постановке научных задач, научному творчеству. В оригинальных работах остаются неубранными те «строительные леса», которые использовались автором при «возведении здания». Видно, какие именно вопросы оставались неясными или неверно решались предшественниками, видно, какие препятствия, психологические и научные, должен был преодолеть автор — ЯБ, получая новые результаты, и даже видны эмоции, которые им владели при написании монографии или статьи. В учебниках и современных монографиях, как правило, преобладает естественная тенденция спрямлять фактический ход развития науки, показывать, скорее, как — с сегодняшней точки зрения — она должна была бы развиваться. Оригинальные публикации, и в особенности собранные здесь работы ЯБ, показывают, как наука фактически строится.

По своей тематике оба тома в значительной мере независимы, поэтому можно представить себе физикохимику, приобретающего данную книгу, или астронома, ограничивающегося книгой «Частицы, ядра, Вселенная». Некоторая связь между двумя томами, однако, существует. В настоящем томе помещается научно-биографический очерк всего творческого пути ЯБ, включающий и общую характеристику работ, по тематике относящихся к следующему тому. В конце каждой книги избранных трудов помещена библиогра-

¹ В данном издании мы везде будем пользоваться сокращением ЯБ — так часто называют его в разговоре друг с другом друзья и товарищи по работе.

фия работ ЯБ, тематически связанная с каждым томом. В следующей книге помещены также несколько статей ЯБ на общие темы и научная автобиография.

Предлагаемая вводная статья оказалась намного длиннее по сравнению с введениями во многие другие юбилейные издания. Это если и не оправдывается, то объясняется тем, что научные интересы ЯБ необычайно широки. В самом деле, видано ли, чтобы, начав с адсорбции, катализа и химической кинетики, перейти на воспламенение и горение газовых смесей и порохов, на детонацию, затем на ядерные цепные реакции, критическую массу, ядерную энергетику, потом углубиться в вопросы физики элементарных частиц и, наконец, ринуться в построение структуры космоса и в первые мгновения возникновения нашей Вселенной... И в каждой области осуществить фундаментальный сдвиг, и оставить несколько поколений благодарных учеников и товарищей, продолжающих дальнейшее развитие с достигнутых высот... Участвовать в экспериментах по проверке сделанных предсказаний, а иногда много лет ждать, пока кто-нибудь откроет предсказанное явление... И принимать деятельное участие в технической реализации выявившихся при расчетах возможностей, участвуя в руководстве большим коллективом теоретиков и экспериментаторов... И обобщать результаты работ во многих монографиях.

Редакционная коллегия настоящего издания считала себя обязанной сделать все возможное для того, чтобы помочь читателю, особенно молодому, извлечь максимум полезной информации из трудов ЯБ. Мы полагали, что это можно было бы сделать, описав обстоятельно творческий путь ЯБ.

ЯБ родился 8 марта 1914 года в доме своего деда в Минске, но с середины 1914 г. семья постоянно жила в Петрограде. Научную работу ЯБ начал, когда ему исполнилось семнадцать лет. Закончив в пятнадцать лет среднюю школу, он поступил на курсы лаборантов при Ленинградском институте «Механобр». На курсах платили стипендию, за нее нужно было потом отработать три года. Случилось так, что молодых ребят повели на экскурсию в Физико-технический институт. ЯБ там понравилось, и он понравился.

Руководитель одного из отделов С. З. Рогинский (впоследствии член-корреспондент АН СССР) обратил внимание на серьезные вопросы юноши. Договорились так: после занятий он будет на несколько часов приходить в Институт поработать. Известна дата начала этой работы: 15 марта 1931 г. Руководитель химико-физического сектора Н. Н. Семенов поручил ЯБ доклад на семинаре на тему «Превращения орто—пара-водорода по работам немецкого физикохимика Бонгеффера»; ЯБ проявил и задор, и понимание. Первое впечатление подтвердилось, и вскоре авторитетный директор Института академик А. Ф. Иоффе подписал письмо в «Механобр» с просьбой «отпустить ЯБ в науку». Перевод (через биржу труда!) был оформлен, и 15 мая 1931 г. ЯБ начал свою работу в химико-физическом секторе, который к этому времени выделился из Физико-технического института и стал самостоятельным Институтом химической физики АН СССР.

ЯБ был направлен в отдел гетерогенных реакций С. З. Рогинского. Однако его тут же заметили и теоретики химико-физического сектора (теоретическим отделом этого сектора руководил член-корреспондент АН СССР Я. И. Френкель). Они помогли ЯБ постигнуть основы теоретической физики. Учили постоянно, настойчиво и терпеливо, поэтому высшее образование ЯБ получил, не поступая в университет или институт: приходилось выбирать —

прохождение университетского курса требовало бы отказа от самостоятельной работы на 4—5 лет. Такая потеря времени представлялась нецелесообразной, понимали это и все сотрудники Института химической физики, имевшие дело с ЯБ. А отсутствие диплома никого не беспокоило.

Сам ЯБ считает своими учителями Л. Д. Ландау, С. З. Рогинского, Н. Н. Семенова, Ю. Б. Харитона. Однако ЯБ в науке — фигура исключительно самобытная. Он не повторяет никого, и в то же время с первых своих шагов в науке он привык учиться у всех, с кем его сталкивала жизнь. И сейчас, знаменитый и признанный, как мало кто в мире, он продолжает учиться у каждого, у кого видит новое.

Разнообразие проблем химии, макрофизики, ядерной физики, космологии, в которые ЯБ сделаны фундаментальные вклады, столь велико, что, глядя на список его работ, трудно поверить, что все это сделано одним человеком.

После знакомства и беседы с ЯБ крупнейший английский физик и математик С. Хоукинг написал ему: «Теперь я знаю, что Вы — реальный человек, а не группа ученых, как Бурбаки».

В первом приближении 70 лет жизни ЯБ делятся на 4 периода: 1914—1930 гг. — детство, средняя школа; 1931—1947 гг. — Институт химической физики, исследование адсорбции, катализа, фазовых переходов, гидродинамика, самое главное — теория горения и детонации с приложением к баллистике ракет, первые работы по цепной ядерной реакции; 1947—1963 гг. — работы по созданию новой техники, ядерная физика и теория элементарных частиц, учебник «Высшая математика для начинающих»; 1964—1984 гг. — астрономия, включая применение общей теории относительности, космология.

Переходим к изложению основных направлений научного творчества академика Я. Б. Зельдовича.

2. АДСОРБЦИЯ И КАТАЛИЗ²

Свою работу в Институте химической физики ЯБ начал в лаборатории катализа в качестве лаборанта-экспериментатора. В этой лаборатории он оставался четыре года, здесь был принят в аспирантуру и защитил кандидатскую диссертацию «Вопросы адсорбции» в феврале 1936 г.

Вместе с другими сотрудниками лаборатории он занимался изучением вопросов кристаллизации нитроглицерина, окисления водорода на платиновом катализаторе, окисления СО на марганцевых катализаторах. Первая и третья темы имели практическое значение.

Наиболее принципиальные результаты, изложенные в трех статьях (статьи 1, 2, 3 в настоящем томе), относятся к теории адсорбции и катализа. Однако одновременное занятие экспериментом наложило свой отпечаток на эти теоретические работы, способствовало выбору наиболее актуальных вопросов и конкретности подхода.

Связь теории и эксперимента осуществлялась в этих исследованиях самым непосредственным образом. Собственный эксперимент и в дальнейшем помогал ЯБ глубоко понять ситуацию и влиял на весь стиль его работы как теоретика.

Обратимся к теории изотермы адсорбции, т. е. зависимости количества вещества, адсорбированного на поверхности адсорбента q от давления газа p или концентрации адсорбируемого вещества («адсорбата») в растворе. Эта за-

² В написании данного раздела принимал участие профессор О. В. Крылов.

висимость изучается при постоянной температуре, откуда название «изотерма».

К началу тридцатых годов имелось глубокое, загадочное противоречие между многочисленными экспериментами и теорией. Простая теория, развитая Ирвингом Лэнгмюром (США), приводила к выражению $q = ap/(p + b)$, что при малых давлениях дает $q = ap/b = kp$, где $k = a/b$. Таким образом, при $p \ll b$, $q \ll a$ линейная зависимость (прямая пропорциональность) между q и p при малом давлении и малом заполнении поверхности является общим свойством теории. Между тем, в очень большом числе случаев и в широком диапазоне изменения q и p наблюдалась зависимость с дробной степенью. — так называемая изотерма адсорбции Фрейндлиха

$$q = Cp^{1/n},$$

где $n > 1$, т. е. показатель степени меньше единицы, что соответствует более сильному удержанию первых порций адсорбата.

ЯБ выдвигает принципиально новую идею: поверхность адсорбента состоит из участков с различной адсорбционной активностью, каждую поверхность можно характеризовать определенной функцией распределения участков по их активности. Он находит эффективный способ решения задачи об определении этой функции распределения по известной (измеренной) изотерме адсорбции. Здесь можно заметить, что ранее И. Лэнгмюр рассматривал адсорбцию на поверхности с двумя или тремя различными типами участков, однако объяснения изотермы Фрейндлиха он не дал.

По существу, И. Лэнгмюр имел в виду совокупность монокристаллов с несколькими типами граней. Линейный закон адсорбции на каждой грани (при малых давлениях) не мог дать ничего иного, кроме линейного закона для всей совокупности граней.

ЯБ полагал, что важнейшие адсорбенты — пористый уголь, силикагель или исследованный им экспериментально порошок двуокиси марганца — являются аморфными, не имеют четко выраженной кристаллической структуры. Только так можно получить большую развитую поверхность — важнейшее свойство адсорбента. В таком случае естественно рассматривать всевозможные значения адсорбционной активности и гладкую функцию распределения участков поверхности по активности.

Как проверить эту концепцию? Адсорбционная активность отражает энергию адсорбции, т. е. энергию связи адсорбированного атома или молекулы с соответствующим участком поверхности. Точнее, активность зависит от отношения этой энергии связи к энергии теплового движения, т. е. к температуре, при которой измеряется адсорбция. Зная функцию распределения участков по активности, можно перейти к функции распределения по величине теплоты адсорбции. Но это означает, что по изотерме адсорбции, измеренной при одной температуре, можно вычислить изотерму при любой другой температуре.

Применительно к изотерме Фрейндлиха $q = Cp^{1/n}$ из концепции ЯБ получается необычайно простой вывод: показатель степени прямо пропорционален абсолютной температуре

$$1/n = T/T_1,$$

причем T_1 имеет свое значение для каждой пары адсорбент—адсорбат.

Эксперимент (в том числе и самого ЯБ) блестяще подтверждает этот вывод.

Отметим, что приведенная выше зависимость n или $1/n$ от T имеет место лишь при $T < T_1$, когда $1/n < 1$, так что изотерма имеет вид выпуклой вверх кривой.

ЯБ изящно показывает, что интеграл определенного вида приводит к выражениям разного типа (степенному с дробной степенью или линейному) при разных значениях параметров.

Работа ЯБ (статья 1) остается образцом четкого макроскопического анализа сложной ситуации.

Однако ЯБ идет дальше. Анализ изотермы Фрейндлиха приводит к экспоненциальной зависимости числа участков поверхности с данным значением теплоты адсорбции Q от величины Q , а именно $\rho(Q) = \text{const} \cdot \exp(-\alpha Q)$. Естественное объяснение этой зависимости состоит в том, что теплота адсорбции Q линейно связана с энергией U , необходимой для создания участка данного типа $Q = \beta U$. В таком случае найденный закон распределения по Q превращается в такой же закон $\rho(U) = \text{const} \cdot \exp(-\alpha\beta U)$. Теперь он приобретает ясный физический смысл бальцмановского распределения.

Величина $(\alpha\beta)^{-1}$ приобретает смысл эффективной температуры, характеризующей энергетику поверхности. Подразумевается при этом, что в момент приготовления катализатора имеют место флуктуации в расположении атомов на поверхности, которые и приводят к неоднородности поверхности; позднее флуктуации «замерзают» и экспериментатор имеет дело с вполне определенной неоднородной, но неизменной поверхностью.

Значительно позже к аналогичному выводу об изотерме Фрейндлиха пришли иностранные ученые. В СССР теорию адсорбции на неоднородной поверхности независимо развивал М. И. Тёмкин в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова в связи с электрохимическими работами академика А. Н. Фрумкина. Работа М. И. Тёмкина о лагарифмической изотерме упомянута в [74] и опубликована в [75]. Особенно широко теория адсорбции и катализа на неоднородной поверхности была развита С. З. Рогинским.

В следующей работе (статья 2) ЯБ ставит теоретический вопрос, не вытекающий из эксперимента, известного к тому времени.

Если флуктуации и перестройка поверхности возможны при приготовлении адсорбента, то не может ли этот процесс происходить также и во время самого процесса адсорбции и десорбции? Возникает новое понятие поверхности «однородной в среднем»: в каждый момент эта поверхность состоит из разных участков, но в ходе флуктуаций каждый участок проходит всевозможные состояния. Для каждого участка вероятность того или иного состояния (или доля времени, когда участок находится в данном состоянии) такая же, как и для другого участка.

Это есть новое, более сложное, но и более реалистичное и плодотворное понятие статистической однородности — по сравнению с простой «статической» однородностью застывшей грани монокристалла. Вместе со статистической однородностью вводится представление о флуктуациях и о характерном времени этих флуктуаций.

Следующий момент большого принципиального значения состоит в том, что присутствие адсорбата на поверхности само должно менять равновесное распределение участков поверхности по их структуре и по величине энергии образования U , так как энергия адсорбции Q частично компенсирует затрату энергии на образование участка данного типа.

В теорию адсорбции входит теперь кинетическое понятие о флуктуациях и о релаксации поверхности. Предсказывается нетривиальная зависимость

адсорбированного количества от скорости изменения давления или концентрации адсорбата. Предсказывается явление гистерезиса при адсорбции и десорбции за время, сравнимое с временем релаксации поверхности.

Показано, что при очень быстрой релаксации поверхность снова ведет себя как однородная. Этим объясняется, почему изотерма Лэнгмюра строго применима не только к идеальной застывшей однородной грани монокристалла, но и к быстро флуктуирующей поверхности жидкости. Значение рассматриваемой работы выходит за рамки вопросов адсорбции.

Адсорбция реагирующего вещества является необходимой стадией катализа, в частности и энзиматического катализа, т. е. сборки белков или транспортной РНК на матрице ДНК.

Мутации энзима или ДНК можно уподобить флуктуациям поверхности. Поэтому в принципе, развивая эту работу ЯБ, можно было бы думать о естественном, физическом объяснении целесообразно направленных мутаций и о влиянии окружающей среды (адсорбата, вступающего в реакцию) на мутации.

Эти мысли ЯБ высказал в докладе, с которым выступил в 1960 г. на 60-летнем юбилее С. З. Рогинского, но никогда не публиковал, сознавая, что они являются слишком сырыми и научная их реализация требует глубокого понимания биологических процессов.

С тех пор в этом направлении (совершенно независимо от ЯБ!) имело место определенное продвижение: в нарушение «центральной догмы» молекулярной генетики обнаружено влияние транспортной РНК на ДНК. Возможно, что идеи влияния реагирующих веществ на энзимы окажутся существенными при рассмотрении предбиологической стадии эволюции.

Все эти соображения приводятся здесь лишь для того, чтобы подчеркнуть глубину и потенциальную значимость того, что реально сделано ЯБ в рассматриваемой работе.

Следует отметить, что эта статья ЯБ осталась в свое время, по-видимому, мало замеченной. Во всяком случае нам неизвестно цитирование ее в работах других авторов. Это объясняется тем, что она по идеям значительно опередила свое время. Лишь в последние годы, благодаря широкому применению физических методов исследования адсорбции и катализа, были доказаны изменения структуры поверхности (и объема) твердого тела в условиях адсорбции и катализа. Были обнаружены критические явления, явления гистерезиса и автоколебания, связанные с медленностью процессов перестройки твердого тела по сравнению с процессами на его поверхности. Времена релаксационных процессов в адсорбентах и катализаторах и сопоставление их с временами химических процессов на поверхности рассмотрены в работах О. В. Крылова 1981 и 1982 гг. [1] (см. литературу на стр. 48—49).

Наконец, статья 3 посвящена специфике химических реакций на пористых катализаторах. Именно в виде пористых гранул с высокоразвитой внутренней поверхностью наиболее часто применяются катализаторы в промышленности.

ЯБ анализирует вопрос о проникновении реагирующих веществ в глубь гранул. Он показывает, что, наряду с хорошо известными предельными случаями реакции во всем объеме гранулы и реакции, ограниченной подводом вещества к ее поверхности, имеется важная промежуточная область параметров, где реакция происходит внутри гранул, но лишь в слое, прилегающем изнутри к ее поверхности. Толщина этого слоя сама зависит от концентрации реагирующих веществ и температуры. Поэтому наблюдаемая эффек-

тивная теплота активации реакции и порядок реакции изменяются по сравнению с истинными характеристиками элементарных актов на поверхности.

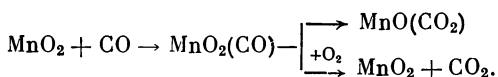
Впервые приводится график зависимости логарифма скорости реакции от обратной температуры, на котором наклон кривой уменьшается вдвое с ростом температуры при переходе в область внутренней диффузии и падает почти до нуля в области внешней диффузии. Этот график воспроизводится сейчас почти во всех учебниках.

Отметим вклад ЯБ в теорию многостадийной адсорбции, отраженный в его кандидатской диссертации.

Остановимся также на некоторых экспериментальных работах ЯБ по адсорбции и катализу, не вошедших в настоящую книгу.

Совместно с С. З. Рогинским он исследует адсорбцию и каталитическое окисление СО на MnO_2 [2]. Им получено уравнение изотермы адсорбции. Показано, что кинетика активированной адсорбции СО на MnO_2 следует закону экспоненциального убывания скорости адсорбции в зависимости от количества адсорбированного вещества. Этот факт был истолкован как проявление самоотравления поверхности образующейся углекислотой. Впоследствии он был объяснен неоднородностью поверхности с равномерным распределением адсорбционных центров по энергиям активации. Позднейшие исследования [3] показали широкую распространенность этого уравнения. В литературе оно получило название уравнения Рогинского—Зельдовича, иногда — уравнения Еловича (одного из сотрудников лаборатории С. З. Рогинского, также занимавшегося вопросами адсорбции).

Далее было найдено, что прочная хемосорбция СО на MnO_2 и окисление СО до CO_2 имеют общую промежуточную стадию — так называемую слабую адсорбцию СО:



Система на стадии слабой адсорбции может обладать повышенной активностью. Плодотворность этого понятия подтвердилась в последнее время при изучении начальных стадий адсорбции (см., например, [4, 5]). Частицы в предсорбционном состоянии могут обладать повышенным запасом энергии, например находиться в колебательно- или электронно-возбужденном состоянии. ЯБ исследовал также каталитическое окисление водорода [6].

3. ГИДРОДИНАМИКА. МАГНИТОГИДРОДИНАМИКА. ТЕПЛОПЕРЕДАЧА. АВТОМОДЕЛЬНОСТЬ

Вопросы протекания химических реакций (в том числе каталитических, а также горения) в реальных условиях естественно подвели ЯБ к гидродинамике, теплопередаче, вопросам турбулентности. Большую роль сыграло и общение с крупным ученым Д. А. Франк-Каменецким, который пришел в Институт химической физики в 1935 г. с обширными интересами в названных областях и теории подобия.

Поразительно глубокими, намного опередившими свое время были ранние работы ЯБ (статьи 4 и 5 в настоящем томе). Трудно представить себе, что их автор — 23-летний молодой человек. В первой из этих работ (статья 4) было установлено экстремальное свойство теплопередачи в покоящейся жидкости, аналогичное известному экстремальному свойству диссипации для течения вязкой жидкости. Но здесь замечателен не только классически простой

результат. В этой работе впервые появилась очень важная физическая величина — «скорость выравнивания температурных неоднородностей», которая для поля температуры играет в точности ту же роль, что и скорость диссипации энергии для поля скорости в вязкой жидкости.

Несколько лет спустя А. Н. Колмогоровым и А. М. Обухова была создана замечательная теория локальной структуры развитых турбулентных течений, ставшая одним из крупнейших достижений классической физики XX в. При этом скорость диссипации энергии оказалась основным определяющим параметром этой теории в инерционном интервале масштабов турбулентности, что и дало знаменитый «закон двух третей» Колмогорова—Обухова. В 1949 г. А. М. Обухов развил соответствующую теорию для полей температур, оказавшуюся исключительно важной практически, поскольку флуктуации температур определяют рассеивание световых лучей в атмосфере. Определяющим параметром в этой теории оказалась именно скорость выравнивания температурных неоднородностей, впервые введенная ЯБ.

Во второй работе (статья 5) ЯБ получил ставшие сейчас классическими автомодельные законы развития восходящих конвективных течений — ламинарных и турбулентных. Эти законы сейчас широко используются геофизиками при исследовании конвекции в атмосфере и океане. В 1953—1954 гг. А. С. Монин и А. М. Обухов, независимо, используя для других условий те же плодотворные идеи, получили законы подобия для сдвиговых течений среды, расслоенной по плотности в поле силы тяжести.

Отметим, что и позже — вплоть до последних лет — ЯБ обращается к этому кругу вопросов: здесь и работа ЯБ, посвященная диффузии при одномерном движении жидкости (статья 6 в настоящем томе), и работы по гидродинамике и тепловым процессам в ударных волнах, которые рассматриваются в следующем разделе, и гидродинамика Вселенной, в следующем томе в разделе, посвященном астрофизике и космологии. Здесь мы остановимся лишь на работах ЯБ, посвященных магнитогидродинамике, а точнее — проблеме генерации магнитного поля при движении проводящей жидкости.

Работой «Магнитное поле в проводящей турбулентной жидкости при двумерном движении» (статья 7 в настоящем томе) начинался цикл исследований ЯБ по магнитной гидродинамике. Читатель увидит, что эта работа невелика по объему, однако в ней получены очень важные результаты. Чтобы правильно оценить ее, следует вспомнить, что к моменту ее опубликования казалось почти очевидным, что турбулентное движение достаточно хорошо проводящей жидкости неустойчиво по отношению к самопроизвольному порождению магнитного поля. Иными словами, сколь угодно малые начальные значения магнитного поля должны с течением времени нарастать. Действительно, магнитное поле заморожено в идеально проводящую жидкость. Хаотическое турбулентное движение такой жидкости поэтому «запутывает» силовые линии магнитного поля и растягивает их, что приводит, казалось бы, к возрастанию поля. ЯБ впервые обнаружил, что такие соображения во всяком случае не являются доказательными.

В частном случае двумерного движения, рассмотренного в работе, начальное поле действительно возрастает, но лишь в конечное число раз, тем больше, чем больше магнитное число Рейнольдса. В дальнейшем это возрастание сменяется экспоненциальным затуханием. Доказательство основано на том, что уравнение векторного потенциала для магнитного поля в двумерном случае имеет характер уравнения диффузии в движущейся среде, которое естественно описывает затухание возмущения. Ошибка приведенного выше

«наивного» рассуждения состоит в том, что при запутывании магнитных силовых линий происходит не только возрастание поля, но и уменьшение его характерного пространственного масштаба, что в двумерном случае приводит к потоку энергии в область малых масштабов поля, где обязательно имеет место связанная с конечностью проводимости диссипация.

Другой, не менее важный результат, полученный в рассматриваемой работе, — это вычисление диамагнитной восприимчивости турбулентной проводящей жидкости. Вмороженность магнитных силовых линий в хаотически движущуюся идеально проводящую жидкость приводит к тому, что среднее значение поля (не средний квадрат поля!) в такой жидкости в стационарном состоянии по истечении достаточного времени равно нулю, так что идеально проводящая турбулентная область «выталкивает» внешнее магнитное поле. При конечной проводимости из-за проскальзывания силовых линий по жидкости это выталкивание не является полным, турбулентная жидкость ведет себя как диамагнетик с конечной, но малой магнитной проницаемостью. В статье произведена оценка этой проницаемости. Результат не носит специфически двумерного характера — в трехмерном случае магнитная проницаемость также неограниченно уменьшается с ростом так называемого магнитного числа Рейнольдса.

Дальнейшее обобщение полученных результатов сделано в совместной работе ЯБ и А. А. Рузмайкина «Магнитное поле в проводящей жидкости, движущейся в двух измерениях» (статья 8 в настоящем томе). Показано, что доказательство утверждения о затухании магнитного поля можно произвести и без предположения, что поле скоростей жидкости зависит только от двух координат. Существенно лишь, чтобы само движение носило двумерный характер, т. е. чтобы везде была равна нулю компонента скорости, нормальная к поверхности. В простейшем случае скорость лежит в плоскости x, y , причем $v_x = v_x(x, y, z, t)$, $v_y = v_y(x, y, z, t)$, и единственное условие состоит в том, что $v_z \equiv 0$.

Весьма любопытно, что экспоненциальный рост поля невозможен в случае движения по плоским поверхностям и по поверхностям вложенных друг в друга шаров. При движении по другим системам поверхностей, например по цилиндрам или эллипсоидам, возможен экспоненциальный рост поля, однако специфический, медленный при малой магнитной вязкости. Таким образом, было введено понятие «медленного динамо» как случая промежуточного между отсутствием генерации поля и быстрой генерацией, не зависящей от магнитной вязкости. Подробнее этот вопрос, так же как и принадлежащая ЯБ конкретная реализация быстрого динамо в трехмерном нестационарном движении, рассматривается в разделе «Математика в работах Я. Б. Зельдовича».

В дальнейшем сотрудники и ученики ЯБ существенно продвинули как общую теорию генерации магнитного поля, так и конкретные ее применения к Солнцу, галактикам и другим астрофизическим объектам.

Наряду с методами теории подобия, ЯБ широко использовал и обогатил важное понятие автомодельности. Свойство автомодельности было обнаружено ЯБ во многих задачах, которыми он занимался, начиная с его гидродинамических работ 1937 г. и первых работ по окислению азота (статьи 25 и 26 в настоящем томе). Отметим его работу совместно с А. С. Компанейцем [7] по автомодельным решениям нелинейных задач теплопроводности. Здесь было впервые обнаружено замечательное свойство сильных тепловых волн, перед фронтом которых теплопроводность равна нулю: конечная скорость их рас-

пространения. Независимо, но несколько позже близкие результаты были получены Г. И. Баренблаттом в другой физической задаче: фильтрации газа и грунтовых вод. Но это были классические автомодельности: показатели степени в автомодельных переменных получались в этих задачах из анализа размерностей и законов сохранения.

В 1956 г. ЯБ столкнулся с другой задачей — задачей о коротком ударе (статья 9 в настоящем томе), в которой автомодельность оказалась совершенно иной. Независимо этой задачей занимался физик из ФРГ К. Вайцзеккер, опубликовавший близкие результаты несколько раньше. Задача (она имеет разнообразные технические и астрофизические приложения) схематически заключалась в следующем: полупространство, заполненное газом, граничит с вакуумом. По границе полупространства совершается удар так, что граница некоторое время углубляется в газ, а затем убирается. Движение затем происходит следующим образом: в глубь газа идет сильная ударная волна, и в то же время газ с противоположной стороны расширяется в вакуум. Оказалось, что движение быстро выходит на автомодельный режим, как и в задаче о сильных тепловых волнах. В задаче также есть законы сохранения: энергии и импульса. Однако показатели степени в автомодельных переменных, прежде всего в законе распространения ударной волны, определить из законов сохранения нельзя, причем по глубокой, неочевидной причине — переход к автомодельному режиму происходит неравномерно по пространству. Показатели степени автомодельных переменных, как оказалось, определяются не из законов сохранения и анализа размерностей, а из условия существования автомодельного решения в целом, вполне аналогично скорости распространения бегущей волны пламени в задаче горения; отмеченная аналогия, как выяснилось впоследствии, носит весьма глубокий характер. Задачи такого рода рассматривались и до ЯБ в работах немецкого физика К. Гудерлея и советских ученых Л. Д. Ландау, К. П. Станюковича (1942—1944 гг.) о сходящейся сильной ударной волне. Однако именно в указанной выше работе ЯБ 1956 г. было подчеркнуто принципиальное отличие этих задач от классических автомодельностей. Такие автомодельности были выделены в особый класс и названы автомодельностями второго рода.

4. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Вопросы фазовых переходов всегда глубоко интересовали ЯБ. Первая выполненная им работа состояла в экспериментальном выяснении природы «памяти» при кристаллизации нитроглицерина [8]. В ходе этой работы обсуждались вопросы о резкости фазового перехода, о возможности существования в жидкости выше температуры плавления микрокристаллов, о кинетике фазовых переходов. Поэтому не случайно через 10 лет было опубликовано фундаментальное теоретическое исследование ЯБ (статья 10 в настоящем томе), сыгравшее огромную роль в развитии физической и химической кинетики. Работа посвящена вычислению скорости образования зародышей — пузырьков пара — в жидкости, находящейся в метастабильном — перегретом или даже растянутом ($p < 0$) — состоянии. ЯБ предположил, что жидкость находится далеко от границы абсолютной неустойчивости, так что термодинамически выгодными являются лишь зародыши достаточно большого — макроскопического — размера, и вычислил вероятность их рождения. Работа породила большую литературу, хотя проблему нельзя считать и в нас-

тоящее время решенной с точностью, удовлетворяющей потребности экспериментаторов. Особые трудности встречаются при попытке вычислить предэкспоненциальный коэффициент.

Значение данного исследования, однако, отнюдь не исчерпывается рассмотренной в нем частной, хотя и важной, задачей. Оказалось, что развитый в ней аппарат почти без изменений можно перенести на большой круг задач кинетики, в которых рассматривается медленный распад неравновесных систем самой различной физической природы. При этом речь может идти не только о кинетике других переходов первого рода (на общность работы в этом отношении указал сам ЯБ), но и о таких, внешне совсем не сходных, явлениях, как, скажем, образование вихревых колец при закритическом движении сверхтекучего гелия, «трехчастичная» рекомбинация электронов в газе и образование потока «убегающих» электронов в плазме. Во всех случаях определяющей является именно медленность процесса, что позволяет применить для его описания уравнение Фоккера—Планка или уравнение диффузии по соответствующей переменной (смысл этих переменных, конечно, различен в разных задачах). Далее, во всех случаях оказывается, как и в основополагающей работе ЯБ, что скорость процесса определяется «узким местом», т. е. сравнительно небольшой областью значения переменной, где процесс идет медленнее всего. Коэффициент диффузии мало меняется на протяжении этой области, и его можно определить вне ее, где он имеет прямой макроскопический смысл. Далее, оказывается несущественным граничное условие на функцию распределения в области вниз по потоку от узкого места, что позволяет получить замкнутое решение даже тогда, когда вид этого условия нельзя установить точно.

В задаче о рождении пузырьков независимой переменной в уравнении диффузии является размер зародыша. Значение же коэффициента диффузии определяется решением гидродинамических уравнений, описывающих рост пузырька в вязкой жидкости.

Отметим для иллюстрации, что в упомянутой выше задаче о рекомбинации диффузия происходит по энергиям электрона, узким местом является область энергий вблизи границы непрерывного спектра, а медленность процесса связана с малостью передачи энергии электрона тяжелой частице при одном столкновении. В задаче же об «убегании» электронов в плазме медленность обеспечивается слабостью электрического поля, диффузия происходит по значениям компоненты импульса вдоль поля, а узкое место определяется, как в кинетике образования новой фазы, перевальной точкой интеграла.

Обращаясь к молекулярной физике, отметим сперва работы ЯБ, близкие вопросу о фазовых переходах. Начнем с теории взаимодействия атома с металлом (статья 11 в настоящем томе). Путем применения квантовомеханической теории возмущений к взаимодействию виртуального дипольного момента атома с электронами проводимости металла получена зависимость силы притяжения атома к поверхности от расстояния. Расчет привел к медленному $\sim l^{-2}$ -закону спада потенциальной энергии с расстоянием. Эта работа была опубликована в 1935 г. и в течение многих лет оставалась, по существу, единственной, посвященной данному вопросу.

Впоследствии, рассматривая вопрос с макроскопической точки зрения, Х. Казимир и Д. Польдер (Нидерланды, 1948 г.) и Е. М. Лифшиц (1954 г.) получили другой, более быстрый, закон спада взаимодействия. Лишь в последнее время Л. П. Питаевский показал, что противоречие не означает

ошибки: ЯБ рассматривает предельный случай большого дебаевского радиуса и в принципе не исключена возможность осуществления этого случая.

Важное значение, в частности для стимулирования соответствующих экспериментальных исследований, имела совместная работа ЯБ и Л. Д. Ландау «О соотношении между жидким и газообразным состоянием у металлов» (статья 13 в настоящем томе), в которой авторы обсуждают вид кривой фазового равновесия между диэлектрической и проводящей фазой жидких металлов. Поскольку переход между металлической и диэлектрической фазами при абсолютном нуле температур может происходить лишь как переход первого рода, на плоскости P, T должна иметься линия переходов первого рода металл—диэлектрик, оканчивающаяся критической точкой. При этом имеют место две принципиально различные возможности. Или упомянутая критическая точка совпадает с критической точкой перехода жидкость—пар (в этом случае совпадает и вся кривая перехода), или кривые перехода жидкость—пар и металл—диэлектрик разветвляются в некоторой тройной точке и каждый переход имеет свою критическую точку. Экспериментальная ситуация ввиду трудностей, связанных с необходимостью работать при высоких температурах и давлениях, долгое время оставалась неясной. Лишь в последнее время выяснилось, что реально, по-видимому, осуществляются обе возможности: первая в цезии, вторая — в ртути.

В работе 1938 г. (статья 12 в настоящем томе) «Доказательство единственности решения уравнений закона действующих масс» автор с помощью элегантного математического исследования показал, что уравнения термодинамического равновесия в смеси химически реагирующих идеальных газов (или в идеальных растворах) всегда имеют решение, причем единственное. Значение этого результата возросло в последние годы, когда большое внимание привлекают системы с несколькими устойчивыми состояниями или незатухающими колебаниями и возникла новая область — синергетика, исследующая такие ситуации. Благодаря работе ЯБ мы уверены, что нетривиальность синергетических систем обязана либо неидеальности системы (в смысле взаимодействия молекул и фазовых переходов), либо тому, что система является открытой. Уравнения для стационарного состояния идеальной системы с химическими реакциями, притоком реагирующих веществ и оттоком продуктов реакции, на первый взгляд, похожи на уравнение равновесия. Поэтому особенно интересно установление очень общего свойства уравнений равновесия, отличающих их от уравнений для открытой системы в стационарном состоянии.

Ряд работ ЯБ посвящен свойствам состояний, близких к критической точке превращения жидкость—пар, периодической кристаллизации, предельным законам химической кинетики бимолекулярных и цепных реакций. Не будем, однако, здесь подменять библиографию работ ЯБ по тематике настоящего тома, которая помещена в конце книги.

Отметим несколько работ ЯБ по разным вопросам молекулярной физики и квантовой механики, не вошедших в данный том. Здесь и своеобразное распределение молекул по колебательным состояниям в ситуации, когда общее число колебательных квантов не соответствует температуре поступательного движения [9], и влияние магнитного момента ядра на коэффициент диффузии [10] и на поглощение света запрещенными линиями [11].

Рассмотрение взаимодействия электронов с хаотическим полем излучения по существу близко к вопросам молекулярной физики. Однако в связи

с их значением для космологии они помещены в следующем томе (см. также обзор ЯБ [12]).

Большой интерес представляет также рассмотрение квантовых систем в периодическом поле и введение понятия квазиэнергии; краткая статья помещена в следующем томе, здесь ограничимся ссылкой на обзор [13].

Вклад ЯБ в теорию нестабильных состояний систематизирован в монографии «Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике» [14], одна из работ войдет в книгу «Частицы, ядра, Вселенная».

5. ТЕОРИЯ УДАРНЫХ ВОЛН ³

Работа ЯБ в области ударных волн имела выдающееся практическое и теоретическое значение. Всемирную известность получили написанные им монографии. Издание в 1946 г. небольшой по объему книги «Теория ударных волн и введение в газодинамику» [15] явилось событием в литературе по механике. Дело в том, что газовая динамика обычно излагалась как наука математическая и предназначенная для механиков и математиков. В книге ЯБ впервые тот же в общем материал был изложен физиком, со свойственным ЯБ глубоким проникновением в физическую сущность явления, своим, оригинальным, видением физического мира, простотой, доступностью. Поражают своей пронизательностью отдельные замечания, находки, ассоциации, позволяющие увидеть явление с необычной стороны, понять что-то такое, на что раньше не обращалось внимания.

По книге «Теория ударных волн и введение в газодинамику» учились поколения физиков, приобщающихся к газовой динамике и использующих ее для решения и физических, и прикладных задач.

В 1963 г. вышла объемистая монография ЯБ и Ю. П. Райзера «Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений». Второе, дополненное, издание монографии вышло в 1966 г. [16]. Одновременно в 1966 г. вышел перевод второго издания в США [17]. В этой книге, помимо работ авторов по ударным волнам, взрывам, высоким температурам и другим смежным вопросам, был обобщен и систематизирован весь опыт использования физических представлений в газовой динамике. Книга стала настольной для всех, кто работает в области высоких температур, плазмы, взрывов, быстрых течений. По свидетельству американской информационной организации, которая занимается систематическим анализом цитируемости различных работ в научной литературе и издает Citation Index, указанная книга на протяжении многих лет является одной из наиболее часто цитируемых.

Отметим несколько конкретных работ ЯБ по теории ударных волн. В работе 1946 г. (статья 15 в настоящем томе) впервые рассмотрен вопрос о структуре фронта ударной волны в газе с замедленным возбуждением некоторых степеней свободы. Ранее А. Эйнштейн [18] и др. исследовали влияние медленно релаксирующих процессов (диссоциации и возбуждения внутренних степеней свободы) на распространение звука. В работе ЯБ эти идеи переносятся на нелинейный процесс распространения ударной волны. В зависимости от амплитуды волны возможен различный режим сжатия — плавный или со скачком давления.

Спустя несколько лет процесс, проанализированный в цитированной статье ЯБ, был положен в основу самого мощного метода экспериментально-

³ В написании данного раздела принимал участие профессор Ю. П. Райзер.

го исследования физико-химической кинетики в газах при высоких температурах — с помощью ударных труб. На протяжении двух десятилетий практически все измерения вероятностей возбуждения молекулярных колебаний, диссоциации молекул, т. е. всего того, что требовалось для расчетов движения космических аппаратов через атмосферу, делались на ударных трубах путем регистрации текущих параметров в релаксационном слое. Заметим, что и в экспериментальном исследовании воспламенения в ударной трубе первой была работа ЯБ с Я. Т. Гершаником и А. И. Розловским [19].

Еще со времени работ классиков газовой динамики известны только ударные волны сжатия, а разрежение происходит без скачков. Волны разрежения являются непрерывными в пространстве. Это регламентируется теоремой Цемплена и связано с тем, что в скачке разрежения уменьшалась бы энтропия, что невозможно. Но так происходит лишь при условии, что адиабата на диаграмме давление—объем обращена выпуклостью вниз. Этот факт также был известен. Термодинамические свойства практически всех веществ удовлетворяют данному условию.

В 1946 г. ЯБ указал (статья 14 в настоящем томе) на возможный случай, где реализуется обратная ситуация. Так происходит вблизи критической точки, где стираются различия между паром и жидкостью. В веществе при условиях, близких к критическим, разрежение должно распространяться в виде скачка, а сжатие — в виде непрерывного процесса. Спустя много лет, в конце семидесятых годов, это предсказание ЯБ было подтверждено экспериментально в Новосибирске группой академика С. С. Кутателадзе. В настоящее время известны только два случая, когда реализуются скачки разрежения: в твердых телах в области полиморфных превращений (это наблюдалось давно) и вблизи критической точки, как предсказал ЯБ.

В конце 1950-х годов ЯБ была дана качественная картина строения ударной волны с учетом лучистого теплообмена [20]. Перед скачком уплотнения имеется слой, прогретый излучением, выходящим из сжатого газа. За скачком находится пик температуры. Развитая одновременно количественная теория этих эффектов позволила детально объяснить наблюдаемые на опыте закономерности свечения фронта сильных ударных волн и излучения ранней стадии огненного шара сильного взрыва [21]. Эти и некоторые другие работы по ударным волнам были изложены в первой обобщающей работе ЯБ и Ю. П. Райзера по физике сильных ударных волн [22].

В 1963 г. было на опыте обнаружено замечательное явление пробоя газа под действием лазерного излучения, которое положило начало обширному направлению в физике плазмы и взаимодействию лазерного излучения с веществом. Вскоре ЯБ и Ю. П. Райзером была развита лавинная теория лазерного пробоя [23]. Почти ни одна из огромного множества статей, посвященных оптическому пробоям, не обходится без ссылки на эту работу.

ЯБ — физик-теоретик. Однако характерной особенностью его научного стиля является первоочередной интерес к тем проблемам теоретической физики, которые допускают немедленную экспериментальную проверку тем или иным способом, интерес к методике и возможностям реальных физических экспериментов. Поэтому читателя не должно удивлять наличие в списке трудов ряда экспериментальных работ. Наиболее интересен в методическом отношении новый способ исследования веществ при высоких давлениях по отражению и преломлению света на поверхности распространяющейся в прозрачном веществе ударной волны [24—26]. Исследование зависимости коэффициента отражения и поляризации отраженного света от угла падения

позволяет в принципе определить комплексный коэффициент преломления среды вплоть до давлений в сотни тысяч атмосфер. Оказалось, в частности, что вода остается прозрачной вплоть до давления 144 тыс. атм, причем обнаружилось заметные отклонения от формулы Лоренц—Лоренца.

6. ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ДЕТОНАЦИИ

Работы ЯБ по горению и детонации положили начало новому этапу в развитии этой науки, в которой логично и последовательно объединились достижения, идеи и методы газодинамики, газокINETической теории, эффектов молекулярного переноса и реальной кинетики химических реакций при высоких температурах. Оформилась получившая прочное мировое признание советская школа специалистов по горению, одним из признанных ее основателей является ЯБ*. Не случайно эта школа возникла в конце 1930-х годов в Институте химической физики. Именно здесь академик Н. Н. Семенов разработал цепную теорию химических реакций и теорию теплового взрыва.

Теорию горения нельзя было бы создать без ясного понимания кинетики химических реакций, без той творческой атмосферы, традиции которой, заложенные А. Ф. Иоффе, продолжил и умножил Н. Н. Семенов. В этих условиях ЯБ внес ясность в глубокое понимание процессов теплопередачи и гидродинамики и разработал математические методы, адекватные задачам теории горения (об этих методах см. ниже, раздел 7).

Исследования ЯБ по горению и детонации разноплановы и многообразны; они включают химическую термодинамику горения, распространение фронтов экзотермического химического превращения, теорию дефлаграции и детонации, термодиффузионные и химико-кинетические процессы при горении и при высоких температурах вообще, газодинамику течений при распространении неоднородных фронтов пламени и при детонации.

В поле внимания ЯБ находились: горение газов и твердых ракетных топлив, конденсированных жидких взрывчатых веществ и порохов, горение заранее перемешанных горючих смесей и диффузионное горение. По каждому из направлений исследований им были получены фундаментальные результаты, послужившие отправным пунктом для многочисленных теоретических и экспериментальных изысканий в Советском Союзе и во всем мире.

Поле деятельности современной науки о горении значительно шире, чем было несколько десятилетий тому назад. Наряду с традиционным применением горения в энергетических установках — для получения механической работы, тепла, электроэнергии, для обеспечения движения транспортных систем и т. п. — развились, например, такие области приложений, как получение новых веществ при помощи горения, как источник информации о химической кинетике при высоких температурах и давлениях, как получение высокотемпературной лазерно-активной среды.

В настоящий сборник трудов ЯБ включены главным образом первые работы, в которых сформулированы основные идеи и представления, затем математически обрабатывавшиеся и всесторонне проверявшиеся как в последующих работах ЯБ, так и в работах его многочисленных учеников. Более того, вся современная мировая наука о горении в настоящее время развивается путями, намеченными в работах ЯБ.

* Прекрасно характеризуют становление этого этапа сборники работ 1920—1950-х годов [27—30].

Показательна в этом отношении монография «Теория горения и детонации газов», вышедшая в 1944 г. (приведенная в данном томе, 16). В ней в лаконичной форме изложены основные представления о пламени и детонационной волне в газах, их характерных свойствах и возможностях, о взаимодействии в них газодинамических, молекулярных и кинетических процессов⁴; дано объяснение не получившим ранее правильного истолкования явлениям пределов распространения, термодиффузионной неустойчивости пламени, своеобразному влиянию малых химических добавок. Стиль изложения привлекает глубокой аргументацией: теоретические рассуждения подкреплены многочисленными экспериментальными исследованиями как в Советском Союзе, так и за рубежом, многие из них были сделаны в лаборатории горения Института химической физики АН СССР, которой ЯБ руководил до 1947 г. Тесное взаимодействие теоретиков и экспериментаторов обеспечило чрезвычайно быстрый прогресс в науке о горении в это время. Среди тех, с кем сотрудничал и вел все обсуждения ЯБ, были Н. Н. Семенов, Ю. Б. Харитон, А. Ф. Беляев, Д. А. Франк-Каменецкий, К. И. Щелкин, О. И. Лейпунский, С. М. Когарко, П. Я. Садовников, Г. А. Барский, В. В. Воеводский и другие известные представители советской школы горения.

Несмотря на разнообразие выполняемых исследований они имели единую идейную и методологическую платформу: в их основу были положены факт сильной зависимости скорости химических реакций от температуры и связанные с этим различные явления порогового характера; для получения основных закономерностей горения применялись асимптотические методы, дополняемые явной физической интерпретацией.

ЯБ показал, что осуществление экзотермических химических реакций в потоке в силу сильной зависимости их скорости от температуры приводит к разрывным, скачкообразным переходам от одного режима протекания реакции к другому, несмотря на то что сама скорость химической реакции плавно, непрерывно зависит от температуры, давления, состава реагирующего газа и других параметров. Причина — в нелинейности основных уравнений теории горения, имеющих, как правило, несколько решений, часть из которых устойчивы, а часть — нет. Для экзотермической реакции в струе с интенсивным перемешиванием (реактор идеального перемешивания) существуют устойчивые низкотемпературный и высокотемпературный режимы, переходы между которыми отвечают воспламенению и погасанию (экспериментально они фиксируются, например, по внезапному изменению свечения), и неустойчивый промежуточный режим.

Важной особенностью явлений при горении является их гистерезисный характер: например, погасить высокотемпературную химическую реакцию оказывается возможным, только обеспечив такие условия, при которых холодная система находится далеко от предела воспламенения. Реализация того или иного режима горения зависит от истории процесса: была ли сначала высокая или низкая температура газа.

В настоящем томе помещены работа ЯБ (статья 17) и статья совместная с Ю. А. Зысиным (17а), относящиеся к изучению реактора полного смешения. В части, где рассматривается воспламенение, результаты ЯБ по существу воспроизводят теорию теплового взрыва академика Н. Н. Семенова

⁴ Детальное и строгое рассмотрение важнейших вопросов в основном дано в последующих статьях второй части данной книги и в ряде монографий и статей (см. библиографию в конце данного тома). Однако это не умаляет значения помещаемой здесь монографии, в которой наиболее ярко и кратко изложено главное.

(1928 г.), относящуюся к однократному протеканию реакции данной порции вещества, помещенной в замкнутый сосуд. Любопытно, однако, что при учете выгорания переход от медленной реакции к взрыву в замкнутом сосуде, строго говоря, не является разрывным. В реакторе идеального перемешивания при переходе к пределу бесконечного времени получается абсолютно резкий разрыв. Теория потухания в реакторе не имеет предшественников; для энергетики этот предельный случай не менее интересен, чем тепловой взрыв.

Во второй работе (статья 17а), при учете теплоотдачи в стенки сосуда, открыт устойчивый режим реакции, который не может быть получен непрерывным изменением внешних условий. Эти особенности уравнений теории горения и изученные ЯБ основные закономерности протекания экзотермической реакции в струе в последнее время широко используются, например, в современной теории химических реакторов.

Однако наиболее важными и сложными являются процессы, в которых химическая реакция горения протекает в пространстве и времени. Отметим краткую работу ЯБ по теории зажигания газа накалиной поверхностью (статья 18 в настоящем томе). Эту работу можно рассматривать как обобщение теории теплового взрыва Д. А. Франк-Каменецкого. Однако в условиях, когда часть поверхности имеет высокую температуру, ЯБ удалось сформулировать общий принцип зажигания, применимый в самых различных геометрических и газодинамических условиях.

И все же наиболее типичным общим случаем реакции является существование фронтов химического превращения, способных распространяться, не затухая, по горячей смеси с постоянной скоростью: с дозвуковой скоростью — ламинарное пламя (или фронт дефлаграции), со сверхзвуковой скоростью — детонационная волна. (Подробнее об этой статье см. ниже.)

Сильная зависимость скорости химической реакции от температуры позволила ЯБ в его работе с Д. А. Франк-Каменецким (статья 19 в настоящем томе) найти структуру ламинарного пламени: выделить в пламени узкую зону химического превращения, примыкающую к области максимальной температуры горения, и более широкую зону прогрева, в которой химической реакцией можно пренебречь. В каждой из этих зон возможны упрощения основных уравнений теории, что позволяет их проинтегрировать, т. е. найти распределение температуры и концентрации; результат интегрирования приводит к простой аналитической формуле для скорости распространения пламени, известной в мировой литературе как формула Зельдовича—Франк-Каменецкого (ZFK-модель теплового распространения пламени).

Формула Зельдовича—Франк-Каменецкого связала скорость распространения пламени с реальной химической кинетикой аррениусовского типа и возвела, таким образом, эксперименты с пламенами в ранг кинетических, позволяющих получать важную информацию (энергию активации, порядок реакции, зависимость от давления и др.) о протекании химических реакций при высоких температурах и давлениях, в широком диапазоне изменения составов горючей смеси. При горении энергетических топлив более половины энергии дает реакция $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$. По инициативе Н. Н. Семенова было проведено детальное кинетическое исследование именно этой реакции при высокой температуре методом измерения скорости пламени [31, 32]. В отсутствие примесей водорода, паров воды или других водородсодержащих соединений пламя распространяется весьма медленно. Скорость реакции CO и O_2 оказалась пропорциональной концентрации водорода, играющего роль необходимого катализатора. Следует упомянуть также опыты

по влиянию на скорость пламени в околопредельных смесях различных флегматизаторов, лежащие в основе современных методов обеспечения техники безопасности при работе с горючими смесями. Благодаря работам ЯБ теория горения стала, таким образом, частью химической физики.

Разработанная вначале для простых, одностадийных, схем химического превращения и для случая подобия между распределениями температуры и концентрации, теория нормального распространения пламени была обобщена ЯБ и его последователями на сложные химические превращения с неразветвленными и разветвленными цепными реакциями, с последовательными и параллельными стадиями и несколькими разделенными зонами реагирования, с большой концентрацией промежуточных активных центров.

В основе аналитических решений со сложными механизмами химического превращения в пламени осталось фундаментальное предположение об узости зон химических реакций по сравнению с зонами прогрева и диффузии; это предположение справедливо при больших энергиях активации реакции, что соответствует реальным ситуациям. Принимая во внимание важность этой теоретической посылки, на 9-м Международном коллоквиуме по динамике взрыва и реагирующих систем (Франция, 1983 г.) специалистами из разных стран, работающими в области горения, было решено ввести в практику безразмерное число Зельдовича $Ze = E(T_v - T_0)/RT_v^2$ (E — энергия активации; T_v и T_0 — максимальная температура в зоне реакции и начальная температура соответственно; R — универсальная газовая постоянная). В асимптотическом методе, разработанном ЯБ, число Ze — существенно большая величина.

В 1980 г. ЯБ вместе с Г. И. Баренблаттом, В. Б. Либровичем и Г. М. Махвиладзе опубликовал фундаментальную монографию «Математическая теория горения и взрыва» [33].

Идеи и методы теории горения нашли широкое применение в различных областях физики, механики, биологии. Упомянем такие явления, как распространение импульса по нервному волокну, образование шейки — характерного волнообразного утоньшения — при вытяжке полимеров, распространение лазерного пробоя и разряда, зоны ионизации газа излучением сверхвысокой частоты, структура и распространение трещин в упругих материалах.

Обратимся к теории детонации. Уже в начале века было известно правило вычисления скорости детонационной волны и других параметров с помощью одних только термодинамических данных и законов сохранения. Кабалось, что химическая кинетика превращения исходного взрывчатого вещества или взрывчатой смеси в конечные продукты реакции не играет никакой роли, что достаточно рассматривать только начальное и конечное состояния.

Несмотря на хорошее согласие правила с опытом в обосновании его оставалась неясность. Законы сохранения и термодинамики допускали решение с повышенной скоростью детонации и повышенным давлением (по сравнению с вычисленным по «правилу» Чепмена—Жуге), но такое решение оказалось несовместимым с условием расширения продуктов взрыва после детонации. Так обосновывалась одна половина правила: давление не может быть выше, чем по Чепмену—Жуге. Однако никакие механические и термодинамические соображения не запрещали детонацию с повышенной скоростью, но пониженным давлением.

Необходимо было — и это впервые сделал ЯБ — рассмотреть кинетику химической реакции. Ранее соображения о кинетике высказывались в свя-

зи с вопросом о детонационной способности взрывчатых веществ. Ю. Б. Харитон в 1939 г. сформулировал общий принцип: в детонационной волне вещество реагирует, но одновременно и разлетается под действием высокого давления. Способность заряда детонировать зависит от соотношения этих двух процессов. В работе ЯБ, опубликованной в мае 1940 г. (статья 27 в настоящем томе), рассматривается идеализированный процесс, без каких-либо потерь. Уравнения сохранения имеют место, однако оказывается, что не все состояния, удовлетворяющие законам сохранения, осуществляются в ходе реакции. ЯБ удалось логически безупречно обосновать правило Чепмена—Жуге. Вопрос был назревшим. По-видимому, независимо к аналогичному результату в 1942 г. пришел В. Дёринг в Германии, а в 1943 г. И. фон Нейман в США. Следует отметить также, что в 1940 г. теорией детонации занимался советский ученый А. А. Гриб, ученик академика С. А. Христиановича. В связи с условиями военного времени он опубликовал свои результаты (с менее полным анализом химической реакции, но более подробной картиной гидродинамики разлета продуктов взрыва) только в 1944 г.

Исследования ЯБ по детонационным волнам получили мировую известность. В зарубежной литературе общепринят термин «ZND-теория» по имени Зельдовича, фон Неймана и Дёринга.

Важнейшим новым выводом теории оказался тот факт, что перед зоной продуктов реакции, состояние которых определяется правилом Чепмена—Жуге, находится сжатое ударной волной исходное взрывчатое вещество. В этом сжатом веществе давление примерно вдвое превышает окончательное давление. Очевидно значение существования зоны такого повышенного давления не только для теории, но и для техники безопасности. Экспериментальным доказательствам существования такой зоны посвящено множество работ. Пожалуй, наиболее убедительной и практически актуальной остается работа, выполненная ЯБ в соавторстве с С. М. Когарко, подтвердившая концепцию зоны повышенного давления (статья 28 в настоящем томе). Конкретные представления об условиях протекания химической реакции существенно изменились (см. комментарий к статье 28). Однако основные выводы ЯБ — принцип отбора скорости и существование зоны повышенного давления — остаются в силе и сегодня.

Интересные исследования были выполнены ЯБ по пределам распространения дефлаграционных и детонационных волн в каналах и по концентрационным пределам горения в газах (статья 20 в настоящем томе). Сильная чувствительность скорости химической реакции к изменению температуры в волне, вызванному теплоотдачей в стенки трубы, вызывает лавинообразный процесс: теплоотдача уменьшает скорость реакции и соответственно скорость распространения волны, а это, в свою очередь, способствует еще большей теплоотдаче. На пределе скорость распространения волны оказывается лишь в полтора-два раза меньше адиабатической. Моделирование этого явления для различных горючих смесей и каналов различных размеров определяется критерием Пекле, построенным по адиабатической скорости распространения. Критерий был введен в практику работами ЯБ; современный расчет различных огнепреградительных устройств базируется на разработанных им представлениях.

Концентрационные пределы распространения пламени в больших сосудах, когда потери тепла за счет теплопроводности малы, объяснены ЯБ с позиций потерь тепла излучением. Скорость пламени на концентрационных пределах также оказалась существенно отличной от нуля.

Горение чрезвычайно богато разнообразными неустойчивостями. Искривление фронта пламени вызывает перераспределение в нем тепловых и диффузионных потоков: выпуклые по отношению к горючей смеси участки пламени оказываются в ином температурно-концентрационном режиме по сравнению с вогнутыми и поэтому распространяются по горючей смеси с иной скоростью. В работе ЯБ совместно с Н. П. Дроздовым (статья 21 в настоящем томе) показано, что в горючих смесях, в которых коэффициент диффузии недостающего реагента превышает коэффициент температуропроводности, плоский фронт пламени перестает существовать: он распадается на отдельные очажки, обогащенные легко диффундирующим компонентом и имеющие повышенную температуру; эти очажки способны самостоятельно перемещаться по горючей смеси со скоростью, превышающей скорость плоского пламени. Термодиффузионные явления являются причиной образования пламени сложной структуры (ячеистых, полиэдральных, пульсирующих и т. п.), которые в настоящее время привлекают внимание многочисленных исследователей. (Об этом и, в частности, о дальнейших работах ЯБ см. в комментарии к упомянутой выше статье 21.)

Тепловое расширение газа в искривленном фронте пламени приводит к образованию в продуктах сгорания газодинамической завихренности и является причиной неустойчивости пламени, открытой Л. Д. Ландау, а также Г. Даррьё (Франция) в 1944 г. Оказалось, однако, что эта неустойчивость очень неохотно проявляется на опыте! Первое объяснение подобного феномена — на примере сферического пламени — дали А. Г. Истратов и В. Б. Либрович. ЯБ с соавторами [34] предложил метод расчета быстрого горения в трубе, содержащей вытянутый фронт пламени (стабилизированное горение в потоке), а также самопроизвольного распространения пламени по трубе. Развитие поверхности искривленного фронта пламени во времени, а также наличие касательной составляющей скорости потока вдоль пламени делает фронт пламени более устойчивым по отношению к гидродинамическим возмущениям и объясняет наблюдающееся отклонение экспериментальных фактов от выводов теории гидродинамической неустойчивости, предложенной Л. Д. Ландау.

При диффузионном горении неперемешанных газов интенсивность горения лимитируется подводом в зону реакции горючего и окислителя. Основной задачей теории диффузионного горения является определение положения зоны реакции и притока в нее горючего и окислителя при заданном поле течения газа. Вслед за В. А. Швабом ЯБ рассматривает (статья 22 в настоящем томе) уравнение диффузии для соответствующим образом подобранной линейной комбинации концентраций горючего и окислителя, при которой из уравнения исключается скорость химической реакции, так что его можно решать во всей интересующей области. Положение зоны реакции и интенсивность горения определяются на основании решения из простых алгебраических соотношений. Этот удобный метод, повсеместно вошедший в практику расчета диффузионных пламен, получил название метода Шваба—Зельдовича.

Однако в упомянутой работе ЯБ идет дальше и рассматривает химическую кинетику. Им определен предел интенсификации диффузионного горения, связанный с конечной скоростью химической реакции и охлаждением зоны реакции при чрезмерном увеличении подвода в нее горючего и окислителя. Если температура в зоне реакции уменьшается по сравнению с максимально возможной примерно на характеристический температурный интервал (построенный по энергии активации реакции), диффузионное пламя гас-

нет. Максимальная интенсивность диффузионного горения, как показал ЯБ, соответствует интенсивности горения в ламинарном пламени предварительно приготовленной стехиометрической горючей смеси.

При самом активном участии ЯБ больших достижений добилась советская наука в теории горения и практике использования твердых ракетных топлив (порохов). В данный том вошла основополагающая работа ЯБ (статья 24 в настоящем томе).

Как и в теории детонации, специалисты по внутренней баллистике разрабатывали термодинамическую и гидродинамическую теории. Представления о механизме горения в 1930-е годы были весьма примитивны.

Между тем в 1938 г. в Институте химической физики АН СССР А. Ф. Беляев показал, что горение жидких взрывчатых веществ происходит в газовой фазе после их испарения. По аналогии с этим ЯБ предложил теорию горения твердого пороха (статья 24), согласно которой порох прогревается в твердой фазе и затем разлагается, превращаясь в газ; только в газовой фазе, на некотором расстоянии от поверхности, происходит выделение основной части химической энергии. При этом ЯБ обратил внимание на своеобразные эффекты нестационарного горения пороха.

Прогретый слой в конденсированном веществе пороха играет роль инерционного аккумулятора тепла: запасенное в нем при медленном (в условиях низкого давления) горении тепло при повышении давления идет на дополнительный нагрев продуктов горения и повышает скорость горения по сравнению со стационарной скоростью. Напротив, при уменьшении давления часть тепла из зоны реакции идет на создание более широкого прогретого слоя; зона реакции охлаждается и может произойти прекращение горения. ЯБ создал теорию скорости горения пороха при малых изменениях давления и определил условия, при которых в пороховой камере сгорания возникают нежелательные высокочастотные колебания. Открытый в Институте химической физики АН СССР О. И. Лейпунским эффект увеличения скорости горения пороха при обдуве его поверхности потоком газа (эффект раздувания или эрозии) в работе ЯБ [35] (выполнена в 1943 г., опубликована в 1971 г.) получил ясное газодинамическое истолкование. Чрезвычайно важным для внутренней баллистики пороховых ракет является возможность гасить порох быстрым уменьшением давления; теория погасания пороха при резком скачкообразном уменьшении давления и при плавном, но достаточно глубоком его изменении разработана ЯБ в 1940-х годах; она нашла широкое применение в современных технических устройствах, использующих порох в качестве рабочего тела.

Особое место среди кинетических исследований при горении занимают работы по окислению азота. Начатые в Институте химической физики АН СССР в середине 1930-х годов по инициативе Н. Н. Семенова, работы по выяснению возможностей фиксации атмосферного азота с целью производства минеральных удобрений нашли в настоящее время свое применение при разработке мер охраны окружающей среды от токсичных составляющих продуктов горения, к которым относится окись азота. В декабре 1939 г. ЯБ защитил докторскую диссертацию на тему «Окисление азота при горении и взрывах». Именно эти работы, в которых активное участие принимали Д. А. Франк-Каменецкий, П. Я. Садовников, А. А. Рудой, А. А. Ковальский и др., привели ЯБ к задачам горения и детонации.

Публикация работ по окислению азота задержалась (статья 26 в настоящем томе и монография «Окисление азота при горении», написанная

совместно с П. Я. Садовниковым и Д. А. Франк-Каменецким). В них ЯБ подробно исследовал кинетику окисления азота, доказав, что окисление осуществляется через цепную неразветвленную реакцию с равновесной концентрацией активных центров, вычислил образование окиси азота в закрытом сосуде и при внезапной «закалке» реагирующего газа в условиях его быстрого расширения. Кинетическая схема окисления азота, доказанная ЯБ, является центральной в мировой практике расчетов загрязнения окружающей среды продуктами горения от двигателей внутреннего сгорания, угольных ТЭЦ, химических производств и заслуженно носит имя Зельдовича.

Ограниченный объем вводной статьи не позволяет уделить больше внимания работам ЯБ по физикохимии горения и детонации⁵. По словам самого ЯБ, наука о горении и детонации дорога ему потому, что дала в начале его жизненного и творческого пути широкий простор деятельности как физики-теоретика и смелому экспериментатору. Решались большие задачи фундаментального характера, сочетающиеся с важными техническими приложениями. Тот весомый вклад, который внес в эту науку ЯБ, является гордостью и украшением советской школы горения. Работы ЯБ по теории горения и детонации отмечены Государственной премией СССР 1943 года.

Наука о горении и детонации активно развивалась после войны. В этом развитии большую роль сыграли работы ученых Института химической физики АН СССР, особенно А. Г. Мержанова и его сотрудников в области горения, в том числе конденсированных систем, работы члена-корреспондента АН СССР К. И. Щелкина, Я. К. Трошина, А. Н. Дремина, Б. В. Новожилова и Г. Б. Манелиса, а также ученых Сибирского отделения АН СССР — члена-корреспондента АН СССР Р. И. Солоухина и его сотрудников в области детонации, работы ученых Института проблем механики АН СССР — В. Б. Либровича и его сотрудников. Появились новые концепции, особенно в вопросах устойчивости решений, найденных ранее. Подчеркнем, однако, что работы ЯБ при этом были не опровергнуты, а развиты, служили отправной точкой дальнейшего развития науки о горении. В 1984 г. Международный институт по горению присудил ЯБ золотую медаль имени Б. Льюиса за блестящие заслуги в исследовании процессов горения.

7. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ

Явления воспламенения и угасания пламени представляют собой типичные примеры скачкообразного изменения решения при плавном изменении параметров. Естественно, что они играли существенную роль при формировании одного из разделов современной математики — теории катастроф. В работах ЯБ четко показано, что разрывными являются стационарные, не зависящие от времени решения, которые получаются асимптотически из нестационарных решений при устремлении времени в бесконечность. Показано далее, что переход в решение другого типа обусловлен тем, что перестает существовать решение предыдущего типа. Интерес, который вызвал этот круг вопросов среди математиков, иллюстрируется известной программной статьей И. М. Гельфанда [36].

Еще больший интерес среди математиков вызвали вопросы распространения состояний. Как известно, в 1937 г. появились фундаментальная работа А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского и Н. С. Пискунова (КПП).

⁵ Некоторым дополнением является следующий раздел, рассматривающий математические аспекты этой группы работ.

и независимо от нее — работа Р. А. Фишера (США) о распространении биологически преимущественного вида. В 1938 г. была опубликована упомянутая уже работа ЯБ и Д. А. Франк-Каменецкого (ЗФК) о распространении пламени (статья 19 в настоящем томе).

В обоих случаях речь шла о решениях, описывающих распространение с постоянной скоростью. Сама скорость при этом должна определяться как собственное значение параметра, при котором уравнение имеет решение. Такая постановка задачи была непривычной для математиков. О том интересе, который она вызвала, наряду со статьёй И. М. Гельфанда, свидетельствуют, например, обзоры американских ученых Д. Аронсона и Х. Вейнбергера (1975 и 1978 гг. [37, 38]) и многие другие.

Характерно различие результатов КПП и ЗФК. В задаче КПП скорость имеет непрерывный спектр, ограниченный снизу условием положительности решения. Между тем метод ЗФК дает в типичном случае одно определенное значение скорости распространения. Различие полностью объясняется тем, что, в отличие от биологической задачи КПП, в типичном случае скоростью химической реакции при начальной температуре и в ее окрестности можно полностью пренебречь. Практически дело свелось к построению решения типа бегущей волны системы сопряженных уравнений теплопроводности и диффузии (горючего газа или продуктов сгорания). Было строго доказано, что решение поставленной задачи существует и единственно, с точностью до сдвига в направлении распространения.

Эти работы имели счастливую судьбу, они получили продолжение и развитие в работах многих ученых всего мира. Достаточно сказать, что первое обобщение работ ЯБ по распространению пламени на многокомпонентные смеси было сделано знаменитым американским механиком Т. Карманом. Впоследствии вопросам математической теории горения были посвящены многие сотни работ, в которых рассматривались как теоретические вопросы распространения пламени вплоть до существования и единственности, так и чисто практические вопросы, вплоть до расчета скорости распространения пламен в конкретных газовых смесях. Обзор этих работ, правда далеко не полный, можно найти в монографии [33].

Отметим также работу ЯБ, выполненную вместе с Г. И. Баренблаттом в 1957 г. [39] и оказавшуюся ключевой не только для задач устойчивости и распространения пламени, применительно к которым она была выполнена, но и для гораздо более широкого круга явлений. Это задача устойчивости инвариантных решений задач математической физики. Вопрос в работе был поставлен так: что такое устойчивость пламени? Возмутим распределение температур и концентраций в пламени. Какое пламя мы назовем устойчивым? Вспомним, что само решение задачи о пламени как бегущей волне было определено с точностью до сдвига. В рассматриваемой работе было замечено, что и определение устойчивости пламени должно быть инвариантным по отношению к сдвигу: не следует считать неустойчивостью ситуацию, когда возмущенное распределение температуры и концентрации будет со временем стремиться не к исходному, а к сдвинутому. Свойством устойчивости в этом смысле газовые пламена, как оказалось, обладают в достаточно широких предположениях. Можно говорить также о нулевой (не зависящей от времени) моде возмущения, которая найдена сейчас во многих задачах теоретической физики.

Наконец, сравнительно недавно ЯБ в соавторстве с А. П. Алдушиным и С. И. Худяевым (статья 23 в настоящем томе) завершил теорию распростра-

нения пламени, рассматривая самый общий случай смеси, в которой химическая реакция идет с конечной скоростью также и при начальной температуре. В этой работе необычайно четко прослежена основная идея: распространение пламени представляет собой промежуточную асимптотику общей задачи о протекании химической реакции в пространстве и времени. Одновременно полностью выяснено соотношение между двумя типами решения (КПП и ЗФК).

Обратимся к работе ЯБ по поджиганию горючей газовой смеси накалиенной стенкой (статья 18 в настоящем томе). К моменту написания этой работы Н. Н. Семеновым и Д. А. Франк-Каменецким уже были выполнены работы по воспламенению газа в замкнутых сосудах, основанные на различных предположениях. В работе Н. Н. Семенова газ предполагается идеально перемешанным и температура газа в сосуде постоянной. Д. А. Франк-Каменецкий считал газ неподвижным, так что теплопередача осуществляется только механизмом молекулярной теплопроводности.

В работе ЯБ впервые рассматривалась внешняя задача: поджигание реагирующей газовой смеси накалиенным телом. Ясно, что начать надо было с простейшего случая накалиенной стенки: задачи о поджигании проволокой или шариком были решены впоследствии. Здесь снова был получен основной, классически простой результат: на пределе поджигания смеси тепловой поток от накалиенной стенки исчезает. Было получено также выражение для минимальной скорости теплоотвода вдали от тела, достаточной, чтобы не произошло воспламенения. Существенно, однако, и другое: так же как и в задаче о вычислении скорости распространения пламени, рассмотрение носило четко выраженный характер асимптотического анализа. Там не были употреблены некоторые термины, возникшие только через полтора десятка лет, но за вычетом этого в данной работе (статья 18) был последовательно применен метод, который окончательно оформился в середине 1950-х годов в работах ученых разных стран С. Каплуна, П. Лагерстрёма, М. Вэн Дайка и Дж. Коула и других, — метод сращиваемых асимптотических разложений, играющий сейчас очень важную роль в механике жидкости и газа. Далее, большую роль в этой работе сыграло использование групповых методов, что в тот период представляло собой большую редкость и сыграло решающую роль в решении трудной нелинейной задачи математической физики.

8. ЦЕПНОЕ ДЕЛЕНИЕ УРАНА⁶

Открытие в 1938—1939 гг. деления ядер урана, приведшее в конечном счете к созданию ядерной энергетики, ознаменовало новый, чрезвычайно плодотворный этап научной деятельности ЯБ. Его интересы сосредоточились на изучении механизма деления тяжелых ядер и, что оказалось особенно важным, на создании теории цепной реакции деления урана. По этой тематике в 1939—1943 гг. ЯБ выполнены основополагающие работы, имевшие огромное принципиальное значение. Заметим, что четыре из них в творческом содружестве с Ю. Б. Харитоном, были сделаны практически за два предвоенных года. Работы этого цикла являются фундаментом современной физики реакторов и ядерной энергетики, они широко известны и не нуждаются

⁶ Здесь и далее индексом * помечены статьи Я. Б. Зельдовича, которые войдут в следующую книгу его избранных трудов «Частицы, ядра, Вселенная» (см. отдельный список литературы в конце вводной статьи).

ся в особых комментариях — уже краткий обзор основных физических результатов достаточно красноречив.

В работе 1939 г. [1]* «К вопросу о цепном распаде основного изотопа урана» были изучены эффекты упругого и неупругого замедления нейтронов; и сделан вывод о невозможности цепной реакции деления на быстрых нейтронах в чистом металлическом природном уране. Статья 1940 г. «О цепном распаде урана под действием медленных нейтронов» [2] * является классической в самом высоком смысле этого слова, ее значение трудно переоценить. Проведенное теоретическое исследование ясно показало, что эффект резонансного поглощения нейтронов ядрами ^{238}U является одним из определяющих факторов при вычислении коэффициента размножения нейтронов в безграничной среде; сделан вывод о невозможности получения самоподдерживающейся цепной реакции в гомогенной системе «природный уран — легкая вода».

Вторая статья 1940 г. [3]*, озаглавленная «Кинетика цепного распада урана», по своему значению не уступает первой. Эта пионерская работа принесла целый ряд блестящих результатов: впервые было указано на необходимость учета роли запаздывающих нейтронов в кинетике цепных ядерных реакций (именно запаздывающие нейтроны обеспечивают легкую регулируемость ядерных реакторов), подробно рассмотрено влияние нагрева на кинетику цепного процесса и сделан ряд выводов, важнейших для теории регулирования реактора. В этой же статье приведено полностью подтвердившееся предсказание об образовании в процессе цепного деления новых, не известных в то время ядер, сильно поглощающих нейтроны.

В работе 1941 г. совместно с Ю. Б. Харитоном [40] была рассмотрена проблема критических размеров образца ^{235}U при делении ядер быстрыми нейтронами. Проведенные расчеты показали, что для поддержания цепной реакции на быстрых нейтронах в образце ^{235}U , окруженном тяжелым отражателем нейтронов, достаточно всего лишь десятка килограммов чистого изотопа ^{235}U . Здесь же дана теория, позволяющая вычислить критическую массу ^{235}U , растворенного в легкой воде.

К исследованиям военного периода тесно примыкает неопубликованная работа ЯБ 1943 г. «Возрастная теория замедления нейтронов». Теория возраста, развитая независимо от Э. Ферми, является основой расчета реакторов на тепловых нейтронах. Именно в этой работе было получено знаменитое «уравнение возраста».

Работы ЯБ по проблеме цепного деления ядер вместе с его работами по детонации и ударным волнам были научным фундаментом практической деятельности ЯБ в коллективе, выполнявшем важнейшую государственную задачу. Эта деятельность ЯБ была отмечена высшими наградами Родины.

Вместе с тем исследование деления урана направило ЯБ на вопросы микрофизики — теории элементарных частиц и ядра. Таким образом, работы 1939—1941 гг. оказались поворотными, решающими в жизни и творчестве ЯБ.

9. ТЕОРИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ

Вклад ЯБ в теорию элементарных частиц приходится в основном на 1950—1960-е годы. Поэтому представляется не лишней хотя бы очень сжатая характеристика общей ситуации в эти годы.

1950-е годы — начало и расцвет исследований элементарных частиц на специально построенных для этого ускорителях. Начавшись с исследования

пионов, открытых незадолго до того в космических лучах, это десятилетие ознаменовалось открытием большинства странных частиц и завершилось открытием и исследованием адронных резонансов на ускорителях. В теории сильного взаимодействия, начавшись созданием изотопической классификации адронов, десятилетие завершилось открытием $SU(3)$ -симметрии. В это же время сформировался дисперсионный подход в теории сильных взаимодействий.

В середине 1950-х годов было открыто несохранение четности и создана универсальная теория — $(V-A)$ -теория слабого взаимодействия. Началось построение составных моделей адронов. Была создана первая неабелева калибровочная теория.

В эти годы ЯБ внес важный вклад в целый ряд из перечисленных выше направлений. В 1952 г. он формулирует закон сохранения ядерного (барионного) заряда [4]*, распространяя его на незадолго до того открытые в космических лучах нестабильные частицы, в дальнейшем получившие название странных частиц.

В 1953 г. ЯБ вводит закон сохранения лептонного (нейтринного) заряда [5]* как один из основных строгих законов природы. Оба эти закона важны для классификации элементарных частиц и процессов, идущих с их участием.

Тщательная проверка этих законов сохранения не обнаружила пока их нарушения. Так, недавние (1983 г.) опыты показали, что время жизни протона превышает 10^{31} лет (в этих опытах искали распад протона на позитрон и нейтральный пион, предсказываемый моделями великого объединения). Современные теоретические предсказания, касающиеся нестабильности бариона и несохранения барионного заряда, не отменяют практической применимости этого закона сохранения во всей лабораторной физике.

В 1954 г. ЯБ впервые [6]* обращает внимание на важность измерения β -распада заряженного л-мезона. Он доказывает, что для скалярного варианта слабого взаимодействия этот распад запрещен, если пион составной, а для векторного варианта распад разрешен и квадрат его матричного элемента в два раза превышает векторный матричный элемент в распаде нейтрона. Продолжая теоретическое исследование этого распада в работе 1955 г. [7]*, ЯБ совместно с С. С. Герштейном заключает, что константа векторного взаимодействия нуклонов не модифицируется сильными взаимодействиями, подобно тому, как не модифицируется виртуальными частицами электрический заряд сильновзаимодействующих частиц. Замечание ЯБ и С. С. Герштейна, сделанное в то время, когда общепринято было считать, что в β -распаде осуществляется не векторное, а скалярное взаимодействие, сыграло важную роль при создании универсальной теории слабого взаимодействия.

В 1957 г., формулируя в рамках этой теории идею сохраняющегося векторного тока, М. Гелл-Ман и Р. Фейнман (США) возрождают гипотезу С. С. Герштейна и ЯБ. В докладе на Роксберской конференции в 1960 г. Р. Фейнман сказал: «Идея о том, что если в β -распаде имеется векторный ток, то этот ток может быть сделан сохраняющимся, была впервые выдвинута С. С. Герштейном и Я. Б. Зельдовичем. М. Гелл-Ман и я не знали об этом, когда разрабатывали ее». На опыте распад $\pi^+ = \pi^0 + e^+ + \nu$ был открыт в 1962 г. Последующие измерения вероятности этого распада в лабораториях Объединенного института ядерных исследований, ЦЕРН и в научных центрах США показали, что она с высокой точностью удовлетворяет соотношению, предсказанному ЯБ.

В 1955 г. ЯБ совместно с Г. М. Гандельманом [8]* указывает на то, что точное измерение магнитного момента электрона является перспективным способом выяснения границы применимости квантовой электродинамики на малых расстояниях. В 1956 г. В. Б. Берестецкий, О. Н. Крохин и А. К. Хлебников заметили, что измерение магнитного момента мюона позволяет прозондировать еще меньшие расстояния. Изучение магнитных моментов электрона и мюона стало с тех пор классическим методом поиска пределов применимости квантовой электродинамики. В настоящее время теоретические и экспериментальные значения магнитного момента согласуются друг с другом с точностью порядка 10^{-9} для электрона и 10^{-8} для мюона. В последние годы это согласие принято интерпретировать как указание на то, что размеры внутренней структуры лептонов не превосходят 10^{-16} см.

В 1958 г. ЯБ предлагает способ поисков нейтральных резонансов методом недостающей массы [9]*. Поиски резонансов этим методом, когда наблюдается пик в спектре недостающих масс, с успехом использовался в дальнейшем при открытии целого ряда нестабильных частиц. Авторы экспериментальных работ пришли к этому методу, по-видимому не зная работы ЯБ, что не умаляет его приоритета.

Намного опередила физику своего времени работа ЯБ 1959 г. [10]*, в которой были приведены аргументы в пользу существования не сохраняющего четность слабого взаимодействия нейтральных токов (электрон—электрон и протон—протон) и предложены эксперименты по поискам этого взаимодействия. Замечательно, что соображения ЯБ были основаны на гипотезе о том, что нейтрино и электрон представляют собой изотопический дублет, а слабое взаимодействие должно быть изотопически инвариантно. Эта идея, выдвинутая независимо ЯБ и незадолго до этого С. А. Бладманом (США), была очень смелой. Ведь в то время считалось, что понятие изотопического спина на лептоны не распространяется. Эксперименты, которые предложил ЯБ, были сделаны два десятилетия спустя, когда в 1978 г. в Новосибирске было обнаружено вращение плоскости поляризации лазерного луча при прохождении его через пары висмута, а в Стэнфорде было показано различие сечения взаимодействия с нуклонами лево- и правополяризованных электронов. Последний эффект был предсказан ЯБ также и для мюонов и недавно наблюдался в эксперименте в ЦЕРНе. Следует подчеркнуть, что схема, предложенная ЯБ в 1959 г., содержала лишь диагональные нейтральные токи в полном согласии с более поздней теорией электрослабого взаимодействия и с опытом. К вопросу о возможной роли слабых взаимодействий в объяснении лево-правой асимметрии в биологии ЯБ обратился вслед за другими позднее (см. его работу с Д. Б. Саакяном [41]).

В том же 1959 г. ЯБ предложил эксперимент по превращению $K_2^0 \rightarrow K_1^0$ на электронах и дал теорию этого явления [42]. Эксперимент был сделан впоследствии на Серпуховском ускорителе.

Говоря о работах 1950-х годов, нельзя не упомянуть о статьях, опубликованных в 1954—1960 гг., посвященных мюонному катализу (обзор с полной библиографией см. [43]). Рассматривались различные аспекты холодного мюонного катализа ядерных реакций водорода, дейтерия и трития. В последние годы теоретические идеи, заложенные в этих работах, получили дальнейшее развитие и подтверждение. В частности, именно ЯБ [40] отметил решающую роль прилипания мюона к ядру гелия, образующемуся при реакции: этот процесс ограничивает количество актов реакции, от него зависят перспективы энергетического применения процесса.

Оценивая в целом цикл работ по теории элементарных частиц, опубликованных ЯБ в 1950-е годы, необходимо отметить, что он был выполнен в тот период, когда главным и весьма ответственным направлением деятельности ЯБ были работы по созданию новой техники. При почти полном отсутствии личного общения и контактов ЯБ с ведущими физиками в тот период правильный выбор актуальных вопросов и получение важных результатов представляется еще более удивительным.

Перейдем к работам по теории элементарных частиц, опубликованным ЯБ в 1960—1970-е годы. 1960-е годы принесли в физику элементарных частиц гипотезу о кварках. Теоретики вплотную подошли к созданию квантовой хромодинамики — теории взаимодействия кварков и глюонов.

В эти годы неослабное внимание ЯБ было обращено на кварки. Он организовал настоящее наступление по всему фронту, исследуя различные кварковые модели, анализируя возможные физико-химические способы поиска свободных кварков, выясняя возможное поведение кварков на ранних этапах развития Вселенной. Он не только инициировал, но и лично принял непосредственное участие в эксперименте по поискам свободных кварков [44]. К 1965 г. относится его исключительный по простоте и энтузиазму короткий обзор «Классификация элементарных частиц и кварки в изложении для пешеходов» [45] и подробное исследование «Кварки: астрофизический и физико-химический аспекты» [11]*, [46] (совместно с Л. Б. Окунем и С. Б. Пикельнером).

По совокупности этих работ возникло то противоречие, которое натолкнуло теоретиков на идею удержания — «конфайнмента» — кварков. Вместе с тем в этих работах зарождалось новое направление, которое ЯБ начал развивать в 1960-е годы, — мост между космологией и физикой элементарных частиц.

В 1961 г. выходит первая работа из этой серии — «О верхнем пределе плотности нейтрино, гравитонов и барионов во Вселенной», совместная с Я. А. Смородинским [47]. В 1966 г. ЯБ устанавливает совместно с С. С. Герштейном [12]* верхний космологический предел на массу мюонного нейтрино. Этот предел, около 100 эВ, на четыре порядка точнее, чем то, что дают лучшие лабораторные измерения. Дело в том, что при большей массе нейтрино их суммарная масса во Вселенной стала бы настолько большой, что вступила бы в противоречие с теми пределами, которые дает известный возраст Вселенной. Эта работа оказала сильное влияние как на развитие физики элементарных частиц, так и на развитие космологии, она вошла в учебники по обоим этим дисциплинам. В связи с этой работой следует также упомянуть об исследовании ученика ЯБ — В. Ф. Шварцмана [48], в котором установлен теоретический предел на число различных типов нейтрино ($n < 10$) по их влиянию на соотношение между распространенностями водорода и гелия во Вселенной. Вся современная «космологическая физика элементарных частиц» очень многим обязана этим двум вышеупомянутым работам.

Начиная с середины 1960-х годов ЯБ неоднократно делает попытки оценить плотность энергии вакуума, найти величину так называемого космологического члена [13]*. Его интерес к физике вакуума возрастает в 1970-е годы, когда, исследуя идею Д. А. Киржница и А. Д. Линде о фазовом переходе, ЯБ совместно с И. Ю. Кобzareвым и Л. Б. Окунем [49] строит теорию доменной структуры вакуума и возможного влияния этой структуры на космологическое расширение Вселенной.

Вакуумные домены должны возникать при охлаждении Вселенной, если в природе имеет место спонтанное нарушение СР-симметрии. При этом соседние области (домены) должны отличаться друг от друга знаком нарушения СР. Домены должны быть отделены друг от друга очень тонкими и очень тяжелыми стенками, теорию движения которых построили ЯБ и соавторы.

Эта работа инициировала целое направление на стыке теории элементарных частиц космологии (теория нестабильного вакуума, вакуумные пузыри, вакуумные струны и т. д.).

Промежуточный итог большого количества исследований ЯБ и его учеников был подведен в обзоре ЯБ с А. Д. Долговым [50], получившем мировую известность и служащем сейчас стандартной ссылкой практически во всех статьях на эту тему как в нашей стране, так и за рубежом.

Отметим также работу ЯБ, посвященную анализу того, насколько хорошо проверено сохранение электрического заряда (его статья совместно с Л. Б. Окунем о стабильности электрона [51]) и работу, в которой ЯБ рассматривает возможность гравитационной аннигиляции барионного заряда [52].

Отметим некоторые очень общие постановки вопроса. Ярким примером этого является его работа 1967 г. [14]*, в которой он поставил вопрос о том, возможна ли теория, в которой затравочное фотонное поле отсутствует, а наблюдаемое электромагнитное поле целиком создано квантовыми флуктуациями вакуума. Эта смелая идея, распространяющая на электродинамику аналогичную мысль, высказанную ранее относительно гравитационного взаимодействия (отчасти под влиянием работ ЯБ по космологической постоянной), до сих пор не опровергнута и не подтверждена. Но в научной литературе обе идеи вызвали живые отклики.

Как пример роли ЯБ в развитии физики частиц приведем цитату из статьи Г. И. Будкера о встречных пучках: «Идея встречных частиц не нова, она является тривиальным следствием теории относительности. Впервые, как мне известно, ее высказал академик Зельдович, правда в весьма пессимистическом тоне. Пессимизм вполне понятен» [53]. Как известно, Г. И. Будкер с сотрудниками и их зарубежные коллеги сумели преодолеть те огромные трудности, которые вызывали этот пессимизм. Роль встречных пучков в физике частиц невозможно переоценить.

10. ЯДЕРНАЯ ФИЗИКА

К работам ЯБ по делению урана и элементарным частицам естественно примыкают немногочисленные, но принципиально важные и получившие большой резонанс работы по ядерной физике.

Первой является короткая заметка 1956 г. о возможности хранения холодных нейтронов [15]*. Известно, что нейтрон с достаточно малой скоростью испытывает полное внутреннее отражение, падая из вакуума на стенку, состоящую, например, из графита. По замечанию ЯБ, это явление может быть использовано для длительного «хранения» нейтронов. Идея была реализована экспериментально, сперва в СССР членом-корреспондентом АН СССР Ф. Л. Шапиро и его сотрудниками, а затем и за рубежом. Благодаря этой идее появилась возможность измерения с большой точностью электрического дипольного момента и времени жизни нейтрона.

Хранение холодных нейтронов (идея и эксперимент) зарегистрированы как открытие в 1958 г.; ЯБ за эту работу удостоен золотой медали им. И. В. Курчатова.

Вторая работа, 1960 г., касается существования ядер на пороге стабильности, имеющих избыточное число нейтронов [16]*. Наиболее ярким результатом является предсказание нового изотопа гелий-8. Вскоре этот изотоп был открыт экспериментально, была прослежена цепочка распада (за счет слабого взаимодействия ${}^8\text{He} \rightarrow {}^8\text{Li} \rightarrow {}^8\text{Be}$ с последующим ${}^8\text{Be} \rightarrow 2{}^4\text{He}$).

За статьей, упомянутой выше, последовал ряд других публикаций, обзоры и монографии ЯБ в соавторстве с А. И. Базем, В. И. Гольданским и В. З. Гольдбергом [54], перечисленные в комментарии. В целом исследование ядер на границе стабильности стало в настоящее время широкой областью ядерной физики.

Отметим, наконец, две идеи ЯБ, не нашедшие до настоящего времени экспериментального подтверждения. Речь идет о возможности существования возбужденных состояний ядер с аномально большим временем жизни — с большим вращательным моментом [17]* или с аномально большим значением изотопического спина [18]*. Быть может, публикация их в данном издании будет способствовать экспериментальной проверке нетривиальных идей ЯБ.

11. АСТРОФИЗИКА И КОСМОЛОГИЯ

ЯБ активно вошел в астрофизику и космологию в начале 1960-х годов. Сегодня, через двадцать лет, мало кто в мире может сравниться с ним по влиянию на ход развития современной астрофизики и космологии. Его идеи вдохновляют на новые работы не только теоретиков. Крупнейшие радиотелескопы, оптические инструменты, орбитальные рентгеновские обсерватории имеют в своем наблюдательном, экспериментальном активе открытие эффектов, предсказанных ЯБ. Это и гигантские пустые области во Вселенной, окруженные сгущениями галактик, и рентгеновские источники, которые обеспечиваются энергией за счет аккреции на черные дыры и нейтронные звезды, это и понижение яркости реликтового излучения в направлениях на скопление галактик с горячим межгалактическим газом.

Главная (и соответствующая масштабу его таланта) проблема, которую ЯБ поставил перед собой и к решению которой он неотступно идет последние двадцать лет, — это вопрос о свойствах и происхождении крупномасштабной структуры Вселенной, о причинах возникновения первичных возмущений плотности, о законе их роста в ходе космологического расширения, об особенностях сжатия вещества на нелинейной стадии роста и, наконец, о наблюдательных проявлениях всех этих стадий. Построенную картину часто называют теорией образования галактик, хотя правильнее называть ее теорией образования крупномасштабной структуры Вселенной.

Приход ЯБ в астрофизику совпал по времени со второй революцией в астрономии, ознаменовавшейся бурным развитием экспериментальных методов исследований в радиоастрономии, с выводом в космос приборов, чувствительных в рентгеновском и ультрафиолетовом диапазонах спектра. В период с 1964 по 1972 г. были открыты квазары, реликтовое излучение, радиопульсары, компактные рентгеновские источники, излучающие за счет аккреции — падения вещества на нейтронные звезды и черные дыры. Начав свою работу за несколько лет до появления важнейших новых наблюдений, ЯБ активно начал работать в новой для него области. Его работы в эти годы

были посвящены в основном применению общей теории относительности к астрофизическим объектам и Вселенной в целом. Он был среди основателей новой области науки — релятивистской астрофизики, имеющей дело с такими проблемами, как последние катастрофические стадии эволюции звезд, обнаружение черных дыр, физика ранних стадий расширения Вселенной, теория сверхмассивных звезд с массами от сотен тысяч до миллиардов масс Солнца. Им были детально исследованы свойства черных дыр и процессы, происходящие в их окрестности. Ранее черные дыры рассматривались лишь как возможный продукт эволюции достаточно массивных звезд. ЯБ показал в 1962 г. [19]*, что и малая масса может коллапсировать при достаточно большой плотности. Отсюда следовал парадоксальный вывод, что равновесие любой массы является всегда метастабильным по отношению к гравитационному коллапсу.

Космология основана на предположении о чрезвычайно большой плотности вещества на раннем этапе эволюции Вселенной. Отсюда ЯБ в 1966 г. совместно с И. Д. Новиковым сделал вывод о возможности рождения малых черных дыр на ранней стадии эволюции. Наконец, в весьма общей форме было показано, что коллапс любого несимметричного тела приводит к возникновению внешней наблюдаемой метрики, которая целиком определяется сохраняющимися величинами [55] (совместно с А. Г. Дорошкевичем и И. Д. Новиковым).

В 1964 г. ЯБ [20]* и независимо от него Э. Солпитер (США) показали, что черную дыру можно обнаружить по ее влиянию на окружающий газ. Нагрев газа ведет за собой излучение, которое может быть обнаружено. Лишь после этих работ астрономы осознали, что черные дыры могут быть наблюдаемы. Именно в работах ЯБ и его учеников было указано на важнейшую роль аккреции вещества, делающую видимыми «мертвые звезды» — нейтронные звезды и черные дыры. Ему принадлежит и замечательная по красоте идея поиска черных дыр в двойных звездных системах по их влиянию на движение яркого, легко наблюдаемого в оптических лучах компаньона (совместно с О. Х. Гусейновым, 1966 г.) [21]*.

Под руководством ЯБ была создана и получила признание и экспериментальное подтверждение теория дисковой аккреции. Отметим, что все эти работы в основе своей выполнялись до экспериментальных открытий. Ожидает экспериментального открытия рассмотренный ЯБ (совместно с О. Х. Гусейновым в 1965 г. [22]*) всплеск излучения нейтрино при коллапсе звезды.

Удивителен и достоин восхищения талант ЯБ угадывать заранее место экспериментального прорыва, задолго до него готовя теоретическую базу дальнейших исследований. Именно это свойство ЯБ в значительной мере способствовало превращению Москвы в 1960-х — начале 1970-х годов в столицу мировой релятивистской астрофизики. Многие ныне ведущие американские и европейские астрофизики-теоретики прямо либо косвенно являются его учениками.

Эти работы в значительной мере инициировали и построение теории квазаров. Вплоть до настоящего времени обсуждаются три модели квазаров — сверхмассивная звезда, тесное скопление звезд и аккреция на сверхмассивные черные дыры. В рассмотрение всех трех моделей ЯБ внес большой вклад. Еще в 1965 г. он выяснил совместно с М. А. Подурцом [23]*, что скопление звезд, подобно одной массивной звезде, эволюционирует, превращаясь в черную дыру.

Запуск спутника «Ухуру» (США) совершил переворот в рентгеновской астрономии. Открытие двойных рентгеновских источников, нейтронных

звезд, черных дыр (три кандидата в настоящее время) полностью подтвердило правильность курса на аккрецию, выбранного задолго до того ЯБ [24]*, сделало его ведущим авторитетом мировой рентгеновской астрономии в области теории.

ЯБ много работает над проблемой происхождения магнитных полей, звезд и Галактики, активно разрабатывая теорию динамо. Эти работы (в частности, 1956 г., статья 7 в настоящем томе) и совместная с А. А. Румяйкин (1980 г., статья 8 в настоящем томе) примыкают к гидродинамическим и рассматриваются в разделах 3 и 12 вводной научно-биографической статьи. Но главным полем его деятельности является космология.

В начале 1960-х годов вопрос о начале космологического расширения был сугубо теоретическим и далеким от проверки наблюдениями. ЯБ настойчиво поддерживал поиски методов экспериментальных способов проверки вопроса — «холодной» или «горячей» была Вселенная на ранних стадиях своей эволюции. Вначале ЯБ искал альтернативу горячей модели (1962 г.) [25]*. По его инициативе А. Г. Дорошкевич и И. Д. Новиков [56] построили суммарный спектр электромагнитного излучения во Вселенной и показали, что реликтовое, термодинамически равновесное излучение может быть обнаружено в сантиметровой области. Открытие реликтового излучения дало ответ на вопрос о выборе модели Вселенной. ЯБ становится горячим пропагандистом теории горячей Вселенной (см. обзор 1966 г. [26]*). Одним из первых в мире он понял, какой могучий инструмент познания прошлого Вселенной представляет собой реликтовое излучение. Его обзоры 1962—1966 гг., ставшие основой прекрасных книг, написанных впоследствии в соавторстве с И. Д. Новиковым [57—59], содержат в себе практически все идеи, ставшие теперь методами исследования крупномасштабной структуры Вселенной. Это и вопрос о дипольной и квадрупольной анизотропии, и об угловых флуктуациях реликтового излучения, вопрос о ядерных реакциях синтеза в горячей Вселенной, вопрос о кварках, впервые поднятый ЯБ совместно с Л. Б. Окунем и С. Б. Пикельнером (1965 г.) [11]*.

ЯБ был одним из первых, кто осознал, что вблизи сингулярности должны проявляться квантовые свойства тяготения. Он показал, что при анизотропном начале расширения квантовые эффекты вблизи сингулярности ведут к интенсивному рождению пар частиц и античастиц, уменьшая анизотропию, т. е. изотропизуя Вселенную, о чем подробнее будет сказано ниже.

ЯБ (совместно с В. Г. Куртом и Р. А. Сюняевым, 1968 г.) [27]* решает важнейшую задачу о ходе рекомбинации водорода во Вселенной. Рассеяние фотонов свободными электронами оказывается важнейшим процессом на протяжении длительной стадии эволюции Вселенной. Подробно исследуя этот процесс вслед за А. С. Компанейцем, ЯБ находит интересные его особенности (совместно с Р. А. Сюняевым, 1972 г.) [28]*. Космологические следствия изложены в трех работах (совместно с Р. А. Сюняевым, 1969 г. [29]* и 1970 г. [30, 31]*). В этих работах найдены типы искажений спектра, характерные для различных этапов Вселенной, для каждого из этих этапов найдены ограничения на энерговыделение, связанные с диссипацией турбулентных и потенциальных движений, распадом нестабильных частиц и первичных черных дыр, аннигиляцией вещества и антивещества.

В то же время публикуется совместная с Р. А. Сюняевым статья (1972 г.) [32]*, в которой предсказывается понижение яркостной температуры реликтового радиоизлучения в направлениях на скопления галактик с горячим межгалактическим газом — явление, получившее впоследствии название эф-

фекта Зельдовича—Сюняева и входящее в настоящее время в наблюдательную программу крупнейших радиотелескопов мира и в обоснование проектов специализированных космических субмиллиметровых обсерваторий. Этот эффект, превращая скопление галактик в «отрицательные протяженные радиоисточники», одновременно делает их ярчайшими источниками в субмиллиметровом диапазоне. Совместно с рентгеновскими наблюдениями указанный эффект открывает возможность измерения абсолютного размера скопления галактик, т. е. дает в руки астрономов «стандартный стержень», позволяющий определить расстояния до далеких объектов, находить постоянную Хаббла и т. д. (совместно с Р. А. Сюняевым, 1980 г.) [33]*. Эффект позволяет также найти пекулярную скорость скоплений относительно реликтового излучения и среднюю плотность Вселенной.

Подсчеты слабых радиоисточников указывают на их сильнейшую космологическую эволюцию — уменьшение их числа относительно галактик в тысячи раз с момента, соответствующего красному смещению $Z \sim 2 \div 3$, до настоящего времени. В единственной своей статье, написанной на эту тему, ЯБ вводит (совместно с А. Г. Дорошкевичем и М. С. Лонгейром, 1970 г.) [60] общепринятую ныне функцию эволюции радиоисточников.

Важнейшее достижение ЯБ в области космологии — теория образования крупномасштабной структуры Вселенной — была названа им «теорией блинов». Интересен и поучителен ход изменения отношения мирового общественного мнения к теории блинов. В 1970 г. ЯБ публикует статью [34]*, в которой показывает, что общепринятая до того картина сферического сжатия протоскоплений галактик на нелинейной стадии их эволюции в высшей степени маловероятна. Сжатие по одной из осей должно доминировать, в результате должны формироваться плоские образования — «блины». Затем указывается, что одномерное сжатие должно приводить к появлению ударных волн, в зоне охлаждения плотность газа должна возрастать, что делает возможным формирование и выделение галактик (совместно с Р. А. Сюняевым и А. Г. Дорошкевичем) [35]*; см. также обзор [36]*. Как выводы этой теории было предсказание существования гигантских пустых областей во Вселенной (совместно с С. Ф. Шандариным) [37]* и характерной сетчатой структуры [38]*. Почти десять лет работы по этой теории велись лишь в СССР. Затем появилась сенсация — были открыты гигантские пустые зоны. Наблюдения сверхскоплений галактик подтвердили некоторые детали теории. Сегодня она в центре внимания, дальнейшие исследования и детализация теории ведутся в крупнейших университетах мира. Этой теорией интересуются все. Подход ЯБ заинтересовывает крупнейших математиков. Среди ученых, внесших в сотрудничество с ЯБ большой вклад в теорию, — В. И. Арнольд. Совместная работа В. И. Арнольда, С. Ф. Шандарина и ЯБ убеждает ригористов в безупречности математического подхода.

Любовь и неослабевающий интерес к теории элементарных частиц поддерживают интерес ЯБ к проблеме самых ранних стадий расширения Вселенной, поискам причин рождения нашего мира, природе первичных флуктуаций метрики и плотности вещества, приводящих впоследствии к образованию наблюдаемой структуры мира.

Вспомним вопрос о массе нейтрино. Сразу же после получения информации о результатах группы В. А. Любимова ЯБ бросает свой колоссальный потенциал на разработку варианта теории образования галактик при доминирующем вкладе массивных нейтрино в среднюю плотность вещества во Вселенной. В короткое время выходит пять статей (в частности, совместно

с А. Г. Дорошкевичем, Р. А. Сюняевым, М. Ю. Хлоповым, 1980 г.) [39—41]*, в которых уловлены все важнейшие аспекты теории, поняты основные направления ее дальнейшего развития, показано, что в этом варианте также имеет место теория блинов.

Замечательно, что вопрос о росте или затухании возмущений в газе из бесстолкновительных гравитирующих частиц был решен ЯБ (совместно с Г. С. Бисноватым-Коганом) [61] ранее в приложении к газу из звезд. Это решение оказалось самым важным в задаче о космологической роли массивных нейтрино, оно определяет масштаб затухания первичных возмущений плотности и задает массу скоплений галактик.

Наиболее глубокие, трудные, но в то же время и принципиально важные результаты получены в последние годы при рассмотрении квантовых явлений в гравитационных полях. Достаточно привести два примера — квантовое «испарение» черных дыр и «инфляционный» период расширения сверхранней Вселенной. Оба эти результата не принадлежат ЯБ; испарение в окончательной форме рассчитано С. Хоукингом (Англия), инфляционную стадию рассматривали Л. Э. Гуревич (Ленинград), Д. А. Киржниц, А. Д. Линде, А. А. Старобинский (Москва), а ее астрономические следствия четко сформулировал А. Гус (США). Тем не менее и на этих примерах можно убедительно показать ту большую роль, которую играет ЯБ в общем прогрессе науки, для которого необходимы коллективные усилия ученых.

Проследим роль ЯБ в разработке двух указанных выше вопросов. Испарение черных дыр имеет значение только для очень малых черных дыр, масса которых весьма мала по сравнению с массой звезд. О непосредственном значении возможности образования миничерных дыр для космологии уже сказано выше. Здесь отметим только, что без понятия малой черной дыры нет и вопроса о квантовых явлениях в ее окрестности, и, в частности, о ее испарении.

Может ли в принципе гравитационное поле вызывать рождение реальных осязаемых частиц в пустоте или, в терминах общей теории относительности, в искривленном пространстве и времени?

В настоящее время в этом нет сомнений. Однако уместно напомнить, что именно С. Хоукинг в 1970 г. выступил со статьей, в которой доказывалась невозможность рождения частиц. Доказательство было основано на принципе энергодоминантности; грубо суть его сводится к тому, что плотность энергии всегда больше, чем давление. Поскольку в плотность энергии включается и плотность массы, умноженной на квадрат скорости света, принцип энергодоминантности всегда с большим запасом правилен для обычного или сжатого вещества. Однако ЯБ (совместно с Л. П. Питаевским, 1971 г.) [42]* сразу показали, что в искривленном пространстве рождению частиц предшествует поляризация вакуума, т. е. изменение нулевого, нижнего состояния полей в пространстве. К энергии и давлению поляризации вакуума принцип энергодоминантности неприменим. Таким образом было снято возражение С. Хоукинга и открыт путь к изучению рождения частиц.

Р. Пенроз (Англия) заметил, что вращающаяся черная дыра способна отдавать свою энергию вращения при довольно сложном процессе радиоактивного распада частицы, попадающей в окрестность такой черной дыры.

ЯБ отметил (1970 г.) [43]*, что всякое вращающееся тело, в том числе и вращающаяся черная дыра, отражает с усилением определенные волны, падающие на тело или дыру. Отсюда он сделал вывод, что вращающаяся дыра способна также спонтанно испускать соответствующие, например электро-

магнитные, волны. ЯБ провел электродинамический расчет для цилиндра, а его ученики А. А. Старобинский и С. М. Чурилов проделали аналогичный расчет в общей теории относительности для вращающейся черной дыры. Таким образом, хотя и не доходя до конечного результата, ЯБ и его ученики подготавливали открытие С. Хоукинга.

Любопытно, что в интервью газете «Нью-Йорк Таймс» С. Хоукинг говорил, что, будучи в Москве, он узнал о работе ЯБ и его сотрудников по рождению частиц вращающейся черной дырой, что ему не понравился примененный в этой работе математический метод и, решая задачу иначе, более совершенным методом, он и пришел к важнейшему результату — к испарению всякой черной дыры, к полному превращению всей массы черной дыры в излучение.

В разработке модели сверханней Вселенной большую роль сыграло четкое формулирование тех требований к теории, которое следует из анализа современных наблюдений [62]. Многообещающее направление здесь разрабатывается А. А. Старобинским, воспринявшим от ЯБ как постановку задачи о квантовых эффектах (1971 г.) [44]*, так и глубокий творческий интерес к космологии в целом.

В последнее время ЯБ разрабатывает «полную» космологическую теорию, которая включала бы рождение Вселенной (1982 г.) [45]*. Отметим наконец, что именно ЯБ на современном этапе поставил глубоко вопрос о космологической постоянной, т. е. о плотности энергии в пространстве Минковского (см. раздел 9). Более точно вопрос формулируется так: является ли пространство Минковского самосогласованным решением уравнений для всевозможных полей и уравнений общей теории относительности.

В классической теории полей и частиц положительный ответ тривиален. В квантовой теории (а без нее описание природы невозможно!) ответ не только нетривиален, но и не найден до сих пор. В развитии науки не только решение задачи, но и сама постановка задачи является существенным этапом. ЯБ не решил задачу (так же как ее до сих пор не решил и никто другой), но по существу сформулировал важнейшее требование к будущей теории, объединяющей поля, частицы и тяготение, — а именно условие чрезвычайной малости (или равенства нулю) энергии плоского вакуума. Приведенные примеры поучительны, потому что в них проявляется научно-общественная, каталитическая роль ЯБ, искренне радующегося успехам других ученых, способствующего этим успехам благодаря своему огромному научному потенциалу, живости, общительности и оптимизму.

Международное признание заслуг ЯБ в деле развития космологии выразилось, в частности, в избрании его в 1970 г. на 14-й Генеральной ассамблее Международного астрономического союза первым Президентом созданной на этой ассамблее Космологической комиссии Международного астрономического союза. Избрание ЯБ в Лондонское Королевское общество (Академию наук Великобритании) и Национальную Академию наук США в 1979 г. также в значительной мере связано с его работами в области астрономии. А в 1983 г. Тихоокеанское астрономическое общество (США) присудило ЯБ золотую медаль имени Катарины Брус — высшую награду за то, что астрономии он отдал всю жизнь (так, по-видимому, следует перевести выражение «given for a lifetime of distinguished contributions to astronomy»). В 1984 г. ЯБ был награжден высшей наградой Королевского астрономического общества (Англия) — золотой медалью — за крупнейший вклад в космологию и астрофизику.

12. МАТЕМАТИКА В РАБОТАХ Я. Б. ЗЕЛЬДОВИЧА⁷

Математика в работах ЯБ не ограничивается применением стандартного арсенала известных методов: некоторые из его достижений являются в сущности математическими открытиями и смыкаются с самыми современными исследованиями математиков.

Оставаясь прежде всего физиком, ЯБ всегда исходит из конкретной физической задачи. Но в тех случаях, когда результаты имеют общематематический характер, они применимы и к физическим ситуациям, выходящим далеко за рамки первоначальной задачи. Так, например, проведенный ЯБ (1970 г.) [34]* анализ образования скоплений частиц пылевидной среды в его теории образования крупномасштабной структуры Вселенной одновременно дает описание возникновения оптических каустик, как показано, в частности, в совместной с А. В. Мамаевым и С. Ф. Шандариным статье [63].

Исходный физический вопрос ставится следующим образом. В соответствии с современными представлениями о ранних стадиях развития Вселенной, в те времена, когда она была раз в 1000 «меньше», чем сейчас, вещество было распределено почти равномерно, а скорости частиц образовывали гладкое векторное поле. Сейчас же наблюдается крайняя неравномерность распределения вещества: существуют галактики, звезды, планеты и т. д. Спрашивается, как образовались эти неоднородности?

Теория ЯБ объясняет возникновение неоднородностей самого большого масштаба из первоначально малых флуктуаций начального поля скоростей и плотности.

Необходимый здесь математический аппарат — теория особенностей лагранжевых отображений — создан совсем недавно, и статья ЯБ 1970 г. о «гидродинамике Вселенной» [34]* была одной из первых в этой быстро развивающейся области математики.

Теория особенностей отображений (относящаяся к дифференциальной топологии ветвь математики, которая является многомерным обобщением исследования функций на максимум и минимум) не входит в стандартный математический багаж физиков. Поэтому поясним, о чем идет речь, на примере простейшей модели — системы невзаимодействующих частиц, свободно движущихся в евклидовом пространстве⁸.

Предположим, что в начальный момент частица в точке x имеет скорость $v(x)$. Через время t она окажется в точке $x + tv(x)$. Мы получаем таким образом отображение трехмерного пространства в себя (точке x сопоставляется точка $x + tv(x)$), зависящее от времени t , как от параметра.

При малых t такое отображение взаимно однозначно, но с ростом t более быстрые частицы начинают обгонять более медленные и свойство взаимной однозначности теряется. Чтобы понять, что при этом происходит, удобно рассмотреть фазовое пространство (x, p) . Начальное поле скоростей изображается в этом пространстве подмногообразием средней размерности $p = v(x)$ (рис. 1).

⁷ Редакционная коллегия сочла целесообразным привлечь для написания данного раздела известного математика профессора В. И. Арнольда.

⁸ В построенной ЯБ теории образования крупномасштабной структуры Вселенной учитывается также и расширение Вселенной, и взаимное притяжение частиц, но качественные результаты получаются близкими к результатам в модельной задаче.

Движение частиц изображается в фазовом пространстве фазовым потоком. Фазовый поток увлекает многообразие L_0 и переносит его на новое место. Многообразие L_0 остается при этом гладким. Однако полученное многообразие L_t , начиная с некоторого t , уже не будет взаимно однозначно проектироваться на конфигурационное x -пространство. На рис. 1 видно, что образуется трехпотоковая конфигурация: в одной и той же точке x находятся частицы с тремя разными скоростями.

Проектирование многообразия L_t на конфигурационное x -пространство имеет критические точки (A и B на рис. 1). Соответствующие точки конфигурационного пространства a и b называются каустическими.

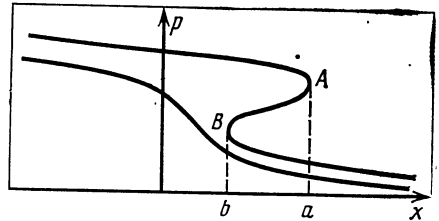


Рис. 1

В каустических точках плотность среды бесконечна (здесь сталкиваются частицы, первоначально занимавшие бесконечно близкие места). Рисунок 1 относится к случаю одномерной среды. В трехмерном пространстве каустические точки образуют поверхности; ЯБ назвал эти поверхности блинами, и вся теория известна под названием теории блинов.

Если первоначальное поле скоростей потенциально $v = \partial S / \partial x$, то оно будет оставаться потенциальным и в дальнейшем, даже когда оно станет многозначным. Многозначные потенциальные поля в математике называются лагранжевыми многообразиями. Точнее, подмногообразие средней размерности в фазовом пространстве называется лагранжевым, если $\int p dx$ на нем зависит лишь от концов, а не от пути интегрирования.

Фазовый поток уравнений Гамильтона сохраняет свойство лагранжевости. Таким образом многообразие L_t при любом t будет лагранжевым (даже если частицы движутся не по инерции, а в любом потенциальном поле). Итак, теория блинов ЯБ — это теория каустик, образующихся при проектировании лагранжевых многообразий из фазового пространства в конфигурационное.

С течением времени каустики меняются. В отдельные моменты они испытывают качественные перестройки (метаморфозы). Например, при малых t каустики нет вовсе, а затем в некоторый момент она впервые возникает.

Метаморфоза рождения каустики подробно изучена ЯБ. Он показал, что через малое время τ после своего рождения новорожденная каустика имеет вид почти точно эллиптического блюдца с осями эллипса порядка $\tau^{1/2}$, глубиной порядка τ и толщиной порядка $\tau^{1/2}$; по краю блюдца идет ребро возврата полукубического типа. В окрестности ребра плотность частиц особенно велика.

В оптических терминах лагранжевы многообразия — то же, что Гамильтон называл системами лучей (примером может служить система нормалей к гладкой поверхности). В этом случае каустика — место концентрации света. Таким образом, теория блинов ЯБ предсказывает, в частности, что первые каустики в слабонеоднородной системе лучей имеют вид блюдец (в рассеивающей среде блюдца могут стать видными).

В современной математической теории лагранжевых особенностей метаморфоза образования блюдца — первая в большом списке (связанном с классификацией групп Ли, с теорией катастроф и т. д.). Но теория блинов ЯБ

построена двумя годами раньше, чем эти математические теории. Таким образом, работа ЯБ предвосхитила ряд результатов теории катастроф и теории особенностей. Многие дальнейшие математические исследования по теории особенностей и метаморфоз каустик и волновых фронтов были выполнены под влиянием пионерской работы ЯБ 1970 г. по теории блинов [34]*.

В последующие годы ЯБ несколько раз возвращался к этой теме. С появлением гипотезы, что значительная часть массы Вселенной сосредоточена в массивных нейтрино, сделались актуальными исследования высших особенностей, образующихся в процессе роста блинов [64]. Анализ бесстолкновительной модели, как теоретический, так и основанный на машинном моделировании, привел ЯБ к выводу о ячеистой структуре с преимущественным скоплением материи на поверхностях стенок ячеек, при особенно большой плотности на некоторых особых линиях и еще большей в исключительных точках.

Современные наблюдательные данные, по-видимому, подтверждают эту картину: когда были измерены красные смещения большого числа галактик, то оказалось, что в их трехмерном распределении имеются большие «войды» (свободные от галактик области), это подтверждает ячеистую структуру распределения вещества. Однако вопрос об объективности сетчатой или ячеистой структуры является тонким, так как глаз склонен организовывать в контуры и случайные расположения точек.

В настоящее время получены убедительные доказательства того, что скопления галактик самых больших масштабов группируются скорее вдоль нитей или поверхностей, чем в виде куч.

Объективные критерии, четко различающие структуры в виде куч от сетчатых и ячеистых структур, разработаны С. Ф. Шандариным (1983 г.) [65] на основе теории перколяции (протекания), полезность которой для различения структур была угадана ЯБ. Протекание по объединению r -окрестностей объектов сетчатой или ячеистой структуры наступает при меньшем r , чем в случае системы независимых случайно набросанных точек или куч той же (средней) плотности.

Другие недавние достижения ЯБ в теории блинов относятся к топологии системы в целом (1982 г.) [38]*: если считать, что сталкивающиеся частицы слипаются, с течением времени должна образоваться ячеистая структура.

Теория блинов в настоящее время воспринимается математиками как созданная ЯБ глава общей математической теории особенностей, бифуркаций и катастроф, приложимая не только в теории возникновения крупномасштабной структуры Вселенной, но также в оптике и в общей теории распространения волн, вариационном исчислении, теории уравнений с частными производными, дифференциальной геометрии, топологии и в других областях математики.

Четко поставленную математическую задачу ЯБ выделил и в проблеме магнитного динамо. С точки зрения физики речь идет о механизме образования магнитного поля Солнца или звезды.

Физический механизм таков: неоднородность поля скоростей приводит к течению, которое экспоненциально растягивает силовые линии первоначально малого магнитного поля. Рост продолжается до тех пор, пока создаваемые магнитным полем силы не сравняются с гидродинамическими и не начнут обратно влиять на течение.

В теории кинематического динамо магнитное поле предполагается еще

не доросшим до этих значений и не влияющим на течение. Спрашивается, будет ли экспоненциально нарастать первоначально случайно заданное магнитное поле?

Математическая задача, выделенная здесь ЯБ, формулируется следующим образом.

Рассмотрим в трехмерном евклидовом пространстве векторное поле v , дивергенция которого равна нулю, с периодическими по всем трем координатам граничными условиями (поле скоростей несжимаемой жидкости). Мы предполагаем, что это поле задано и со временем не меняется.

Рассмотрим еще одно поле, B , также дивергенции нуль и такой же периодичности (магнитное поле). Перенос магнитного поля B полем скоростей v определяется условием «вмороженности»: бесконечно малый вектор, пропорциональный B , переносится текущей жидкостью так, как если бы он был нарисован на частицах (и растягивался вместе с ними).

Кроме этого переноса, действует еще механизм «диффузии» с малым коэффициентом магнитной вязкости D . Таким образом, окончательное уравнение эволюции магнитного поля B имеет вид

$$\partial B / \partial t = v \Delta B - B \nabla v + D \nabla^2 B.$$

Поле скоростей v осуществляет кинематическое динамо (при данном D), если это уравнение имеет экспоненциально растущее решение, $B = \exp(\gamma t) B_0$, $\text{Re } \gamma > 0$.

Инкремент γ зависит от магнитной вязкости D . Динамо называется быстрым (это понятие введено ЯБ), если инкремент остается положительным (и большим некоторого положительного числа) при сколь угодно малых значениях магнитной вязкости D .

Проблема быстрого кинематического динамо состоит в следующем: существует ли поле v , осуществляющее быстрое динамо? На сегодняшний день эта математическая проблема для стационарного течения v не решена, и трудно сказать, в какую сторону она решится.

ЯБ доказал (1956 г., статья 7 в настоящем томе), что двумерное течение $v_x(x, y)$, $v_y(x, y)$ не способно осуществлять кинематическое динамо (для частного случая осесимметричной геометрии течения и магнитного поля это было отмечено английским ученым Т. Каулингом в 1934 г.).

Позже в совместной работе ЯБ с А. А. Рузмайкиным (статья 8 в настоящем томе) эта теорема была обобщена на случай, когда двумерное течение зависит от всех трех координат x, y, z . В этой же работе введено понятие *медленного* динамо, инкремент которого стремится к нулю или становится отрицательным при стремлении к нулю магнитной вязкости. Любопытно, что в случае осесимметричного течения, рассмотренного Т. Каулингом, антидинамо теорема, вообще говоря, неверна. Достаточно отказаться от требования осевой симметрии магнитного поля, чтобы получить медленное динамо.

Общая «антидинамо теорема» Зельдовича связана с тем, что в двумерном односвязном⁹ случае поле дивергенции 0 задается инвариантно связанным с ним *скаляром* («функцией тока» или «функцией Гамильтона»). Если поле вморожено в жидкость, то соответствующий скаляр переносится потоком,

⁹ Влияние топологии области течения исследовано ЯБ совместно с В. И. Арнольдом, А. А. Рузмайкиным, Д. Д. Соколовым [66].

в частности, интеграл его квадрата сохраняется при $D = 0$ и убывает при $D > 0$, почему динамо и невозможно.

В трехмерном случае это рассуждение не проходит. Более того, известны поля скоростей дивергенции нуль, экспоненциально растягивающие замороженное магнитное поле. Например, машинный эксперимент (М. М. Энона, Франция, 1966 г.) показывает что этим свойством обладает, скажем, поле с компонентами $(\cos y + \sin z, \cos z + \sin x, \cos x + \sin y)$. Согласно представлениям современной теории динамических систем, свойством экспоненциально растягивать частицы обладает всякое трехмерное поле общего положения (исключения составляют лишь особенные поля скоростей специального вида, например такие, у которых все линии тока замкнуты или укладываются на двумерные замкнутые поверхности).

Таким образом, при $D = 0$ в стационарном потоке усиливать магнитное поле будет, по-видимому, почти любое трехмерное поле скорости, например — выписанное выше (математически строго это не доказано, но с практической достоверностью установлено в машинных экспериментах).

Однако совершенно неясно, как будет себя вести магнитное поле при малых конечных значениях магнитной вязкости D . Дело в том, что растущая при $D = 0$ мода поля B , вообще говоря, очень изрезана (насыщена высокими гармониками). Диффузия быстро гасит высокие гармоники; проблема состоит в том, чтобы выяснить, что победит — растяжение частиц потоком, увеличивающее магнитное поле, или диффузия, уменьшающая ее.

Интересно отметить, что быстрое стационарное кинематическое динамо построено на подходящих, однако необычных, трехмерных многообразиях. В этих примерах быстрее всего растущая при $D = 0$ мода поля B не изрезана. По-видимому, в областях обычного трехмерного пространства или в периодической задаче такая ситуация невозможна.

То, что механизм экспоненциального растяжения частиц жидкости вообще возможен и должен приводить к эффекту динамо, ЯБ объяснил совместно с С. И. Вайнштейном (см. [67]) с помощью наглядной модели (рис. 2). Кольцо (1 на рис. 2) растягивается и складывается подобно аптечной резинке (2). Объем кольца при этом не меняется, а длина (и, следовательно, направленное вдоль кольца магнитное поле) увеличивается.

ЯБ предполагает, что 1) быстрое динамо, основанное на этом механизме, можно осуществить периодическим по времени трехмерным течением жидкости, но что 2) быстрое кинематическое динамо (в трехмерном пространстве со стационарным потоком и периодическими граничными условиями) невозможно.

На сегодня ни то, ни другое формально, с полной строгостью, не доказано.

Особая роль трехмерности рассматриваемого механизма усиления поля становится особенно ясной при сравнении с внешне похожим циклом, предложенным ранее шведским ученым Х. Альфвеном (1950 г.) [68]. В цикле Альфвена (рис. 3 — заимствован из [68]) начальная трубка (1) вытягивается и противоположные стороны заполненного магнитными силовыми линиями кольца (2) сближаются при движении жидкости. Затем происходит разрыв на два независимых кольца (3), которые накладываются друг на друга, что приводит в конце концов к удвоению поля (4), как и в примере Зельдовича. В отличие от последнего, однако, этот цикл может осуществляться и плоскими движениями, но одна из его стадий — разрыв кольца — требует нарушения замороженности поля. В этом смысле пример Х. Альфвена служит иллюстрацией «медленного динамо», а не быстрого, как пример Зельдовича.

Рис. 2

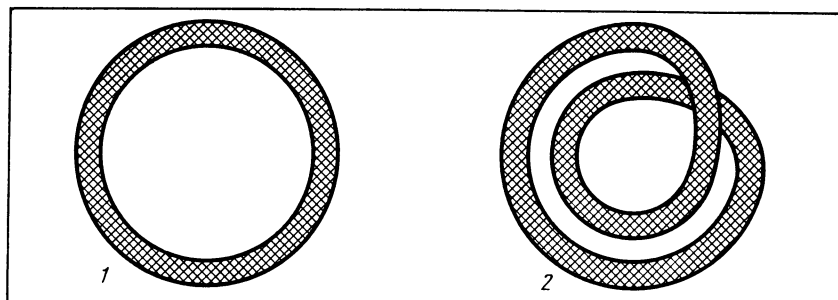
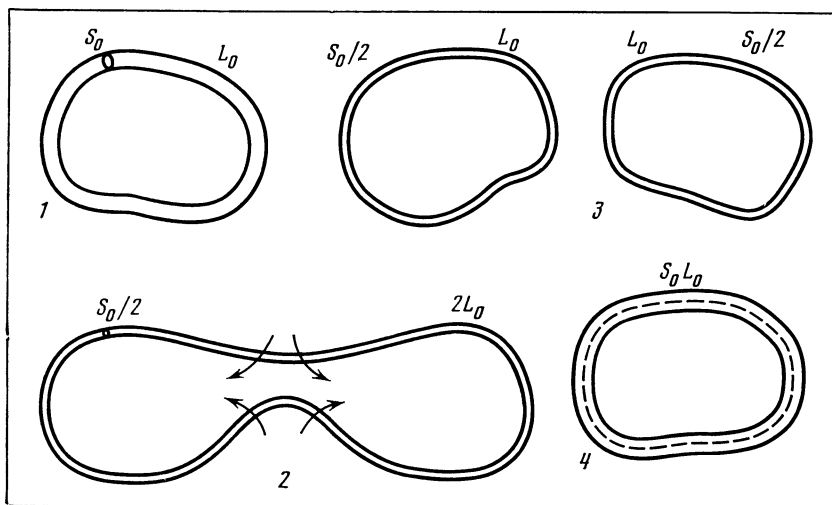


Рис. 3



Указанное выше стационарное поле скоростей $v_x = \cos y + \sin z \dots$ осуществляет кинематическое динамо лишь при некоторых ограниченных значениях Re^{-1} [(порядка 0,01—0,05, вычисления Е. И. Коркиной, см. [69]).

Проблема кинематического динамо в стационарном поле скорости математически может трактоваться как проблема исследования влияния малой диффузии или ошибки округления на энтропию Колмогорова—Синая (или показатель Ляпунова) динамической системы, заданной полем скоростей v . Эта проблема, активно разрабатываемая ЯБ, таким образом, носит и общематематический характер, и каждое продвижение в ней является одновременным продвижением в нескольких (на первый взгляд, далеких друг от друга) разделах современной математики.

ЯБ принадлежит высоко оцененный многими математиками учебник «Высшая математика для начинающих и ее приложения к физике» [70] (последнее издание, совместное с И. М. Ягломом, — «Высшая математика для начинающих физиков и техников» [71]).

Необходимость написания этой кн иги диктовалась своеобразным положением, сложившимся в математике середины XX в. Дедуктивно-аксиоматический стиль, возникший в конце XIX столетия в работах по обоснованиям математики, нашел много сторонников. (Как говорил американский ученый

Б. Рассел, пропагандируя аксиоматический метод, последний имеет много преимуществ, подобных преимуществам воровства перед честным трудом.) К середине XX в. этот метод широко распространился и в преподавании математики.

Практически это сводится к тому, что огромное количество понятий, выработанных в процессе длительного исторического развития, сообщается учащимся в виде логически безупречных, но совершенно непонятных определений (смысл которых, подобно притчам, объясняют разве лишь посвященным).

Важные содержательные факты, вроде теоремы Пифагора, превращаются тогда в малозаметные определения. Замена теорем определениями, конечно, формально сокращает число страниц в учебниках, но зато не оставляет учащемуся никакой надежды понять, почему нужно рассматривать именно такие определения, и создает иллюзию, будто математика изучает следствия произвольных аксиом.

К сожалению, на этом языке было написано так много математических текстов, что к середине XX в. сделалась реальностью угроза полного разрыва между математикой и всем остальным естествознанием.

Груз «строгих» обоснований заставил выбрасывать из учебников анализа все сколько-нибудь нетривиальные и по-настоящему интересные приложения. Сравнение типичных выхолащенных современных учебников с блестящими курсами, написанными пятьюдесятью годами раньше (например, немецких математиков Р. Куранта, Д. Гильберта и др.), ясно показывает, как много важного было потеряно с внедрением аксиоматического и теоретико-множественного метода в преподавании.

ЯБ одним из первых начал бить тревогу и деятельно исправлять положение. Его «Высшая математика для начинающих и ее приложения к физике» явилась значительной вехой на пути возрождения содержательности курсов математики. В настоящее время даже некоторые наиболее яростные критики этой книги перешли на близкие к ней точки зрения. И действительно, трудно не согласиться, что умение «вычислять площади любых фигур за половину четверти часа, — как говорил Ньютон, — важнее для учащегося, чем умение доказывать существование середины любого отрезка или существование интеграла от непрерывной функции».

И если многим «начинающим физикам и техникам» учебник ЯБ позволил овладеть содержательной математикой, не теряя времени на обоснования, то некоторых математиков эта книга повернула к увлекательным реальным задачам физики и техники¹⁰.

Сравнивая подходы физиков (Р. Гука) и математиков (себя самого) к одним и тем же проблемам, И. Ньютон писал: «Математики, которые все открывают и решают, и выполняют свою работу, должны довольствоваться ролью сухих вычислителей и чернорабочих. Другие, которые все хватают

¹⁰ Редколлегия считает нужным отметить и другие положительные реакции математиков на книгу ЯБ. Министерство просвещения РСФСР в 1968 г. по представлению Ученого совета Института прикладной математики АН СССР под председательством М. В. Келдыша рекомендовало книгу «Высшая математика для начинающих и ее приложения к физике» в качестве учебного пособия для физико-математических школ и факультативных занятий. Один из крупнейших американских математиков Липман Берс писал: «Наконец, мне хотелось отметить влияние, оказанное на меня двумя весьма нестандартными книгами по математическому анализу: историческим обзором, написанным выдающимся математиком О. Теплицем, и учебником известного физика Я. Зельдовича (пока, к сожалению, мало доступным английскому и американскому читателю)».

на лету и на все претендуют, уносят все достижения как своих последователей, так и своих предшественников».

ЯБ ставит своей задачей в учебнике (как и в своих работах) объединить достоинства обоих подходов: и гуковскую свободу в «измышлении гипотез» при построении математических моделей реальности, и ньютоновскую строгость при исследовании этих моделей:

«В исследованиях природы необходимо все: владение математическим аппаратом и преодоление математических трудностей, идейная смелость и физическая интуиция, умело поставленный эксперимент и математическое моделирование — все эти очень разные подходы равно необходимы, только сплав их ведет к продвижению вперед» [71, с. 469].

Отметим также два учебника: «Элементы прикладной математики» (совместно с А. Д. Мышкисом) [72] и «Элементы математической физики. Т. 1. Среда из невзаимодействующих частиц» (совместно с А. Д. Мышкисом) [73], являющиеся продолжением «Высшей математики для начинающих...» ЯБ издания 1960 г. и написанные с тех же педагогических позиций.

* * *

Годы не имеют власти над Я. Б. Зельдовичем. Он продолжает работать с юношеским жаром. В последнее время больше внимания он уделяет вопросам космологии, но в силу старой привязанности руководит Научным советом АН СССР по проблеме «Теоретические основы процессов горения».

Работы Я. Б. Зельдовича, как всегда, приковывают внимание советских и зарубежных ученых.

В следующей книге избранных трудов ЯБ («Частицы, ядра, Вселенная») будут помещены биографические статьи и очерки о творчестве А. Эйнштейна [46]*, о выдающемся советском физике академике Б. П. Константинове [47]* и о крупном ученом профессоре Д. А. Франк-Каменецком [48]*. Эти статьи характеризуют не только тех, кому они посвящены, они раскрывают также устремления и мироощущение самого ЯБ, так же, как и его самокритичная научная автобиография [49]*.

Родина высоко оценила научную деятельность Я. Б. Зельдовича. Он избран действительным членом Академии наук СССР, трижды удостоен звания Героя Социалистического Труда, награжден многими орденами. Я. Б. Зельдович является лауреатом Ленинской премии, четыре раза ему присуждалась Государственная премия СССР. Он избран иностранным членом многих зарубежных академий: Немецкой академии Леопольдина, Американской академии искусств и наук (Бостон, США), Королевского общества в Лондоне, Национальной Академии наук США, и Венгерской Академии наук.

Я. Б. Зельдович по-прежнему выпускает статьи и сам, и с учениками, с товарищами по работе. Как всегда, жизнерадостен и остроумен. Годы и всемирная известность, как и у большинства действительно крупных ученых, не отразились на нем бременем важности.

Мы горячо желаем Якову Борисовичу доброго здоровья и еще многих лет крепкого, напряженного труда.

Редколлегия

ЛИТЕРАТУРА, ЦИТИРОВАННАЯ В ВВОДНОЙ СТАТЬЕ

1. Крылов О. В.— Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 15—29; в кн.: Сборник трудов Всесоюзной конференции по механизмам каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1982, с. 35.
2. Roginsky S. Z., Zeldovich Ya. B.— Acta physicochim. URSS, 1934, vol. 1, p. 554—594; Зельдович Я. Б.— Журн. физ. химии, 1935, т. 6, с. 234—242; Acta physicochim. URSS, 1934, vol. 1, p. 449—469.
3. Aharoni C., Tomkins F. C.— In: Advance in catalysis. N. Y.; L., 1970, vol. 21, p. 1—12.
4. Gomer R.— Discuss. Faraday Soc., 1959, vol. 28, p. 29—36.
5. Palmer R. L.— Chem. Technol., 1978, vol. 80, p. 702—709.
6. Zeldovich Ya. B., Roginsky S. Z.— Acta physicochim. URSS, 1932, vol. 8, p. 361—363.
7. Зельдович Я. Б., Компанеев А. С.— В кн.: Сборник, посвященный 70-летию академика А. Ф. Иоффе. М.: Изд-во АН СССР, 1950, с. 61—71.
8. Roginsky S. Z., Sena L. A., Zeldovich Ya. B.— Phys. Ztschr. Sowietunion, 1932, Bd. 1, S. 630—639.
9. Зельдович Я. Б., Овчинников А. А.— Письма в Журн. эксперим. и теорет. физики, 1971, т. 13, с. 636—638.
10. Зельдович Я. Б., Максимов Л. А.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1975, т. 70, с. 76—80.
11. Зельдович Я. Б., Собельман И. И.— Письма в Журн. эксперим. и теорет. физики, 1975, т. 21, с. 368—373.
12. Зельдович Я. Б.— Успехи физ. наук, 1975, т. 115, с. 161—197.
13. Зельдович Я. Б.— Успехи физ. наук, 1973, т. 110, с. 139—151.
14. Базь А. И., Зельдович Я. Б., Переломов А. М. Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике. 2-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1971. 480 с.
15. Зельдович Я. Б. Теория ударных волн и введение в газодинамику. М.: Изд-во АН СССР, 1946. 186 с.
16. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. 2-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1966. 686 с.
17. Zeldovich Ya. B., Raizer Yu. P. Physics of shock waves and high temperature hydrodynamics phenomena. N. Y.: Acad. press, 1966. Vol. 1. 464 p.; Vol. 2. 451 p.
18. Эйнштейн А. Собр. научных трудов. М.: Наука, 1966, т. 3. с. 423—429.
19. Зельдович Я. Б., Гершаник Я. Т., Розловский А. И.— Журн. физ. химии, 1950, т. 24, с. 85—95.
20. Зельдович Я. Б.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1957, т. 32, с. 1577—1578.
21. Райзер Ю. П.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1957, т. 33, с. 101—104.
22. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П.— Успехи физ. наук, 1957, т. 63, с. 613—641.
23. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1964, т. 47, с. 1150—1161.
24. Зельдович Я. Б., Кормер С. Б., Сеницын М. В., Куряпин А. И.— Докл. АН СССР, 1958, т. 122, с. 48—50.
25. Зельдович Я. Б., Кормер С. Б., Кришкевич Г. В., Юшко К. Б.— Докл. АН СССР, 1964, т. 158, с. 1051—1063.
26. Зельдович Я. Б., Кормер С. Б., Кришкевич Г. В., Юшко К. Б.— Физика горения и взрыва, 1969, т. 5, с. 312—315.
27. Сборник статей по теории горения. М.; Л.: Оборонгиз, 1940.
28. Химическая кинетика и цепные реакции: К семидесятилетию академика Н. Н. Семёнова. М.: Наука, 1966.
29. Теория горения и взрыва. М.: Наука, 1981.
30. Теория горения порохов и взрывчатых веществ. М.: Наука, 1982.
31. Зельдович Я. Б., Семёнов Н. Н.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1940, т. 10, с. 1116—1136, 1427—1440.
32. Барский Г. А., Зельдович Я. Б.— Журн. физ. химии, 1951, т. 25, с. 523—537.
33. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Магвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 478 с.
34. Зельдович Я. Б., Истратов А. Г., Кидин Н. И., Либрович В. Б.— Препринт Института проблем механики АН СССР. М., 1980, № 143. 15 с.; Combust. Sci. and Technol., 1980, vol. 24, p. 1—13; Arch. Combust., 1981, vol. 1, p. 181—202.
35. Зельдович Я. Б.— Физика горения и взрыва, 1971, т. 7, с. 463—476.
36. Гельфанд И. М.— Успехи мат. наук, 1959, т. 14, с. 87—94.
37. Aronson D. G., Weynberger H. F.— In: Lecture note in mathematics. N. Y.: Springer, 1975, vol. 44, p. 5—49.

38. Aronson D. G., Weynberger H. F.— *Adv. Math.*, 1978, vol. 30, p. 33—76.
39. Баренблатт Г. И., Зельдович Я. Б.— *ПММ*, 1957, т. 12, с. 856—859.
40. Зельдович Я. Б., Харитон Ю. Б.— *Успехи физ. наук*, 1941, т. 23, с. 329—348.
41. Зельдович Я. Б., Саакян Д. Б.— *Журн. эксперим. и теорет. физики*, 1980, т. 78, с. 1233—1236.
42. Зельдович Я. Б.— *Журн. эксперим. и теорет. физики*, 1959, т. 36, с. 1952—1953.
43. Зельдович Я. Б., Герштейн С. С.— *Успехи физ. наук*, 1960, т. 71, с. 581—630.
44. Брагинский В. Б., Зельдович Я. Б., Мартынов В. К., Мигулин В. В.— *Журн. эксперим. и теорет. физики*, 1967, т. 52, с. 29—39.
45. Зельдович Я. Б.— *Успехи физ. наук*, 1965, т. 86, с. 303—314.
46. Зельдович Я. Б., Окунь Л. Б., Пикельнер С. Б.— *Успехи физ. наук*, 1965, т. 87, с. 113—124.
47. Зельдович Я. Б., Смородинский Я. А.— *Журн. эксперим. и теорет. физики*, 1961, т. 41, с. 907—911.
48. Шварцман В. Ф.— *Письма в Журн. эксперим. и теорет. физики*, 1969, т. 9, с. 315—317.
49. Зельдович Я. Б., Кобзарев И. Ю., Окунь Л. Б.— *Журн. эксперим. и теорет. физики*, 1974, т. 67, с. 3—11.
50. Зельдович Я. Б., Долгов А. Д.— *Успехи физ. наук*, 1980, т. 130, с. 559—614.
51. Zeldovich Ya. B., Okun' L. B.— *Phys. Lett. B*, 1978, vol. 78, p. 597—598.
52. Зельдович Я. Б.— *Журн. эксперим. и теорет. физики*, 1977, т. 72, с. 18—21.
53. Будкер Г. И.— *Успехи физ. наук*, 1966, т. 89, с. 553—575.
54. Базь А. И., Зельдович Я. Б., Гольданский В. И., Гольдберг В. З. *Легкие и промежуточные ядра вблизи границ нуклонной стабильности*. М.: Наука, 1972. 172 с.
55. Дорошкевич А. Г., Зельдович Я. Б., Новиков И. Д.— *Журн. эксперим. и теорет. физики*, 1965, т. 49, с. 170—181.
56. Дорошкевич А. Г., Новиков И. Д.— *Докл. АН СССР*, 1964, т. 154, с. 809—811.
57. Зельдович Я. Б., Новиков И. Д. *Релятивистская астрофизика*. М.: Наука, 1967. 654 с.
58. Зельдович Я. Б., Новиков И. Д. *Теория тяготения и эволюции звезд*. М.: Наука, 1971. 484 с.
59. Зельдович Я. Б., Новиков И. Д. *Строение и эволюция Вселенной*. М.: Наука, 1975. 735 с.
60. Zeldovich Ya. B., Doroshkevich A. G., Longair M. S.— *Month. Notic. Roy. Astron. Soc.*, 1970, vol. 147, p. 139—144.
61. Бисноватый-Коган Г. С., Зельдович Я. Б.— *Астрофизика*, 1969, т. 5, с. 425—432.
62. Зельдович Я. Б.— *Успехи физ. наук*, 1981, т. 133, с. 479—503.
63. Зельдович Я. Б., Мамаев А. В., Шандарин С. Ф.— *Успехи физ. наук*, 1983, т. 139, с. 153—163.
64. Arnold V. I., Shandarin S. F., Zeldovich Ya. B.— *Journ. Geophys. Astrophys. Fluid Dynamics*, 1982, vol. 20, p. 111—125.
65. Шандарин С. Ф.— *Письма в Астрон. журн.*, 1983, т. 9, с. 195—199.
66. Арнольд В. И., Зельдович Я. Б., Рузмайкин А. А., Соколов Д. Д.— *Докл. АН СССР*, 1982, т. 266, с. 1357—1361.
67. Зельдович Я. Б., Вайнштейн С. И.— *Успехи физ. наук*, 1972, т. 106, с. 431—457.
68. Alfven H.— *Tellus*, 1950, vol. 2, p. 74—83.
69. Арнольд В. И.— *Успехи мат. наук*, 1983, т. 38, с. 226—235.
70. Зельдович Я. Б. *Высшая математика для начинающих и ее приложения к физике*. М.: Физматгиз, 1960. 460 с. 5-е изд. М.: Наука, 1970. 560 с.
71. Зельдович Я. Б., Яглом И. М. *Высшая математика для начинающих физиков и техников*. М.: Наука, 1982. 510 с.
72. Зельдович Я. Б., Мышкис А. Д. *Элементы прикладной математики*. 3-е изд. М.: Наука, 1972. 592 с.
73. Зельдович Я. Б., Мышкис А. Д. *Элементы математической физики*. Т. 1. *Среда из взаимодействующих частиц*. М.: Наука, 1973. 351 с.
74. Šlygin A., Frumkin A.— *Acta physicochim. URSS*, 1935, vol. 3, p. 791—808.
75. Темкин М. И.— *Журн. физ. химии*, 1941, т. 15, с. 266—332.

ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ Я. Б. ЗЕЛЬДОВИЧА
«ЧАСТИЦЫ, ЯДРА, ВСЕЛЕННАЯ»
(М.: Наука, 1985)

СТРУКТУРА КНИГИ

Часть первая. Частицы и ядра

- I. Ядерная физика
- II. Теория элементарных частиц
- III. Атомная физика и излучение

Часть вторая. Астрофизика и космология

- I. Элементарные частицы и космология
- II. Общая теория относительности и астрофизика
- III. Нейтронные звезды, черные дыры, аккреция
- IV. Взаимодействие вещества и излучения во Вселенной
- V. Образование крупномасштабной структуры Вселенной
- VI. Наблюдательные эффекты в космологии

Часть третья. История физики. Персоналия

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ СПИСОК РАБОТ, ПУБЛИКУЕМЫХ В КНИГЕ *

Часть первая. Частицы и ядра

1. Зельдович Я. Б., Харитон Ю. Б. К вопросу о цепном распаде основного изотопа урана.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1939, т. 9, с. 1425—1427.
2. Зельдович Я. Б., Харитон Ю. Б. О цепном распаде урана под действием медленных нейтронов.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1940, т. 10, с. 29—36.
3. Зельдович Я. Б., Харитон Ю. Б. Кинетика цепного распада урана.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1940, т. 10, с. 477—482.
4. Зельдович Я. Б. К теории элементарных частиц. Сохранение ядерного заряда в возможный новый тип V-частиц.— Докл. АН СССР, 1952, т. 86, с. 505—508.
5. Зельдович Я. Б. О нейтринном заряде элементарных частиц.— Докл. АН СССР, 1953, т. 91, с. 1317—1320.
6. Зельдович Я. Б. О распаде заряженных л-мезонов.— Докл. АН СССР, 1954, т. 97, с. 421—424.
7. Зельдович Я. Б., Герштейн С. С. О мезонных поправках в теории β -распада.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1955, т. 29, с. 698—699.
8. Зельдович Я. Б., Гандельман Г. М. Об определении границ применимости квантовой электродинамики путем измерения магнитного момента электрона.— Докл. АН СССР, 1955, т. 105, с. 445—447.
9. Зельдович Я. Б. Тяжелый нейтральный мезон: распад и способ обнаружения.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1958, т. 34, с. 1644—1646.
10. Зельдович Я. Б. Несохранение четности первого порядка по константе слабого взаимодействия в рассеянии электронов и других эффектах.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1959, т. 36, с. 964—966.
11. Зельдович Я. Б., Окунь Л. Б., Пикельнер С. Б. Кварки: астрофизический и физико-химический аспекты.— Успехи физ. наук, 1965, т. 87, с. 113—124; Phys. Letters, 1965, vol. 17, p. 164—166.
12. Зельдович Я. Б., Герштейн С. С. Масса покоя мюонного нейтрино и космология.— Письма в Журн. эксперим. и теорет. физики, 1966, т. 4, с. 174—177.
13. Зельдович Я. Б. Космологическая постоянная и элементарные частицы.— Письма в Журн. эксперим. и теорет. физики, 1967, т. 6, с. 883—884.
14. Зельдович Я. Б. Интерпретация электродинамики как следствия квантовой теории.— Письма в Журн. эксперим. и теорет. физики, 1967, т. 6, с. 922—925.
15. Зельдович Я. Б. Хранение холодных нейтронов.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1959, т. 36, с. 1952—1953.
16. Зельдович Я. Б. О существовании новых изотопов легких ядер и уравнении состояния [нейтронов.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1960, т. 38, с. 1123—1131.

* Пронумерованные работы цитируются в вводной статье, остальные работы не пронумерованы, поскольку в вводной статье не упоминаются.

17. Зельдович Я. Б. Вихревые изомеры ядер.— Письма в Журн. эксперим. и теорет. физики, 1966, т. 4, с. 78—80.
18. Зельдович Я. Б. Квазистабильные состояния ядер с большим изотопическим спином у легких ядер.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1960, т. 38, с. 278—280.
- Зельдович Я. Б., Зыкин Ю. А. К теории развала ядер.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1940, т. 10, с. 831—834.
- Зельдович Я. Б. Уровни энергии в искаженном кулоновском поле.— Физика твердого тела, 1959, т. 1, с. 1637—1641.
- Зельдович Я. Б. К теории нестабильных состояний.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1960, т. 39, с. 776—780.
- Зельдович Я. Б. Квазиэнергия квантовой системы, подвергающейся периодическому воздействию.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1966, т. 51, с. 1492—1495.
- Зельдович Я. Б., Бисноватый-Коган Г. С., Сюняев Р. А. Равновесная концентрация позитронов в оптически тонкой релятивистской плазме.— Письма в Журн. эксперим. и теорет. физики, 1970, т. 12, с. 64—66.

Часть вторая. Астрофизика и космология

19. Зельдович Я. Б. Коллапс малой массы в общей теории относительности.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1962, т. 42, с. 641—643.
20. Зельдович Я. Б. Судьба звезды и выделение гравитационной энергии при аккреции.— Докл. АН СССР, 1964, т. 155, с. 67—69.
21. Зельдович Я. Б., Гусейнов О. Х. Коллапсировавшие звезды в составе двойных.— Астрон. журн., 1966, т. 43, с. 313—315.
22. Зельдович Я. Б., Гусейнов О. Х. Нейтронизация He^4 .— Письма в Журн. эксперим. и теорет. физики, 1965, т. 1, с. 11—17.
23. Зельдович Я. Б., Подурец М. А. Эволюция системы гравитационно-взаимодействующих точечных масс.— Астрон. журн., 1965, т. 42, с. 963—973.
24. Зельдович Я. Б. Нейтронные звезды и «черные дыры».— Успехи физ. наук, 1973, т. 110, с. 441—443.
25. Зельдович Я. Б. Дозвездное состояние вещества.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1962, т. 43, с. 1561—1562.
26. Зельдович Я. Б. «Горячая модель» Вселенной.— Успехи физ. наук, 1966, т. 89, с. 647—668.
27. Зельдович Я. Б., Курт В. Г., Сюняев Р. А. Рекомбинация водорода во Вселенной.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1968, т. 55, с. 278.
28. Зельдович Я. Б., Сюняев Р. А. Структура ударной волны в спектре излучения при бозе-конденсации фотонов.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1972, т. 62, с. 153—160.
29. Zeldovich Ya. B., Sunjaev R. A. The interaction of matter and radiation in hot-model Universe.— Astrophys. and Space Sci., 1969, vol. 4, p. 301—316.
30. Zeldovich Ya. B., Sunjaev R. A. The interaction of matter and radiation in hot-model Universe. II.— Astrophys. and Space Sci., 1970, vol. 7, p. 20—29.
31. Zeldovich Ya. B., Sunjaev R. A. Small scale fluctuations of relic radiation.— Astrophys. and Space Sci., 1970, vol. 7, p. 3—19.
32. Zeldovich Ya. B., Sunjaev R. A. The observation of relic radiation as a test of the nature of X-ray radiation from the clusters of galaxies.— Commun. Astrophys. and Space Sci., 1972, vol. 4, p. 173—178.
33. Зельдович Я. Б., Сюняев Р. А. Угловое распределение микроволнового фона и его интенсивность в направлениях на скопления галактик.— Письма в Журн. эксперим. и теорет. физики, 1980, т. 6, с. 545—547.
34. Зельдович Я. Б. Распад однородного вещества на части под действием тяготения.— Астрофизика, 1970, т. 6, с. 319—335.
35. Зельдович Я. Б., Дорошкевич А. Г., Сюняев Р. А. Образование галактик во фридмановских моделях Вселенной.— В кн.: Космология. Теория и наблюдения. М.: Мир, 1978, с. 277—292.
36. Зельдович Я. Б. Теория крупномасштабной структуры Вселенной.— В кн.: Крупномасштабная структура Вселенной. М.: Мир, 1981, с. 452—464.
37. Зельдович Я. Б., Шандарин С. Ф. «Черные» области во Вселенной.— Письма в Астрон. журн., 1982, т. 8, с. 131—135.
38. Зельдович Я. Б. Происхождение ячеистой крупномасштабной структуры Вселенной.— Письма в Астрон. журн., 1982, т. 8, с. 195—197.
39. Зельдович Я. Б., Сюняев Р. А. Астрономические следствия массы покоя нейтрино. I. Вселенная.— Письма в Астрон. журн., 1980, т. 6, с. 451—456.

40. Зельдович Я. Б., Дорошкевич А. Г., Сюняев Р. А., Хлопов М. Ю. Астрономические следствия массы покоя нейтрино. II. Спектр возмущений плотности и флуктуации микроволнового фона.— Письма в Астрон. журн., 1980, т. 6, с. 457—464.
41. Зельдович Я. Б., Дорошкевич А. Г., Сюняев Р. А., Хлопов М. Ю. Астрономические следствия массы покоя нейтрино. III. Нелинейная стадия развития возмущений и скрытая масса.— Письма в Астрон. журн., 1980, т. 6, с. 465—469.
42. Zeldovich Ya. B., Pitaeviskii L. P. On the possibility of the creation of particles by a classical gravitational field.— Commun Math. Phys., 1971, vol. 23, p. 185—188.
43. Зельдович Я. Б. Генерация волн вращающимся телом.— Письма в Журн. эксперим. и теорет. физики, 1970, т. 12, с. 443—447.
44. Зельдович Я. Б., Старобинский А. А. Рождение частиц и поляризация вакуума в гравитационном поле.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1971, т. 61, с. 2161—2175.
45. Grishuk L. P., Zeldovich Ya. B. Complete cosmological theory.— In: Quant. structure of space and time/ Ed. M. Duff, C. Ishem. Cambridge: University press, 1982, p. 409—415.
- Zeldovich Ya. B., Khlopov M. Yu. On the concentration of relic magnetic monopoles in the Universe.— Phys. Lett., 1978, vol. 78B, p. 239—241.
- Зельдович Я. Б. Аналог зееман-эффекта в гравитационном поле вращающейся звезды.— Письма в Журн. эксперим. и теорет. физики, 1965, т. I, с. 40—43.
- Зельдович Я. Б. Рождение частиц в космологии.— Письма в Журн. эксперим. и теорет. физики, 1970, т. 12, с. 443—445.
- Зельдович Я. Б., Старобинский А. А. О скорости рождения частиц в гравитационных полях.— Письма в Журн. эксперим. и теорет. физики, 1977, т. 26, с. 373—377.
- Zeldovich Ya. B. Hypothesis, unifying the structure and the entropy of the Universe.— Mon. Not. Astr. Roy. Soc., 1972, vol. 160, p. 1p—3p.
- Зельдович Я. Б. О ядерных реакциях в сверхплотном холодном водороде.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1957, т. 33, с. 991—993.
- Зельдович Я. Б., Подурец М. А. Нейтринная светимость звезды при гравитационном коллапсе в общей теории относительности.— Докл. АН СССР, 1964, т. 156, с. 57—60.
- Зельдович Я. Б., Шакура Н. И. Рентгеновское излучение при аккреции газа на нейтронную звезду.— Астрон. журн., 1969, т. 46, с. 225—236.
- Зельдович Я. Б., Дмитриев Н. А. Энергия случайного движения в расширяющейся Вселенной.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1963, т. 45, с. 1150—1155.
- Зельдович Я. Б., Дорошкевич А. Г. Развитие возмущений произвольной формы в однородной среде с малым давлением.— Астрон. журн., 1963, т. 40, с. 807—811.
- Zeldovich Ya. B., Sunyaev R. A. Formation of clusters of galaxies protocluster fragmentation and intergalactic gas heating.— Astron. and Astrophys., 1972, vol. 20, p. 189—200.
- Зельдович Я. Б., Бисноватый-Коган Г. С. Развитие возмущений в расширяющейся Вселенной из свободных частиц.— Астрон. журн., 1970, т. 47, с. 942—947.
- Зельдович Я. Б., Сюняев Р. А. Пекулярные скорости скоплений галактик и средняя плотность вещества во Вселенной.— Письма в Астрон. журн., 1980, т. 6, с. 737—741.
- Zeldovich Ya. B. Topological and percolation properties of potential mapping with glueing.— Proceed. of Nat. Acad. Sci. USA, ser. Math., 1983, vol. 80, p. 2410—2411.

Часть третья. История физики. Персоналия

46. Альберт Эйнштейн.
47. Памяти друга (Б. П. Константинов).
48. Научный путь Д. А. Франк-Каменецкого.
49. Автобиографическое послесловие.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

- I. АДСОРБЦИЯ И КАТАЛИЗ
- II. ГИДРОДИНАМИКА.
МАГНИТОГИДРОДИНАМИКА.
ТЕПЛОПЕРЕДАЧА.
АВТОМОДЕЛЬНОСТЬ
- III. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ.
МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА
- IV. ТЕОРИЯ УДАРНЫХ ВОЛН

АДСОРБЦИЯ И КАТАЛИЗ

1

К ТЕОРИИ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ФРЕЙНДЛИХА *

§ 1. Огромное большинство экспериментальных данных по адсорбции газов на поверхностях твердых тел совершенно не укладывается в выведенные Лэнгмюром простые законы. Более того, даже линейность изотермы адсорбции при очень малых заполнениях, вытекающая для адсорбции на однородной поверхности из общих законов статистической механики, независимо от тех или иных предположений о взаимодействии между адсорбированными частицами, зависимости их потенциальной энергии от расстояния и т. п.¹, — даже эта линейность начального участка изотермы представляет собой не столько однозначный результат опыта, сколько предположения теоретиков [1].

Из различных предлагавшихся эмпирических уравнений изотермы адсорбции наибольшее значение, несомненно, имеет изотерма

$$q = Cp^{1/n}. \quad (1)$$

Значение ее для описания экспериментальных данных убедительно освещается в известной монографии Мак Бэна [2, с. 5]. Формула эта была введена в свое время по аналогии с распределением вещества между фазами, в которых последнее находится в разных состояниях ассоциации. Однако экспериментальные значения очень скоро показали невозможность такого толкования: это не позволяют ни дробные значения n , плавно меняющиеся с температурой, ни такие значения его, как $n = 10$ для адсорбции иода на крахмале [3].

Изотерма (1) нередко получается [1] в условиях, когда физически исключена диссоциация адсорбированных молекул, например при адсорбции O_2 и Ag на SiO_2 при низких температурах [4].

Заметим, что так как полная адсорбция ограничена величиной поверхности, по крайней мере, в условиях, далеких от конденсации, то при больших заполнениях неизбежно начинаются отклонения экспериментальных данных от уравнения (1), где $\lim q = \infty$. Было бы, однако, неправильно считать, что это уравнение лишь постольку удовлетворяет экспериментальным данным, поскольку оно практически совпадает с изотермой Лэнгмюра в некоторой ее средней части [5]. Во многих случаях снятые изотермы, удовлетворяющие при больших заполнениях формуле Лэнгмюра (правильно описывающей насыщение поверхности), определенно отклоняются от нее при малых заполнениях, следуя нелинейному закону (1) (ср. ниже 4).

* Acta physicochimica URSS, 1934, vol. 1, N 6, p. 961—974.

¹ Мы исключаем лишь возможность диссоциации в адсорбированном слое.

§ 2. Рассмотрим различные предложенные объяснения изотермы (1).

Хакраварти и Дар [6] выводили изотерму (1) из представления о мультиплетной адсорбции. При этом, если одна адсорбированная частица занимает n пустых мест на поверхности, то Хакраварти и Дар предполагают, что вероятность адсорбции пропорциональна $(1 - \vartheta^n)^n$, а вероятность десорбции ϑ^n (см.²).

Но такие выражения могут быть получены только при допущении, что n пустых участков, занимаемых адсорбирующей частицей, могут быть расположены как угодно далеко друг от друга, что любые n занятых мест поверхности, освобождаясь одновременно, выбросят с поверхности молекулу адсорбированного вещества.

Другими словами, те формулы, которые пишут Хакраварти и Дар, соответствуют предположению о диссоциации адсорбированной частицы на n отдельных частей. От этого предположения сами авторы отказываются в начале статьи.

Цейзе [7], по-видимому, независимо от них рассматривал частный случай мультиплетной адсорбции, а именно: адсорбцию молекулы на двух пустых местах поверхности; при этом наряду с пропорциональностью вероятности адсорбции $(1 - \theta)^2$ (в наших обозначениях) в его работе делаются также весьма странные предположения относительно механизма десорбции. Несмотря на то, что рассматривается равновесие, при котором температура адсорбента не отличается от температуры окружающего газа, Цейзе пишет: «Уход (адсорбированных молекул) с единицы поверхности должен состоять из тех молекул, которые выбиты попавшими в них молекулами (из газовой фазы), так как нельзя предполагать, что однажды адсорбированные молекулы газа смогут освободиться под влиянием одних только незначительных импульсов (толчков) тепловое движение лежащих под ними молекул твердого тела»³.

Но замечательнее всего то, что, если принять утверждение Цейзе, получается, что и адсорбция, и десорбция пропорциональны давлению в газовой фазе. Равновесное адсорбированное количество оказывается не зависящим от давления. Изотерма получается у Цейзе лишь благодаря тому, что несколькими строчками ниже он забывает о пропорциональности вероятности десорбции $\vartheta = \mu$ числу ударов о поверхность μ и в дальнейшем обращается с ν как с постоянной.

Выше отмечалась совершенная общность линейности начального участка изотермы адсорбции на однородной поверхности. Изотермы, выведенные Хакраварти и Даром $q = Cp^{1/n}/(b + p^{1/n})$ и Цейзе $q = [ap/(p + b)]^{1/2}$, интересны в том смысле, что вместе с нелинейностью изотермы вначале ($q \sim p^{1/n}$; $q \sim \sqrt{p}$) они отражают и стремление адсорбции к насыщению при $p \rightarrow \infty$.

Группа выводов изотермы (1) основывается на известной формуле Гиббса

$$q = \frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \lg p} = \frac{p}{RT} \frac{d\sigma}{dp},$$

причем уравнение (1) получается при помощи того или иного незаконченного предположения о зависимости поверхностного натяжения σ от q : $\pi\Omega = nRT$, где $\pi = \sigma_0 - \sigma$ — плоское давление; Ω — площадь, занятая одним граммом адсорбированного вещества, величина, обратная q (Ридиел [8]);

² Через ϑ мы обозначаем занятую долю поверхности: $\vartheta = 1 - \theta$ в обозначениях Хакраварти и Дара.

³ Слова в скобках и разрядка моя. — Я. З.

$\sigma = \sigma_0 (1 - q/q_\infty)$ (Хакраварти и Дар [6]); взятое *ad hoc* $(\sigma_0 - \sigma)/\sigma = Cp^{1/n}$ (Фрейндлих [9]).

Между тем очевидно, что при достаточном разбавлении любое адсорбированное вещество ведет себя независимо от его двухмерной подвижности как двухмерный идеальный газ с уравнением состояния $p\Omega = RT$. Вместе с уравнением Гиббса это является одним из доказательств (если только они нужны) линейности начала изотермы адсорбции на однородной поверхности.

§ 3. Для некоторого количества элементарных участков с данными свойствами (теплотой адсорбции и колебательным объемом), произвольно распределенных по поверхности, должна строго получаться изотерма адсорбции Лэнгмюра

$$q = ap/(p + b) \quad (2)$$

(при обычных предположениях об адсорбции на каждом участке не больше одной молекулы и о возможности пренебречь взаимодействием). В этой формуле b зависит от свойств рассматриваемых участков, a пропорционально их числу.

Изотерма линейна при $p \ll b$; при p одного порядка с b рост q начинает сильно отставать от роста p . Поэтому нелинейность экспериментальной изотермы адсорбции в некоторой области давлений следует считать (опять-таки в отсутствие диссоциации или сильного взаимодействия адсорбированных частиц) доказательством наличия на поверхности точек со значением b формулы Лэнгмюра (для данного газа) порядка величины исследованных давлений.

Рациональное объяснение уравнения (1) будет дано, если мы найдем такое распределение точек поверхности по их адсорбционной способности, чтобы наложение изотермы Лэнгмюра на каждом «сорт» точек привело к $q = Cp^{1/n}$. Математическая задача формулируется как интегральное уравнение первого рода

$$q(p) = p \int_0^\infty [a(b)/(p + b)] db, \quad (3)$$

где $q(p)$ — уравнение наблюдаемой изотермы адсорбции, а $a(b)$ — искомая функция. Конечному пределу адсорбции при $p \rightarrow \infty$ соответствует сходимость интеграла $\int_0^\infty a(b) db$ к q_∞ . В оригинальной трактовке Лэнгмюром [5] ад-

сорбции на неоднородной поверхности мы встречаемся с двумя видами формул: для адсорбции на кристаллической поверхности Лэнгмюр пишет

$$q = \sum_i [a_i p / (p + b_i)], \quad (4)$$

для адсорбции на аморфной поверхности, где возможно непрерывное изменение b , им дается выражение для q :

$$q = \int [ap / (p + b)] dS. \quad (4a)$$

Интеграл берется по всей геометрической поверхности, не выделяются и не собираются воедино все точки с одинаковыми b , не вводится функция $a(b)$.

Перейдем к решению интегрального уравнения (3). Математика не дает общих способов решения уравнений такого типа (уравнение сингулярно).

Такое положение более чем оправдывает примененный нами способ, скорее, не нахождения, а отгадывания решения — способ, основанный на специальных свойствах ядра уравнения функции $p/(p+b)$. Поэтому центр тяжести переносится на проверку полученного решения. В правильности «отгаданного» решения мы будем убеждаться безупречным способом подстановки решения в точное интегральное уравнение. Так же будут найдены и численные коэффициенты.

Мы схематизируем изотерму Лэнгмюра с данными b , заменяя ее двумя прямыми линиями:

$$q = ap/b, \quad 0 < p \leq b; \quad q = a, \quad b \leq p, \quad (5)$$

качественно описывающими начало и насыщение изотермы. После такой замены решение получается элементарно:

$$q(p) = \int_0^p a(b) db + \int_p^\infty a(b) p \frac{db}{b}. \quad (6)$$

Дифференцируя уравнение (6) по p два раза, легко найдем

$$q'(p) = \int_p^\infty a(b) \frac{db}{b}$$

и

$$q''(p) = -a(p)/p; \quad a(p) = -pq''(p), \quad (7)$$

чем и решается (приближенно) уравнение (3). Легко видеть, что это решение правильно отображает основные свойства истинного $a(p)$: требование $a(p) > 0$ дает очевидное для наложения лэнгмюровских изотерм $q''(p) < 0$.

Легко проверить также, что автоматически

$$\int_0^\infty a(b) db = q_\infty. \quad (8)$$

Формула (7) есть математическое выражение того, что нелинейность изотермы при некотором p_1 связана с наличием участков поверхности, для которых $b = p_1$.

§ 4. Вернемся к уравнению (3); из него легко найдем соответствующее

$$a(b) = Ab^{1/n-1}. \quad (9)$$

Для того, чтобы сделать $\int_0^\infty a(b) db$ сходящимся, достаточно оборвать $a(b)$ при некотором b_0 . Обращение $b^{1/n-1}$ в бесконечность при $b = 0$ несущественно, так как $\int_0^{b_0} b^{1/n-1} db$ сходится.

После подстановки в формулу (3) найденное $a(b)$ дает

$$q(p) = Ap \int_0^{b_0} [b^{1/n-1}/(p+b)] db. \quad (10)$$

В конечном виде интеграл при любом n не берется. Рассмотрим его асимптотическое поведение отдельно при $p \ll b_0$ и $p \gg b_0$. При малых давлениях

$$q(p) = Ap^{1/n} \int_0^{b_0/p} [x^{1/n-1}/(1+x)] dx, \quad x = b/p \quad (11)$$

и в пределе

$$\lim_{p \rightarrow 0} q(p) = A\pi p^{1/n} / \sin(\pi/n), \quad (12)$$

потому что, как известно,

$$\int_0^\infty [x^{m-1}/(1+x)] dx = \pi / \sin m\pi, \quad 0 < m < 1. \quad (13)$$

Выражая A через насыщение, которое мы определяем по формуле (8), получим

$$\lim_{p \rightarrow 0} q(p) = q_\infty \pi b_0^{-1/n} p^{1/n} / n \sin(\pi/n) \cong q_\infty (p/b_0)^{1/n}. \quad (14)$$

Формулами (12) и (14) доказывается, что найденное нами распределение (9) действительно приводит к изотерме (3) при малых давлениях.

При $p > b_0$ разлагаем $p/(p+b) = 1/(1+b/p) = 1 - b/p + \dots$ и интегрируем почленно, после чего получаем

$$q(p) = q_\infty (1 - b_0/p(n+1) + \dots). \quad (15)$$

С точностью до членов более высокого порядка выражение (15) совпадает с разложением отдельных изотерм Лэнгмюра по $1/p$ при больших давлениях:

$$ap/(p+b') = a(1 - b'/p + \dots); \quad b' = b_0/(n+1).$$

Таким образом, распределение (9) дает нам изотерму адсорбции, не только совпадающую с данным Фрейндлихом уравнением (1) при малых p , но и описывающую стремление q к насыщению при больших p , имеющее место на опыте (ср. § 1). Именно такой характер носят, между прочим, экспериментальные данные Цейзе [7], Хакраварти и Дара [6], Рогинского и автора [10].

§ 5. Величины b , которыми мы характеризовали адсорбционные свойства точек на поверхности, могут быть представлены в виде $g \exp(-Q/RT)$, где g по сравнению с экспонентом лишь слабо меняется с температурой. Предполагая, что величина g одинакова для всех точек поверхности, мы сможем найти функцию распределения точек поверхности по теплоте адсорбции газа $A(Q)$:

$$A(Q) dQ = a(b)db = D' \exp(-Q/nRT) dQ; \quad Q > Q_0, \quad (16)$$

где D' от Q не зависит, а Q_0 определяется из $b_0 = g \exp(-Q_0/RT)$.

Обозначая nRT через γ и нормируя на q_∞ по формуле, аналогичной (8), легко получим

$$A(Q) = q_\infty \gamma \exp(Q_0/\gamma) \exp(-Q/\gamma) = D \exp[(Q_0 - Q)/\gamma], \quad Q > Q_0. \quad (17)$$

Распределение (17) по форме напоминает больцмановское с модулем распределения γ . Попыткам непосредственного физического истолкования этого результата препятствует очевидная зависимость γ не только от состояния поверхности, но и от природы газа, адсорбция которого идет по закону

уравнения (1). И все же формула (17) делает очень правдоподобной наблюдающуюся на опыте неизменность самой функциональной зависимости $A(Q)$, ведущей к уравнению (1). Кажется естественным, что при тренировке и спекании поверхности освобождение или уничтожение точек с разными теплотами адсорбции может идти так, чтобы сохранить экспоненциальную зависимость A от Q , меняя лишь константы D , Q_0 и главным образом γ .

Рост n , а значит, и γ при адсорбции CO_2 на угле по мере повышения температуры тренировки угля при данной температуре адсорбции наблюдали Магнус и Кан [11]. Та же картина очень отчетливо получена и в цитированной выше работе [10] для CO_2 на MnO_2 .

В обоих случаях изотермы шли по уравнению (1) вплоть до самых низких давлений.

§ 6. $A(Q)$ в уравнении (17) не содержит в явном виде ни температуры адсорбционного опыта, ни полученных значений n . Пойдем теперь обратным путем, с тем чтобы по заданному $A(Q)$ найти зависимость констант изотермы (1) n и C от температуры (считая, что поверхность и, следовательно, $A(Q)$ при этом неизменны).

Пренебрегаем температурной зависимостью g . Вспоминая, как мы вводили γ , легко найдем

$$n = \gamma/RT; \quad 1/n = RT/\gamma. \quad (18)$$

Показатель $1/n$ изотермы (1) линейно зависит от температуры. При достаточно высоких температурах, когда по уравнению (18) $1/n > 1$, теория дает просто линейный ход изотермы в начале; изотерму вида $q = Cp^{1/n}$, $1/n > 1$ нельзя было бы получить наложением изотермы Лэнгмюра. Действительно, в этом случае $a(b)$ по-прежнему имеет вид уравнения (9) с $1/n > 1$, но нельзя больше искать асимптотический вид начала изотермы по формулам (11) и (12), так как

$$\int_0^{\infty} x^{m-1} dx/(1+x), \quad m > 1$$

расходится. Вместо этого мы представим

$$q(p) = Ap \int_0^{b_0} [b^{1/n-1}/(p+b)] db$$

и воспользуемся существованием при $1/n - 1 > 0$

$$\lim_{p \rightarrow 0} \int_0^{b_0} b^{1/n-1}/(p+b) db = \int_0^{b_0} b^{1/n-2} db = b_0^{1/n-1}/(1/n-1).$$

Выражая A через q_{∞} , получим взамен формулы (14)

$$\lim_{p \rightarrow 0} q(p) = q_{\infty} b_0^{-1} p/(1/n-1) \cong q_{\infty} p/b_0' = Fp. \quad (19)$$

Плавный рост $1/n$ с температурой до значения 1 и резкая остановка при этом значении очень отчетливо наблюдались в работе Урри [4]. Мы заимствуем у него (рис. 1) кривую $1/n - T$ для O_2 на SiO_2 . Объяснение этой закономерности, данное Урри, сводится к тому, что изотерма (1) (ниже 195 К) вызвана капиллярной конденсацией, а линейные (выше 195 К) — обычной молекулярной адсорбцией. Не говоря уже о том, что часто изотермы (1) наблюдаются в условиях, когда возможность капиллярной конденсации совер-

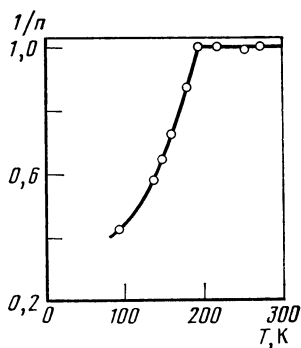


Рис. 1

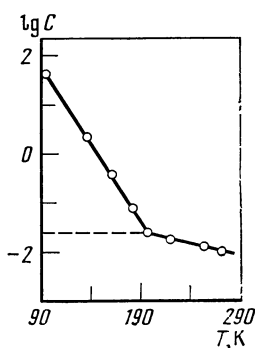


Рис. 2

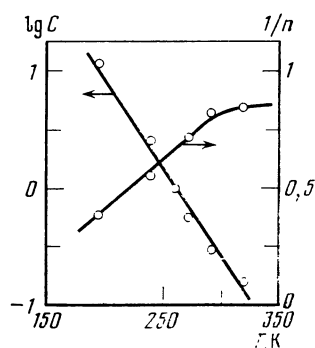


Рис. 3

шенно исключена. Данные самого Урри заставляют его принимать T_K кислорода в капиллярах 195 K вместо обычных 155 K и применять теорию капиллярной конденсации к капиллярам радиуса до 10^{-8} . Все это делает его схему мало убедительной.

Рассмотрим, наконец, зависимость коэффициентов при $p^{1/n}$ или p в формулах

$$q = Cp^{1/n}; \quad q = Fp$$

от температуры.

Отбрасывая множители в формулах [(14) и (19) $n \sin(\pi/n)$ и $1/n - 1$ порядка единицы, мы найдем

$$\begin{aligned} \lg C &= \lg q_\infty + Q_0/nRT - (1/n) \lg g = \\ &= \lg q_\infty + Q_0/\gamma - RT \lg g/\gamma = K_1 - RT \lg g/\gamma, \end{aligned} \quad (20)$$

где C меняется линейно с T (а не с $1/T$, как можно было ожидать) вплоть до $T = \gamma/R$ (при которой $1/n = 1$). Эта закономерность хорошо подтверждается данными Урри (рис. 2), а также данными Гемфрей [12] (рис. 3) по адсорбции СО на угле при 200—300 K, где уже невозможно говорить о конденсации. По угловому коэффициенту можно рассчитать g и дальше — вероятность десорбции отдельной молекулы. Для последней получается ⁴

$$w = \alpha \exp(-Q/RT),$$

где α в обоих случаях и имеет очень подходящее значение — $5 \cdot (10^{11} - 10^{12}) \text{ с}^{-1}$. Зависимость F ($q = Fp$, $T > \gamma/R$) от T тривиальна:

$$\lg F = K_2 + Q_0/RT. \quad (21)$$

Некоторые трудности возникают при n , близком к 1; при этом $1/[n \sin(\pi/n)]$ в соответствии с формулой (14) и $1/(1/n - 1)$ в соответствии с формулой (19) стремятся к бесконечности. Дело в том, что при подходе к $n = 1$ каждый из интегралов (11) и соответствующий для формулы (19) сходятся все хуже и хуже, поэтому растет разница между асимптотическим ходом изотермы при $p \rightarrow 0$ и реальным ее ходом при отличных от нуля p и q . Подставляя распределение (17) в исходную формулу (3), написанную с переменной интегрирова-

⁴ В простейших предположениях.

ния $Q(b) = g \exp(-Q/RT)$, легко доказать, что при любом $p \neq 0$ $q(p, T)$ зависит от температуры плавно.

Интересны связанные с этим вопросы о теплоте адсорбции на неоднородной поверхности, доле теплоемкости адсорбированного газа, связанной с перераспределением газа на поверхности при изменении температуры, и т. п. — как для общего случая, так и при распределении вида (17). Однако разработка этих вопросов в настоящее время носила бы по необходимости характер математических упражнений. Укажем лишь, что для уравнения распределения (17) теплоемкость имеет максимум вблизи $T = \gamma$ тем более острый, чем меньше q , а дифференциальная теплота адсорбции при $T = 0$ подчиняется уравнению

$$(Q)_q = Q_0 + \gamma \lg(q_\infty/q). \quad (22)$$

В заключение хотелось бы подчеркнуть, что основной целью данной части работы была не количественная теория адсорбции на неоднородной поверхности, а борьба за правильное качественное толкование определенной группы экспериментальных данных.

В теории адсорбции больше, чем где-либо, примеров «до смешного хорошего количественного совпадения различных теорий, примененных к одним и тем же данным» (Мак Бэн [2, с. 439]).

ВЫВОДЫ

1. Выполнено критическое исследование предложенных различных объяснений для отклонений адсорбционной изотермы от линейности при малых заполнениях.

2. Выведено интегральное уравнение для адсорбции на неоднородных поверхностях и дан приближенный метод его решения.

3. Найдено распределение точек поверхности по теплотам адсорбции, соответствующее изотерме $q = Cp^{1/n}$.

4. При помощи простейших допущений установлены следующие зависимости для изменения с температурой констант n и C :

$$1/n = T/T_K; \quad \lg C = AT + B$$

для области температур, где $T < T_K$ и

$$1/n = 1; \quad \lg C = D/T + E$$

при $T > T_K$, где A, B, D, E и T_K — константы.

Эта работа была выполнена независимо и одновременно с работой Тёмкина по адсорбции на неоднородных поверхностях (выполненной в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова).

Различие в методах, объектах и частично результатах оправдывает раздельную публикацию наших статей.

Лаборатория катализа.
Институт химической физики
Академии наук СССР. Ленинград

Поступила в редакцию
17 ноября 1934 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hückel E.* Adsorption und Kapillarkondensation. Leipzig, 1928, S. 52—61.
2. *McBain J. W.* Adsorption of gases and vapors on solids. L., 1932.
3. *Kuster H.*— *Lieb. Ann. Chem.*, 1894, Bd. 283, S. 360.
4. *Urry K.*— *Phys. Chem.*, 1932, vol. 36, p. 1836.
5. *Langmuir I.*— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1918, vol. 40, p. 1361.
6. *Chakravarti H., Dhar J.*— *Kolloid Ztschr.*, 1907, Bd. 43, S. 377.
7. *Zeise H.*— *Ztschr. phys. Chem.*, 1928, Bd. 136, S. 385.
8. *Rideal M.*— *Surface Chem.*, 1931, p. 184; *Henry P.*— *Philos. Mag.*, 1922, vol. 44, p. 689.
9. *Freundlich I.*— *Kapillarchemie*. 2. Aufl. B., 1930, Bd. 1, S. 82.
10. *Рогинский С. З., Зельдович Я. Б.*— *Acta physicochim. URSS*, 1934, vol. 1, p. 554.
11. *Magnus K., Cahn A.*— *Ztschr. anorg. und allg. Chem.*, 1926, Bd. 155, S. 205.
12. *Homfray Ida.*— *Ztschr. phys. Chem.*, 1911, Bd. 74, S. 120.

КОММЕНТАРИЙ

Данная теоретическая работа ЯБ была переведена и с некоторыми изменениями напечатана в сборнике «Статистические явления в гетерогенных системах»¹, специально посвященном теории неоднородной поверхности и статистическим явлениям в адсорбции и катализе. В обзорной статье В. И. Левина в этом сборнике подчеркивается приоритетная роль статьи ЯБ в исследовании статистического направления в теории адсорбции и катализа. В ней приведены также ссылки на статьи других авторов, пришедших к аналогичным выводам, но позже ЯБ. Значение работы ЯБ для теории катализа подробно освещено в книге С. З. Рогинского «Адсорбция и катализ на неоднородной поверхности»². После этого изложение упомянутой работы ЯБ вошло в большинство монографий и учебников по катализу. Так, в курсе Я. Томаса и В. Томаса³ вывод изотермы адсорбции на неоднородной поверхности приведен полностью и назван классическим.

¹ *Зельдович Я. Б.*— В кн.: Статистические явления в гетерогенных системах. М.: Изд-во АН СССР, 1949, с. 238—247. (Проблемы кинетики и катализа; Т. 7.)

² *Рогинский С. З.* Адсорбция и катализ на неоднородной поверхности. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1948. 643 с.

³ *Thomas J. M., Thomas W. J.* Introduction to the principles of heterogeneous catalysis. N. Y.: Acad. press, 1967, p. 43—45.

2

АДСОРБЦИЯ НА ОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ *

Концепцию однородной поверхности широко используют в теоретических работах по адсорбции. Более близкое изучение этой концепции и неожиданных заключений, к которым она может привести при соответствующем отборе различных возможностей, может поэтому иметь определенный интерес.

Начнем с аналогии. Идеальный кристалл, в котором все атомы расположены точно в узлах геометрически совершенной пространственной решетки,

* *Acta physicochimica URSS*, 1938, vol. 8, N 5, p. 527—530.

Перевод доктора химических наук В. Я. Шляпникова.

можно себе представить только на классической основе и при абсолютном нуле. Невозможно, однако, принять эту, несколько наивную, концепцию вследствие принципа неопределенности и термического возбуждения при $T \neq 0$ К. Это все же не означает, что идея кристалличности теряет всякую определенность или, например, что кристалл может плавиться в непрерывном процессе, что, кажется, предполагает Френкель [1].

Все же определение кристалличности должно быть несколько изменено. Ландау [2] вводит функцию $\rho(x, y, z)$ как вероятность обнаружения частицы (атом, электрон, ион) в определенном положении. В кристалле эта функция является периодической на любых расстояниях в системе координат x, y, z , связанной с некоторой фиксированной группой частиц. В любом неупорядоченном состоянии (газ, жидкость) эта функция становится постоянной на достаточно больших расстояниях.

Аналогично однородную поверхность как совокупность идентичных потенциальных ям можно себе представить только при 0 К. В результате термического возбуждения при $T \neq 0$ К на поверхности, которая была первоначально идеально однородной, будут непрерывно возникать и разрушаться участки с теплотами адсорбции, отличающимися от средних. Однородную поверхность можно определить как поверхность, на которой $\rho(E)$ имеет одинаковое значение для всех элементов, где $\rho(E)dE$ — вероятность того, что теплота адсорбции на данном элементе поверхности заключена между E и $E + dE$.

Таким образом однородность поверхности, несмотря на ее мгновенные нарушения, в среднем сохраняется, если только элемент времени велик в сравнении со временем релаксации термического движения поверхности. Сразу же следует отметить, что это время релаксации вовсе не обязательно должно быть порядка 10^{-13} с (период колебаний атомов в решетке), поскольку возможно не только простое смещение атомов относительно их равновесного положения, но также и более сложные и медленные процессы — например, обмен атомами примеси между поверхностью и объемом кристалла. С нашей точки зрения, такая поверхность могла бы называться однородной, если бы каждый атом поверхности имел равную вероятность замены на атом растворенного вещества независимо от состояния всех остальных частей поверхности.

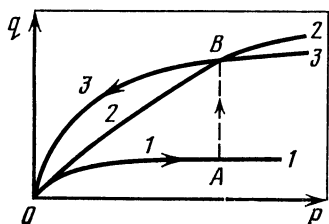
Важно подчеркнуть тот факт, что сам по себе процесс адсорбции изменяет равновесную функцию $\rho(E)$, облегчая образование участков с высокими теплотами адсорбции.

Таким образом, полное установление адсорбционного равновесия включает два фундаментально различающихся процесса: адсорбцию газа на поверхности, находящейся в данном состоянии с заданным распределением $\rho(E)$, и изменение поверхности, обусловленное присутствием адсорбированного вещества, индуцирующее переход в сторону нового равновесного распределения $\rho(E, q)$, где q — количество адсорбированного вещества.

Принимая, что второй процесс происходит быстро, получаем следующую стандартную картину процесса адсорбции на однородной поверхности: равновесная концентрация q , зависящая от давления газа, определяется изотермой Лэнгмюра. Единственное отличие от стандартной картины состоит в том, что статистическая сумма для всех состояний адсорбированной молекулы в потенциальной яме должна быть заменена комбинацией двух статистических сумм для всех состояний адсорбированной молекулы и для всех возможных состояний элемента поверхности. Это, конечно, не влияет на форму уравнения Лэнгмюра. В простейших предположениях кинетика установления равновесия также не будет отличаться от кинетики на однородной по-

верхности. Так, начальная скорость пропорциональна давлению и экспоненциально приближается к равновесной.

Необычная зависимость для адсорбции на однородной поверхности возникает, если принять, что скорость изменения поверхности значительно ниже скорости адсорбции (см. рисунок). Если адсорбция и десорбция протекают быстро, состояние поверхности практически не изменяется и мы тогда получаем изотерму адсорбции, соответствующую неоднородной поверхности с распределением теплот адсорбции $\rho(E, 0)$ (кривая 1) [3]. Однако для значительного промежутка времени медленная адсорбция сопровождается изменением свойств поверхности и количество адсорбированного газа приближается



Адсорбция на однородной поверхности

1 — быстрая адсорбция на однородной поверхности;

2 — равновесная изотерма — пунктирная линия;

A — B — медленная адсорбция при длительном воздействии газа;

3 — быстрая десорбция после длительного воздействия газа

к количеству, определяемому изотермой Лэнгмюра (кривая 2, точка B), которая описывает состояние полного равновесия (см. выше).

Состояние поверхности в условиях равновесия $\rho(E, q)$ отличается от ее равновесного состояния в вакууме $\rho(E, 0)$.

Если адсорбция и десорбция происходят быстро, то при продолжительном воздействии адсорбируемого газа получается новая изотерма (кривая 3), соответствующая значительно активированной поверхности.

В таком случае активация является результатом работы, затраченной в петле гистерезиса, заключенной между кривыми адсорбции и десорбции, которые не совпадают, когда после достижения равновесия проводят быстро процесс десорбции.

Кинетика адсорбции будет также характеристичной: быстрая адсорбция количества, соответствующего мгновенному состоянию поверхности (точка A), за которой следует медленное изменение поверхности, сопровождаемое дальнейшей адсорбцией (A—B).

Эта гипотетическая картина процесса напоминает в некоторых отношениях активированную адсорбцию. Однако именно в этом пункте наши идеи не новы. Тейлор и Пейс [4], обнаружив, что скорости активированной адсорбции легкого и тяжелого водорода идентичны, пришли к выводу, что «... расположение атомов на поверхности является важным определяющим фактором в проблеме энергий активации такого медленного процесса адсорбции. Это вынуждает приписать энергию активации медленному, чувствительному к температуре процессу получения на поверхности атомов, расположенных благоприятно для адсорбции». В их статье также отмечено, что эту проблему теоретически исследовал Эванс, однако автору не удалось найти публикаций Эванса по этому вопросу.

В несколько специальной форме и без убедительных доказательств сходные идеи были развиты в предыдущем сообщении [5], в котором было отмечено, что при прочной адсорбции поверхностное натяжение адсорбента может стать меньше нуля. В этом случае станет термодинамически возможным спонтанное увеличение размеров поверхности адсорбента.

ВЫВОДЫ

1. Дано определение однородной поверхности, которое остается справедливым и для условий термического возбуждения и флуктуаций поверхности.
2. Исследование процесса адсорбции проведено на основе различных предположений о соотношении между временем релаксации поверхности и временем адсорбции.

Физико-химическая лаборатория
Академии наук СССР. Ленинград

Поступила в редакцию
11 января 1938 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Frenkel J.*— *Acta physicochim. URSS*, 1935, vol. 3, p. 633.
2. *Landau L.*— *Sov. Phys.*, 1937, vol. 11, p. 26.
3. *Zeldovich Ja.*— *Acta physicochim. URSS*, 1934, vol. 1, p. 961; наст. кн., ст. 1.
4. *Pace J., Taylor H.*— *J. Chem. Phys.*, 1934, vol. 2, p. 578.
5. *Зельдович Я. Б.*— *Журн. физ. химии*, 1934, т. 5, с. 924.

3

К ТЕОРИИ РЕАКЦИИ НА ПОРИСТОМ
ИЛИ ПОРОШКООБРАЗНОМ МАТЕРИАЛЕ*

Протекание химической реакции часто оказывается связанным с процессом транспорта реагирующих веществ (например, в случае реакции между газом и конденсированной фазой или при гетерогенном катализе).

При этом возможны два предельных случая: 1) при скорости реакции, значительно большей скорости транспорта, наблюдаемая макроскопическая кинетика реакции полностью определяется процессами транспорта и никак не отражает истинной скорости реакции на поверхности, ее зависимости от температуры, концентрации реагирующих веществ, активности поверхности и т. п. («диффузионная область»); 2) при малой скорости химической реакции концентрации реагирующих веществ в непосредственной близости поверхности, на которой протекает реакция, мало отличаются от измеряемых концентраций над катализатором, по которым мы судим о ходе процесса, и макроскопическая кинетика реакции полностью совпадает с истинной («кинетическая область»).

Для поверхности, все точки которой одинаково доступны реагирующим веществам, детальное рассмотрение области, переходной между указанными выше предельными случаями, приводит в простейшем случае мономолекулярной реакции к простым результатам (сложение обратных скоростей, т. е. «сопротивлений» химического и диффузионного) [1]. При помощи так называемого квазистационарного метода [2] без труда может быть проведено также рассмотрение любой более сложной кинетики гетерогенной реакции. Применяя предельные формулы скорости реакции и транспорта и выбирая каждый раз ту из них, которая дает меньшее значение скорости, мы нигде не преувеличим скорость реакции более чем в 2 раза в случае мономолекулярной реакции и более чем в 2,6 раза в случае бимолекулярной реакции; условие равенства обеих скоростей определяет положение переходной области.

* Журнал физической химии, 1939, т. 13, вып. 2, с. 163—168.

Однако такое рассмотрение неприменимо к реакции на пористом материале. В этом случае доступность различных участков активной поверхности, лежащих более или менее глубоко внутри куска катализатора, различна, и мы окажемся в кинетической области лишь тогда, когда скорость химической реакции меньше, чем скорость диффузии вещества к самым трудно доступным участкам поверхности.

В диффузионной области скорость транспорта к наиболее легко доступным участкам активной поверхности, расположенным снаружи куска катализатора, должна быть меньше скорости реакции на этих участках.

Переходная область чрезвычайно растягивается и захватывает интервал, в котором изменение скорости реакции происходит во столько раз, во сколько скорость диффузионного или иного транспорта вещества к наиболее легко доступным участкам активной поверхности превышает скорость транспорта к самым трудно доступным участкам¹.

Найдем закон изменения наблюдаемой скорости реакции в этой переходной области. В этой области скорость транспорта к поверхности куска значительно больше наблюдаемой скорости реакции, следовательно, концентрация реагирующих веществ на поверхности куска катализатора не отличается от макроскопической концентрации C_0 . С другой стороны, глубоколежащие участки активной поверхности не принимают участия в процессе.

Для рассматриваемой переходной области характерно, что с изменением скорости реакции меняется глубина активно работающего слоя катализатора.

Так как эта глубина значительно меньше размеров куска и в то же время гораздо больше диаметра отдельных пор, мы можем схематизировать явление, вводя эффективный коэффициент диффузии внутрь пористого материала (зависящий от числа и диаметра пор) и рассматривая слой катализатора неограниченной глубины с плоской поверхностью.

Искомое распределение концентрации задается уравнением

$$D d^2 c / dx^2 = K S f(c),$$

где D — есть упомянутый эффективный коэффициент диффузии; c — текущая концентрация реагирующего вещества, зависящая от расстояния x от поверхности куска; $K S f(c)$ — выражение для скорости расходования реагирующего вещества на химическую реакцию, отнесенное к единице объема катализатора, где K есть константа скорости химической реакции на единицу поверхности, а S — удельная поверхность единицы объема пористого материала; $f(c)$ дает зависимость скорости от концентрации: $f(c) = C$ для мономолекулярной реакции, $f(c) = C^2$ для бимолекулярной и т. п. Граничные условия гласят: $C = C_0$ при $x = 0$, $C = 0$ при $x = \infty$.

Уравнение может быть проинтегрировано в квадратурах даже при произвольном виде $f(c)$.

Нам, однако, достаточно заметить, что граничные условия не содержат величин размерности длины и зависимость ширины зоны от константы скорости и коэффициента диффузии однозначно устанавливается из соображений размерности:

$$C = C_0 \varphi(x \sqrt{KS/D}, C_0).$$

¹ Ср. более точные формулировки в конце статьи.

Сам вид функции φ может быть установлен только интегрированием уравнения. Но и без этого можно заключить, что при заданной концентрации C_0 эффективная глубина зоны реакции

$$\xi \sim \sqrt{D/KS}.$$

Макроскопически наблюдаемая скорость реакции W пропорциональна произведению константы скорости на величину работающей поверхности:

$$W \sim KS'\xi \sim \sqrt{DKS}.$$

Таким образом, в рассматриваемой переходной области наблюдаемая скорость реакции оказывается пропорциональной корню из константы скорости.

Если, согласно закону Аррениуса,

$$K \sim \exp(-A/RT),$$

где A — есть теплота активации реакции, то в переходной области

$$W \sim \sqrt{K} \sim \exp(-A/2RT)$$

«теплота активации» наблюдаемого процесса оказывается вдвое меньше истинной теплоты активации гетерогенной химической реакции.

Для реакции n -го порядка, $f(c) = C^n$, аналогично изменению теплоты активации наблюдаемого процесса может быть найдено и изменение порядка реакции. Уравнения

$$Dd^2c/dx^2 = KSc^n$$

с граничными условиями $C = C_0$ при $x = 0$, $C = 0$ при $x = \infty$ могут быть приведены к одному уравнению:

$$d^2\xi/d\varepsilon^2 = \eta^n$$

с граничными условиями $\eta = 1$ при $\varepsilon = 0$, $\eta = 0$ при $\varepsilon = \infty$, если ввести безразмерные переменные

$$\eta = C/C_0; \quad \varepsilon = x/(C_0^{(1-n)/2} \sqrt{D/KS}).$$

Таким образом, найдя один раз

$$\eta = \Psi(\varepsilon),$$

мы получим для любых C_0 , K , D , S общее решение

$$C = C_0 \Psi[x/(C_0^{(1-n)/2} \sqrt{D/KS})].$$

Наблюдаемая скорость реакции

$$\int_0^\infty KSC^n dx = K\overline{SC}_0^n C_0^{(1-n)/2} \sqrt{D/KS} \int_0^\infty \Psi^n(\varepsilon) d\varepsilon \simeq C_0^{(n+1)/2} \sqrt{DKS}$$

(последнее — с точностью до численного множителя).

Порядок реакции в переходной области $(n+1)/2$ оказывается средним между первым порядком в диффузионной области и истинным n -м порядком реакции в кинетической области.

Следует заметить, что все сказанное о порядке реакции относится к изменению парциального давления реагирующих веществ при постоянном полном давлении. При изменении полного давления на это накладывается изменение

коэффициента диффузии в газовой фазе, обратно пропорциональное давлению. Коэффициент диффузии в порах, радиус которых меньше длины свободного пробега молекулы при данном давлении, не зависит от давления. Мы не можем здесь далее останавливаться на этих соотношениях.

Соотношения, которые вытекают из предыдущих рассуждений, представлены на рис. 1.

Кривая I дает наблюдаемую скорость реакции (в логарифмическом масштабе) в зависимости от обратной температуры для гладкого куска катализатора, у которого работает только внешняя поверхность, так что все точки

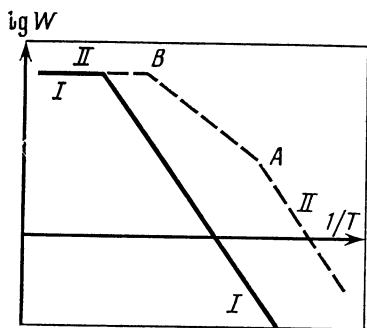


Рис. 1

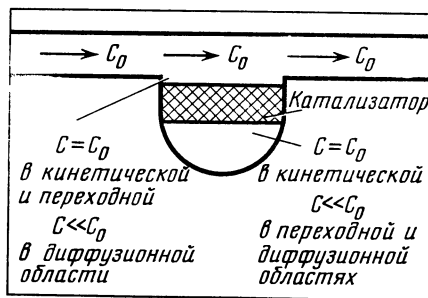


Рис. 2

одинаково доступны и применимы выкладки, данные в цитированных работах [1, 2]. Кривая II относится к пористому куску в тех же условиях, так что скорости в чисто диффузионной области совпадают.

В кинетической области скорость на пористом материале больше скорости на гладком куске в отношении полной поверхности пор к внешней поверхности гладкого куска.

Характерен излом A кривой II при переходе от кинетической области в переходную с уменьшением вдвое теплоты активации.

В тех случаях, когда экспериментально наблюдалось понижение теплоты активации с ростом температуры, оно обычно объяснялось изменением механизма реакции. Настоящая работа, может быть, позволит свести такое понижение, хотя бы в отдельных случаях, к выключению части поверхности пористого катализатора.

Экспериментальное доказательство предлагаемого нами объяснения могло бы быть дано для упрощенных условий измерением концентрации реагирующих веществ за слоем катализатора, нанесенным на сетку (рис. 2). Для этого следовало бы установить, что как раз в той области, в которой происходит падение теплоты активации, концентрация за слоем резко падает, так что выключаются наиболее глуболежащие слои катализатора (реагирующие газы пропускаются над катализатором, а не насквозь).

Математически условие перехода из рассмотренной переходной области в кинетическую (точка A на рис. 1) запишется как проникновение реакции до середины куска катализатора:

$$\xi = C_0^{(1-n)/2} \sqrt{D/KS} = r_0; \quad r_0^2 C_0^{n-1} KS/D = 1,$$

где r_0 — радиус (или вообще размер) куска катализатора ².

² В такой форме условие проникновения реакций до середины куска выведено у Дамкелера [3].

Последнее уравнение можно интерпретировать как равенство скорости диффузии на глубину $r_0 D(C_0/r_0)$ и скорости реакции в слое глубиной $KSC_0^n r_0$ (обе величины отнесены к единице внешней поверхности слоя).

Условие перехода к диффузионной области (точка B на рис. 1) определяется равенством скорости реакции в порах и скорости диффузионной подачи:

$$\alpha C_0 = C_0^{(n+1)/2} \sqrt{DKS}; \quad DKSC_0^{n-1}/\alpha^2 = 1,$$

где α — коэффициент диффузионного обмена (аналогичный коэффициенту теплопередачи).

Константа скорости K меняется в переходной области в пределах

$$D/r_0^2 C_0^{n-1} S < K < \alpha^2 / DSC_0^{n-1}.$$

Отношение пределов изменения K составляет $\alpha^2 : D^2/r_0^2$.

Наблюдаемая скорость реакции $W \sim \sqrt{K}$ меняется в переходной области в отношении $\alpha : D/r_0$, т. е. как раз в отношении скорости подачи к наиболее легко доступным участкам поверхности и скорости диффузии в середине куска катализатора.

При малой скорости подачи к поверхности куска, если $\alpha \leq D/r_0$, переходной области вовсе не будет; весь процесс сжатия зоны реакции в куске произойдет тогда, когда скорость реакции уже определяется подачей реагирующих веществ к поверхности и на наблюдаемой скорости процесса не отразится³.

Напротив, при очень большой скорости обдувания куска катализатора еще до того, как будет достигнута диффузионная область (отвечающая очень большой скорости реакции), реакционная зона сожмется до глубины порядка диаметра отдельных пор и далее меняться не будет (наши уравнения более неприменимы). Мы получим вторую кинетическую область, в которой работает поверхность, мало отличающаяся от видимой поверхности куска. При этом можно ожидать своеобразной зависимости наблюдаемой скорости от температуры, представленной на рис. 3.

На рис. 3 есть кинетическая область I , в которой работает вся внутренняя поверхность катализатора. В переходной области II теплота активации падает вдвое; затем она снова растет вдвое до первоначальной величины истинной теплоты активации в кинетической области III , в которой работает лишь видимая поверхность куска⁴.

³ В этом случае при $x = 0$ вместо граничного условия $C = C_0$ имеет место условие $-Ddc/dx = \alpha C_0 = W_0$. При этом получается

$$C = W_0 \xi f(x/\xi)/L,$$

где f удовлетворяет уравнению $f' = f^n$ с граничными условиями $f' = -1$ при $x = 0$, $f = 0$ при $x = \infty$;

$$\xi^{n+1} = D^n / (W_0^{n-1} K S),$$

так что

$$C(0) \sim W_0^{2/(n+1)} K^{-1/(n+1)}.$$

⁴ Температура, при которой происходит уменьшение теплоты активации вдвое, растет с уменьшением размеров куска:

$$T_2 - T_1 = 2RT_0 T_1 \lg(r_1/r_2)/A.$$

Примечание сделано автором при корректуре (1939 г. — Прим. ред.).

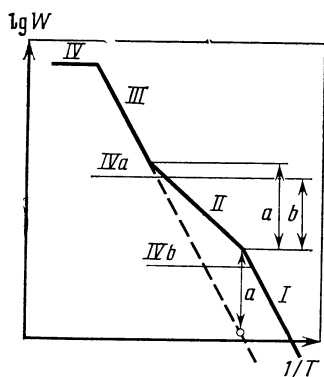


Рис. 3

Скорости, экстраполированные по закону I и III, находятся в постоянном отношении, равно отношению полной внутренней к видимой поверхности куска, и в этом же отношении меняется наблюдаемая скорость химической реакции на протяжении переходной области.

Лишь при еще более высоких температурах наступает диффузионная область IV, в которой скорость реакции очень слабо зависит от температуры.

Будь скорость подачи к поверхности меньше (IVa), мы не смогли бы наблюдать вторую кинетическую область. При еще меньшей скорости отсутствует и рассмотренная переходная область IVb⁵. Итак, подытожим.

При проведении химической или каталитической реакции на поверхности пористого или порошкообразного материала в широком интервале изменения условий (например, температуры) глубина проникновения реакции в материал оказывается обратно пропорциональной корню из константы скорости реакции. В этой области наблюдаемая скорость процесса прямо пропорциональна корню из константы скорости, что соответствует уменьшенной вдвое, по сравнению с истинной, теплоте активации.

Порядок реакции при этом средний между первым и истинным.

Даны условия, определяющие область, в которой указанные закономерности имеют место.

Физико-химическая лаборатория
Академии наук СССР. Ленинград

Поступила в редакцию
24 июня 1938 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Davis T., Hottel W.— *Industr. and Eng. Chem.*, 1934, vol. 26, p. 749.
2. Франк-Каменецкий Д. А. Доклад на совещании по топочимической кинетике. Л., 1938, 11 мая.
3. *Chem.-Ing.*, 1937, Bd. 3, Th. 1, S. 2.

⁵ На рис. 1 и 3 для наглядности отдельные участки кривых $\lg W - 1/T$ соединены углами. На самом деле, понятно, имеют место плавные, закругленные переходы. По аналогии с упомянутым вначале случаем поверхности, все точки которой одинаково доступны, можно ожидать, что эти закругления захватят интервал не более 0,7—1,5 по оси ординат ($\lg W$).

КОММЕНТАРИЙ

Роль этой статьи достаточно подробно освещена во Введении. Работа цитируется в ряде монографий по катализу как первая работа по внутренидиффузионной кинетике процессов в порошкообразных и пористых материалах (см., например, монографию Г. К. Борескова)¹. Рисунок 3 из статьи ЯБ воспроизводится в большом числе учебников и в энциклопедических статьях по катализу (см., например, ²). Во введении к этой книге Д. А. Франк-Каменецкий называет ЯБ в числе своих учителей. Внутренидиффузионную область в кинетике на пористых телах часто называют областью Зельдовича. См. также ³.

¹ Боресков Г. К. Катализ в производстве серной кислоты. М.; Л.: ГХИ, 1954, с. 80.

² Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 2-е изд. М.: Наука, 1967, гл. 2.

³ Thiele E. W.— *Ind. Eng. Chem.*, 1939, vol. 31, p. 916—929.

ГИДРОДИНАМИКА. МАГНИТОГИДРОДИНАМИКА. ТЕПЛОПЕРЕДАЧА. АВТОМОДЕЛЬНОСТЬ

4

ПРЕДЕЛЬНЫЙ ЗАКОН ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ ВО ВНУТРЕННЕЙ ЗАДАЧЕ ПРИ МАЛЫХ СКОРОСТЯХ*

Как показал Г. Гельмгольд [1], в чисто вязкостном режиме диссипация энергии и, следовательно, также сопротивление минимальны. Подобно этому можно показать, что теплопередача минимальна при чисто кондукционном режиме в покоящейся жидкости.

Рассмотрим теплопередачу в замкнутом сосуде, наполненном жидкостью. Все стенки сосуда непроницаемы для жидкости. Часть стенок сосуда теплоизолирована, остальные участки поддерживаются при различных фиксированных температурах. Интересует нас именно теплопередача между этими нагретыми до разной температуры участками. Будем считать, что жидкость несжимаема. Умножим уравнение теплопроводности

$$c\partial T/\partial t = \nabla(k\nabla T) - c\nabla T \quad (1)$$

с обеих сторон на T , проинтегрируем по всему объему и применим теорему Гаусса. Замечая, что $\mathbf{v}_n = 0$ на стенках и $\operatorname{div} \mathbf{v} = 0$, найдем, считая $c = \text{const}$:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \int cT^2 dV = \int Tk(\nabla T)_n ds - \int k(\nabla T)^2 dV. \quad (2)$$

Величина $k(\nabla T)^2$ есть диссипация тепла, неравномерности температуры, так же, как $\eta[2(\partial u/\partial x)^2 + \dots + (\partial w/\partial x + \partial v/\partial z)^2 + \dots]$ есть диссипация энергии: действительно, в полностью теплоизолированной системе, $(\nabla T)_n \equiv 0$, уменьшение $\int cT^2 dV$ (измеряющего, при постоянном значении $\int cTdV$, неравномерность температуры) со временем равно именно $2 \int k(\nabla T)^2 dV$.

В стационарном или стационарном в среднем турбулентном режиме, $(\partial \int cT^2 dV)/\partial t = 0$, точно или приближенно, за большие, по сравнению с периодом пульсаций, отрезки времени. Покажем, что $\int Tk(\nabla T)_n dS$ можно считать мерой теплопередачи.

На теплоизолированных стенках $\nabla T_n = 0$; остается взять интеграл на участках с заданной температурой. Мы получим

$$\int_s Tk(\nabla T)_n dS = \sum_i T_i \int_{s_i} k(\nabla T)_n dS = \sum_i T_i Q_i = \int k(\nabla T)^2 dV. \quad (3)$$

Здесь индексы i различают отдельные участки; Q_i есть полный поток тепла извне в систему через i -й участок, поддерживаемый при температуре T_i .

* Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1937, т. 7, вып. 12, с. 1466—1468.

Если у нас всего две поверхности с температурами T_I и T_{II} , то $Q_I = -Q_{II}$ по сохранению энергии. Относя теплопередачу к той или иной поверхности S_0 , определим коэффициент теплопередачи

$$\alpha = Q_I/[S_0 (T_I - T_{II})] = (T_I Q_I + T_{II} Q_{II})/[S_0 (T_I - T_{II})^2]. \quad (4)$$

Величину $\Sigma(T_i Q_i)/(T_n - T_m)^2 S_0$ с произвольно выбранными S_0 , T_n , T_m можно, при данных T_i , считать разумным обобщением коэффициента теплопередачи на случай нескольких источников тепла.

Тогда по формуле (3)

$$\alpha = \int k (\nabla T)^2 dV / (T_n - T_m)^2 S_0. \quad (5)$$

При заданных T_i и определенном выборе S_0 , T_n , T_m величина α пропорциональна диссипации $\int k (\nabla T)^2 dV$.

Условие минимума

$$\delta \int k (\nabla T)^2 dV = 0 \quad (6)$$

при задании T на одних участках поверхности и $(\nabla T)_n = 0$ на других приводит к уравнению

$$\nabla(k \nabla T) = 0, \quad (7)$$

т. е. как раз к уравнению стационарного поля температуры в покоящейся жидкости [ср. уравнение (1)¹].

Итак, мы доказали, что в каждой данной системе коэффициент теплопередачи минимален тогда, когда жидкость покоится. Всякое движение жидкости может только увеличить его.

Можно найти также предельный закон для этого увеличения в стационарном режиме.

Исходное уравнение

$$\nabla(k \nabla T) - c \mathbf{v} \nabla T = 0. \quad (8)$$

Ищем

$$T = T_0 + \varepsilon T_1, \quad (9)$$

причем T_0 удовлетворяет граничным условиям и уравнению (7), а εT_1 есть малая поправка, вызванная движением жидкости, так что, пренебрегая произведением малых величин $\varepsilon \mathbf{v}$, имеем

$$\varepsilon \nabla(k \nabla T_1) - c \mathbf{v} \nabla T_0 = 0. \quad (10)$$

При подобном изменении поля скорости имеем

$$\varepsilon T_1 \approx vdc/kT_0; \quad \varepsilon \approx \text{Pe}, \quad (11)$$

где Pe — параметр Пекле vd/k .

Подставляя в формулу (5), получим после вычислений ($\text{Nu} = \alpha d/k$, параметр Нуссельта)

$$\text{Nu} = \text{Nu}_0 + a^2 \text{Pe}^2, \quad (12)$$

¹ Общеизвестно доказательство того, что искомый экстремум единственный и что это именно минимум.

причем член с Re в первой степени, пропорциональный $\int k \nabla T_0 \nabla T_1 dV$, исчезает вследствие экстремальных свойств T_0 и наложенных на T_1 граничных условий.]

При свободной конвекции при малых значениях параметра Грасгофа Gr имеет место ламинарная автомодельность параметра Пекле — Re , который уже не есть определяющий параметр, пропорциональный Gr , и снова в пределе при малых Gr

$$Nu = Nu_0 + b^2 Gr^2. \quad (13)$$

Подобно этому, развивая упомянутый вначале результат Г. Гельмгольца, легко получить для коэффициента сопротивления при малых значениях параметра Рейнольдса!

$$\zeta = c^2 (1 + d^2 Re^2)/Re. \quad (14)$$

Результаты (12) — (14) относятся только к внутренней задаче. Во внешней задаче вследствие бесконечной протяженности жидкости при сколь угодно малых Re , Gr , Re могут существовать области, в которых поправка к T_1 или аналогичная поправка в поле скоростей более не мала по сравнению с T_0 (соответственно v_0), и наше рассуждение неприменимо. Ведь именно из таких соображений получил, например, Озеен [2] предельную формулу для сопротивления шара!

$$\zeta = 24 (1 + 3Re^{1/16})/Re,$$

которая была бы невозможна (Re^1 вместо $Re^{1/16}$) во внутренней задаче.

РЕЗЮМЕ

Во внутренней задаче при малых Re , Gr , Re имеют место предельные формулы $Nu = Nu_0 + a^2 Re^2$; $Nu = Nu_0 + b^2 Gr^2$; $\zeta = c^2 (1 + d^2 Re^2)/Re$.

Физико-химическая лаборатория
Академии наук СССР. Ленинград

Поступила в редакцию
5 июля 1937 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Helmholtz G.*— *Verh. Naturhist.-Med.*, 1868, S. 223.
2. *Oseen F.* *Neuere Methoden und Ergebnisse in der Hydrodynamik.* Leipzig. 1927.

КОММЕНТАРИЙ

Основным содержанием работы, как следует из резюме, автор считает асимптотические формулы для теплоотдачи (параметра Нуссельта) при малых значениях внешних параметров — параметров Пекле, Грасгофа и Рейнольдса. Однако в статье попутно впервые введена важная характеристика температурных полей — скорость убывания меры температурной неоднородности $\{k(\nabla T)^2\}$. Отмечена аналогия данной величины с диссипацией энергии в потоке вязкой жидкости. Спустя двенадцать лет эта величина независимо появилась в работе А. М. Обухова¹ в качестве определяющей характеристики поля локаль-

¹ *Обухов А. М.*— Изв. АН СССР. Сер. геогр. и геофиз., 1949, т. 13, № 21, с. 58—69.

ной температуры в развитом турбулентном потоке. Именно скорость убывания] вошла в формулировки основных гипотез подобия полей температуры в развитых турбулентных потоках, она фигурирует в асимптотических формулах для структурных функций поля температуры в инерционном интервале масштабов турбулентного потока и для масштабов, много меньших колмогоровского масштаба. Разумеется, в турбулентном потоке эта величина является стохастической, и вследствие перемежаемости турбулентности на усредненные характеристики оказывают влияние ее флуктуации масштабов, существенно превосходящих масштабы инерционного интервала. Поэтому, как и для структурных функций поля скорости, здесь имеют место отклонения от классических законов подобия.

Изложение этих вопросов в деталях можно найти в монографии А. С. Монины и А. М. Яглома ².

² Монин А. С., Яглом А. М. Статистическая гидродинамика. М.: Наука, 1967, ч. 2, с. 345 и сл.

5

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ЗАКОНЫ СВОБОДНО-ВОСХОДЯЩИХ КОНВЕКТИВНЫХ ПОТОКОВ *

При рассмотрении движения затопленных струй естественно было предположение, что на больших расстояниях от сопла наступит автомодельность явления, с выпадением диаметра сопла как определяющего размера. Комбинируя эту автомодельность с предположением о пропорциональности длины пути смещения l (Прандтль) ширине затопленной струи b , Толлмин [1] легко вывел предельные законы турбулентного распространения струи

$$u = (P_1/\rho x)^{1/2} f_1(y/x) \quad \text{для щели} \quad (1)$$

и

$$u = [(P_2/\rho)^{1/2}/x] f_2(y/x) \quad \text{для круглого сопла.} \quad (1a)$$

Струя направлена вдоль оси x ; u — скорость; P_1 — количество движения струи на единицу длины щели; P_2 — полное количество движения круглой струи. Функции f_1 и f_2 находятся интегрированием обыкновенных дифференциальных уравнений. Результат удовлетворительно согласуется с опытом.

Шлихтинг [2] аналогичным методом рассмотрел ламинарную диффузию струи, где получил

$$u = (P_1/\rho \nu x)^{1/3} f_2(y\rho^{1/3}/\nu^{1/3}P_1^{1/3}x^{2/3}) \quad \text{для щели,} \quad (2)$$

$$u = (P_2/\rho \nu x) f_4(yP_2^{1/2}/\nu\rho^{1/2}x) \quad \text{для круглого сопла.} \quad (2a)$$

По-прежнему $P_1 = \rho u_0^2 h$ и $P_2 = \rho u_0^2 d^2$, где h — ширина щели; d — диаметр сопла; u_0 — скорость в сопле или щели.

В настоящей заметке мы найдем такими же методами выражения того же типа для свободно восходящих под действием силы тяжести и разности плотностей конвективных потоков. Ось x направим вверх по направлению потока. Вместо сохранения количества движения (его не будет вследствие дейст-

* Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1937, т. 7, вып. 12, с. 1463—1465.

вия подъемных сил) мы напишем сохранение потока тепла

$$\int u\theta c\rho dy = Q_1, \quad (3)$$

$$\int u\theta c\rho y dy = Q_2. \quad (3a)$$

Первая формула относится к плоскому случаю, аналогичному струе из щели, например к восходящему потоку над длинным горизонтальным цилиндром; Q_1 есть количество тепла, отдаваемое единицей длины цилиндра. Вторая формула написана для радиально-симметричного потока над отдельным нагретым телом, и Q_2 есть полное количество отдаваемого им тепла. Как обычно, c есть теплоемкость; $\theta = T - T_0$, где T_0 — температура среды на бесконечности. Молекулярной и турбулентной диффузией тепла вдоль потока пренебрегаем по сравнению с молярным переносом. Примем на достаточно большом расстоянии от нагретого тела автомодельность явления. Переходя к средним величинам, с точностью до численных множителей, получим

$$u\theta c\rho b = Q_1, \quad (4)$$

$$u\theta c\rho b^2 = Q_2 \quad (4a)$$

(b — ширина потока).

Напишем уравнения движения сперва для турбулентного случая

$$\rho u (\partial u / \partial x) = \rho \partial u / \partial y / (\partial^2 u / \partial y^2) - \partial p / \partial x - g\rho. \quad (5)$$

Принимаем, что в каждой горизонтальной плоскости давление везде одинаково; значение $\partial p / \partial x$ определим по величине $\partial p / \partial x = -g\rho_0$ на бесконечности (при $y \rightarrow \infty$).

Наконец, подставляя $\rho = \rho_0 (1 - \beta\theta)$ [или $\rho_0 = \rho (1 + \beta\theta)$; ($\beta\theta \ll 1$)], где β — коэффициент расширения ($\beta = 1/T$ для идеального газа)], получим обычное для уравнений свободной конвекции выражение для подъемной силы

$$\rho u (\partial u / \partial x) = l^2 \rho \partial u / \partial y / (\partial^2 u / \partial y^2) + g\rho\beta\theta. \quad (6)$$

Заменяя последовательно $\partial / \partial x$ через $1/x$, $\partial / \partial y$ через $1/b$ и учитывая $l \approx b$, получим

$$\rho u^2 / x = \rho u^2 / b = g\rho\beta\theta. \quad (7)$$

Уравнение переноса тепла не даст ничего нового, хотя поле температуры и не подобно полю скорости из-за наличия подъемной силы. (Такое положение одинаково имеет место в турбулентном и ламинарном потоке.)

Комбинируя (7) с (4) и (4a), получим в плоском случае

$$u = (g\beta Q_1 / c\rho)^{1/3} f_5(y/x); \quad \theta = (Q_1 / c\rho)^{2/3} (g\beta)^{-1/3} x^{-1} \varphi_5(y/x) \quad (8)$$

и в случае радиально-симметричном

$$u = (g\beta Q_2 / c\rho x)^{1/3} f_6(y/x); \quad \theta = (Q_2 / c\rho)^{2/3} (g\beta)^{-1/3} x^{-5/3} \varphi_6(y/x). \quad (8a)$$

Любопытно при этом, что в плоском случае на оси потока скорость постоянна.

В ламинарном потоке уравнение движения

$$u (\partial u / \partial x) = \nu (\partial^2 u / \partial y^2) + g\beta\theta \quad (9)$$

в предположении автомодельности должно быть

$$u^2/x = \nu u/b^2 = g\beta\theta. \quad (10)$$

Комбинируя (10) с (4) и (4а), найдем в плоском случае

$$u = (g\beta Q_1/c\rho)^{2/5} \nu^{1/5} x^{4/5} f_7 [y (g\beta Q_1/c\rho)^{4/5} / x^{2/5} \nu^{3/5}];$$

$$\theta = (Q_1/c\rho)^{4/5} (g\beta)^{-1/5} \nu^{-2/5} x^{-3/5} \varphi_7 [y (g\beta Q_1/c\rho)^{4/5} / x^{2/5} \nu^{3/5}] \quad (11)$$

и в радиально-симметричном

$$u = (g\beta Q_2/c\rho)^{1/2} \nu^{-1/2} f_8 [y (g\beta Q_2/c\rho)^{1/2} / x^{1/2} \nu^{3/4}];$$

$$\theta = (Q_2/c\rho) \nu^{-1} x^{-1} \varphi_8 [y (g\beta Q_2/c\rho)^{1/2} / x^{1/2} \nu^{3/4}]. \quad (11a)$$

Функции $f_5 - f_8$ и $\varphi_5 - \varphi_8$ могут быть определены из систем двух обыкновенных дифференциальных уравнений. Вид функций $f_7, f_8, \varphi_7, \varphi_8$ зависит к тому же и от значения критерия Прандтля. Любопытно, что вдоль ламинарного восходящего потока, как в плоском, так и в радиально-симметричном случае растет значение параметра Рейнольдса, определенного как ub/ν — в одном случае как $x^{2/5}$, в другом как $x^{1/2}$ (см. ¹). Следовательно, на достаточной высоте должен произойти срыв ламинарного потока и переход его в турбулентный.

Значения Q_1 и Q_2 в приведенных нами формулах могут быть выражены через размеры и температуру нагретого тела, если известен параметр Нуссельта как функция от параметра Грасгофа в рассматриваемом случае. Если $Nu = \psi(Gr)$, то с точностью до численного множителя $Q_1 = \lambda \theta_0 \psi(Gr)$, $Q_2 = \lambda d \theta_0 \psi(Gr)$, где λ — теплопроводность среды; θ_0 — температура; d — размер нагретого тела.

Формулы применимы также к восходящим потокам над пламенами. При этом Q пропорционально расходу горючего. Поле температуры подобно полю концентрации продуктов горения в турбулентном потоке — всегда, в ламинарном — только в том случае, если $D = \lambda/c\rho$ (D — коэффициент диффузии; λ — теплопроводность). При этом для того, чтобы автомодельность имела место, недостаточно условия $x \gg d$, где d — размер сопла горелки, — нужно также, чтобы полное количество движения восходящего потока было гораздо больше количества движения газов в сопле горелки. Так как количество движения восходящего потока ($u^2 b$ — в плоском, $u^2 b^2$ — в радиально-симметричном случае) непрерывно растет с увеличением x , как $x^1, x^{4/5}, x^{1/2}$, x^1 в рассмотренных четырех случаях, на достаточной высоте это условие всегда выполняется. В ламинарном случае область автомодельности ограничена также сверху кризисом режима. Обратная экстраполяция найденных предельных законов на движение и температуру жидкости вблизи самого отдающего тепло тела, очевидно, недопустима.

РЕЗЮМЕ

Найдены предельные законы для свободно-восходящих конвективных потоков в ламинарном и турбулентном плоском и радиально-симметричном случаях в виде $u = x^m f(y/x^n)$, $\theta = x^k \varphi(y/x^n)$.

Физико-химическая лаборатория
Академии наук СССР. Ленинград

Поступила в редакцию
5 июля 1937 г.

¹ $Re = (g\beta Q_1 x^3 / c\rho \nu^3)^{1/5}$ и $Re = (g\beta Q_2 x^2 / c\rho \nu^3)^{1/4}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tollmien W.— ZAMM, 1926, Bd. 6, S. 468.
2. Schlichting H.— ZAMM, 1933, Bd. 13, S. 260.

КОММЕНТАРИЙ

Фундаментальные автомодельные законы развития свободно-восходящих ламинарных и турбулентных конвективных потоков нашли многочисленные приложения, прежде всего в геофизике¹.

Следует отметить, что, как это часто бывает при первом изложении, автор опирался в комментируемой статье при рассмотрении турбулентной конвекции на некоторые предположения, которые на самом деле не необходимы, в частности на полуэмпирическую концепцию Л. Прандтля. Более того, даже при анализе ламинарной конвекции автор [ср., например, переход от уравнения (9) к уравнению (10)] прибегает для вывода предельных законов к ненужным на самом деле упрощениям уравнений. В действительности без этих предположений можно обойтись, так что предельные законы Зельдовича (8), (8а), (11) и (11а) получаются простым анализом размерности из самых общих предположений.

Например, ясно, что скорость u и температура θ при плоской развитой турбулентной конвекции (когда роль молекулярного переноса пренебрежимо мала) зависят только от следующих величин: продольной координаты x , поперечной координаты y , параметра плавлучести $g\beta$ (очевидно, что величины g и β в случае сильного поля тяжести, когда ускорения конвективных движений малы сравнительно с ускорением силы тяжести, входят только в виде произведения, а не в отдельности; в теории конвекции приближение сильного поля тяжести называется приближением Буссинеска), а также «температурного потока» $Q_1/c\rho$. Размерности определяющих параметров имеют вид

$$[y] = [x] = L; \quad [g\beta] = L\theta^{-1}T^{-2}; \quad [Q_1/c\rho] = L^2\theta T^{-1}. \quad (I)$$

Здесь L — размерность длины; T — времени; θ — температуры. Из определяющих параметров (I) единственным образом получаются масштабы u_0 и θ_0 скорости и температуры:

$$u_0 = (g\beta Q_1/c\rho)^{1/3}; \quad \theta_0 = (Q_1/c\rho)^{2/3} (g\beta)^{-1/3} / x,$$

откуда закон (8) получается непосредственно, без обращения к приближенному уравнению (5).

¹ Монин А. С., Яглом А. М. Статистическая гидромеханика. М.: Наука, 1965. Ч. 1. 639 с.

6

ТОЧНОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ДИФфуЗИИ В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПОЛЕ СКОРОСТИ И ТУРБУЛЕНТНАЯ ДИФфуЗИЯ *

Выписано точное решение диффузии в поле скорости с одной фурье-компонентой. Выражение эффективной диффузии содержит в качестве множителя коэффициент молекулярной диффузии, что обеспечивает правильное поведение результата по отношению к изменению знака времени.

* Доклады АН СССР, 1982, т. 266, № 4, с. 821—826.

В духе каскадно-ренормализационных идей рассматривается диффузия в поле скорости с широким спектром скорости, предположительно описывающим турбулентность. В последнем случае изотропной турбулентности построено обыкновенное дифференциальное уравнение коэффициента турбулентной диффузии.

При определенных ограничениях на параметры получен ответ, согласующийся с элементарными представлениями о характерной длине перемешивания.

§ 1. В обзоре Моффатта [1] прекрасно изложено соотношение между элементарным подходом и современными статистическими методами в теории турбулентности. В частности, для коэффициента диффузии скалярной примеси по аналогии с кинетической теорией элементарно приводится выражение

$$D_t = u' l / 3, \quad (1)$$

где u' — турбулентная скорость; l — длина перемешивания. При попытке уточнить выражение (1.1) естественно принять

$$u' = \langle u^2 \rangle^{1/2}; \quad l = \frac{\int \int \mathbf{u}(\mathbf{r} + \mathbf{n}l) \mathbf{u}(\mathbf{r}) |\mathbf{l}| d^3r d^2n}{\int |\mathbf{u}(\mathbf{r})|^2 d^3r}, \quad (2)$$

где $\mathbf{n}$ — единичный вектор, так что l определяется как длина корреляции.

Аналогично можно написать

$$D_t = \langle u^2 \rangle \tau / 3, \quad (3)$$

где τ — характерное время корреляции.

В спектральном представлении скорость

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \sum_{i=1,2} \int u_{i\mathbf{k}\omega} \exp(i\mathbf{n}\mathbf{x}) d^3\mathbf{k} dt, \quad (4)$$

где $i = 1, 2$ соответствует двум направлениям, перпендикулярным $\mathbf{k}$. В этом представлении естественно было бы писать

$$D_t = \sum_{i=1,2} \int |u_{i\mathbf{k}}|^2 \omega^{-1} d^3\mathbf{k} d\omega. \quad (5)$$

Практически при наличии связи

$$\omega_{\max} \sim |\mathbf{k}| |\mathbf{u}| \quad (6)$$

для частоты, на которой $\mathbf{u}_{\mathbf{k}\omega}$ обращается в максимум, и для спектра, ограниченного максимальным энергонесущим масштабом, выражения (1), (3), (5) дают один и тот же ответ, разумно согласующийся с экспериментом. Однако рассмотрение трансформационных свойств коэффициента диффузии не позволяет удовлетвориться такой элементарной теорией. В самом деле, в уравнении диффузии

$$\partial n / \partial t = D \Delta n \quad (7)$$

D есть скаляр по отношению к преобразованиям трехмерного пространства, но D меняет знак при замене t на $-t$. В молекулярно-кинетической теории это свойство D связано с общеизвестными вопросами необратимости и роста

энтропии, тем более, что по диссипационной теореме

$$\frac{d}{dt} \int (n - \bar{n})^2 dV = -2D \int (\nabla n)^2 dV.$$

Но в статистической теории турбулентности ситуация сложнее.

Выражение (1) обладает этим свойством лишь до тех пор, пока мы не определяем u' согласно (2), так как $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ не меняет знак при замене t на $-t$. Точно так же неудовлетворительны выражения (3) и (5).

Поэтому необходимо подойти к проблеме турбулентной диффузии по-новому. Новый подход связан с неким точным решением для простого поля скорости (см. § 2), которое мы потом попытаемся обобщить на турбулентное поле с набором гармоник и масштабов.

§ 2. Т о ч н о е р е ш е н и е. Задаемся¹

$$u_x = 2v \cos ky \cos \omega t; \quad u_y = u_z = 0. \quad (8)$$

Задаемся полем n , которое в среднем по времени имеет градиент вдоль оси x и не зависит от t, y, z :

$$\bar{n} = n_0 + ax. \quad (9)$$

Точное решение имеет вид

$$n(x, y, t) = n_0 + ax + b \cos ky \cos(\omega t + \varphi). \quad (10)$$

Параметры b, φ легко находим подстановкой $n(x, y, t)$ в уравнение. Одновременно убеждаемся в том, что (10) есть точное решение уравнения

$$\partial n / \partial t + u_x \partial n / \partial x = D (\partial^2 n / \partial x^2 + \partial^2 n / \partial y^2); \quad (11)$$

здесь D — молекулярный коэффициент диффузии.

Получим

$$-\omega b \sin(\omega t + \varphi) \cos ky + 2av \cos \omega t \cos ky = -Dk^2 \cos(\omega t + \varphi) \cos ky \quad (12)$$

и как следствие

$$b^2 = 4a^2 v^2 / (\omega^2 + D^2 k^4); \quad \operatorname{tg} \varphi = -\omega / Dk^2. \quad (13)$$

В невозмущенном решении, очевидно, (9) — плотность потока вещества

$$J_x = -Da. \quad (14)$$

В точном решении, очевидно, средний по времени поток по-прежнему направлен по оси x . Диссипационную теорему (Зельдович, 1937 г.) можно записать в виде

$$\langle J \rangle \langle \nabla n \rangle = -D \langle (\nabla n)^2 \rangle = -D_{эф} \langle \nabla n \rangle^2.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \langle \nabla n \rangle &= -a; & (\nabla n)^2 &= a^2; \\ \langle \nabla n \rangle^2 &= a^2 + b^2 \cos^2 \omega t \cos^2 ky; \\ \langle (\nabla n)^2 \rangle &= a^2 + \frac{1}{4} b^2 k^2. \end{aligned} \quad (15)$$

¹ Множитель 2 удобен потому, что при таком определении $\langle u^2 \rangle = v^2$; усреднение по t и по y .

Усреднение проводим как по времени, так и по объему, в данном случае по y . Найдем

$$D_{\text{эф}} = D (a^2 + \frac{1}{4}b^2)/a^2 = D [1 + v^2k^2/(\omega^2 + D^2k^4)]. \quad (16)$$

Поток тепла J_x легко было бы найти, и непосредственно усредняя:

$$J_x(x, y, t) = D \partial n / \partial t + u(x, y, t) n(x, y, t). \quad (17)$$

При этом в формулу войдет произведение $\overline{\cos \omega t \cos (\omega t + \varphi)}$ и, таким образом, войдет сдвиг фазы φ .

Существенно, что (16) дает $D_{\text{эф}}$, имеющее D множителем, так что при $D = 0$ $D_{\text{эф}} = 0$. Поэтому $D_{\text{эф}}$ меняет знак при замене t на $-t$, так же, как D .

Применительно к турбулентности при всем несходстве поля (8) со стохастическим естественно положить $\omega^2 \sim u^2 k^2 \beta$ (β — коэффициент порядка единицы), что даст

$$D_{\text{эф}} = D [1 + v^2/(\beta v^2 + D^2 k^2)].$$

Введем число Рейнольдса (Пекле)

$$Re = vl/D = v/Dk.$$

Получим

$$D_{\text{эф}} = D \frac{(1 + \beta) Re + 1}{\beta Re + 1} < D \frac{1 + \beta}{\beta}.$$

Итак, даже при большом числе Рейнольдса в простой, точно решаемой модели увеличение диффузии весьма ограничено! (Ср. с результатом Хауэлла при $\beta = 0$ [1].) Причина состоит, очевидно, в регулярности движения, при котором по оси x частица через полпериода неукоснительно возвращается назад.

§ 3. Обобщение на турбулентный поток. Реалистическое применение решения § 2 к турбулентному потоку возможно, по-видимому, лишь при рассмотрении каскада движений. В качестве независимой переменной удобно выбрать величину, обратную модулю волнового вектора: $\bar{\lambda} = k^{-1}$, и по ней интегрировать от нуля до некоего максимального энергонесущего масштаба турбулентности λ_{max} . При этом не обязательно, чтобы движение в большем масштабе отсутствовало, однако это движение уже считается регулярным, а не турбулентным. Возвращаясь к интересующей нас области $\bar{\lambda} < \bar{\lambda}_{\text{max}}$, перепишем уравнение, рассматривая сперва каскад λ_{n-1} , λ_n , λ_{n+1} , причем теплопроводность в каждом следующем (большем) масштабе вычисляется подстановкой в формулу (16) турбулентной теплопроводности меньшего масштаба вместо молекулярной:

$$D_{n+1} = D_n [1 + v_n^2/(\beta v_n^2 + \bar{\lambda}_n^2 D_n^2)].$$

Полагаем, что каскад идет по равномерным интервалам в логарифмической шкале по величине $\bar{\lambda}$. Разностное уравнение заменяем дифференциальным. При этом вводим эмпирический коэффициент α , учитывающий тот факт, что в теплопередаче вдоль данного направления участвует лишь проекция турбулентной скорости на данное направление. Окончательно предлагается уравнение (опускаем черту в обозначении $\bar{\lambda}$)

$$d \ln D / d \ln \lambda = \alpha v^2(\lambda) / (\beta v^2(\lambda) f + \lambda^{-2} D^2)$$

с граничным условием $D = D_0$ при $\lambda = 0$. Это уравнение может быть решено точно при $\alpha = \text{const}$, $\beta = \text{const}$ и степенной зависимости $v(\lambda) = v(\lambda/\lambda_{\max})^n$.

Напомним, что колмогоровский спектр имеет именно такой вид с $n = 1/3$. Отклонения от степенного спектра в области малых λ вряд ли существенно изменят результат.

Обозначим $\lambda v(\lambda) = r$; при этом

$$d \ln \lambda = (1 - n)^{-1} d \ln r.$$

По отношению к переменной r уравнение однородно:

$$d \ln D / d \ln r = \alpha (1 - n) r^2 / (\beta r^2 + D^2).$$

По общим правилам составим уравнение для $p = D/r$:

$$\begin{aligned} \frac{d \ln D}{d \ln r} &= 1 + \frac{1}{2} \frac{d \ln p^2}{d \ln r} = \alpha (1 - n) \frac{1}{\beta + p^2}, \\ \frac{1}{p^2} \frac{dp^2}{dr} &= 2 \left[\frac{\alpha (1 - n)}{\beta + p^2} - 1 \right] = 2 \frac{p^2 + \beta - \alpha (1 - n)}{\beta + p^2}, \\ \ln r &= - \int_{\infty}^p \frac{(\beta + p^2) dp^2}{2p^2 [p^2 + \beta - \alpha (n - 1)]} + \text{const.} \end{aligned}$$

Граничное условие

$$r = 0; \quad \ln r = -\infty; \quad D = D_0; \quad p = D_0/r = \infty.$$

Ему удовлетворим, заменяя ∞ на p_1 и считая $\text{const} = \ln(D_0/p_1)$, так как при $p^2 \gg \beta$ $p^2 \gg \alpha(n-1)$. Асимптотически

$$\ln r = \int_p^{p_1} \frac{dp^2}{2p^2} + \ln \frac{D_0}{p_1} = \ln p_1 - \ln p + \ln D_0 - \ln p_1,$$

отсюда тождественно

$$\ln r = -\ln p + \ln D_0 = -\ln D + \ln r + \ln D_0, \quad D \equiv D_0.$$

При большом r нам придется распространить интеграл в область меньших p :

$$\ln r = \ln D_0 - \ln p_1 + \int_p^{p_1} \frac{(\beta + p^2) dp^2}{2p^2 [p^2 + \beta - \alpha(n-1)]}.$$

Предполагаем, что $\alpha(n-1) > \beta$, и обозначаем

$$\alpha(n-1) - \beta = p_{\max}^2 > 0.$$

В знаменателе появится в квадратных скобках выражение $p^2 - p_{\max}^2$. При большом r очевидно, что $p \rightarrow p_{\max}$. Чтобы получить закон приближения в явном виде, удобно записать

$$\ln p_1 = \int_p^{p_1} \frac{dp^2}{2p^2} + \ln p.$$

Вычитая один интеграл из другого, устраним расходимость на бесконечности и заменим снова искусственно введенное p_1 на ∞ :

$$\ln r = \ln D_0 - \ln p + \int_p^{\infty} \frac{1}{2p^2} \left[\frac{p^2 + \beta}{p^2 - p_{\max}^2} - 1 \right] dp^2.$$

Подставим $p = D/r$. Получим

$$D = D_0 \exp \left[\int_{D/r}^{\infty} f(p) dp \right].$$

Подставим $D/D_0 = z$. Приходим к трансцендентному уравнению

$$z = \exp \int_{D_0 z/r}^0 f(p) dp.$$

Вид функции f таков, что интеграл логарифмически расходится, когда нижний предел приближается сверху к $p_{\max}$:

$$J = A - B \ln (D_0 z/r - p_{\max}).$$

Последовательными приближениями найдем $z = p_{\max} r/D_0$; следующее приближение

$$\begin{aligned} p_{\max} r/D_0 &= \exp A - (D_0 z/r - p_{\max})^{-B}, \\ z &= p_{\max} r/D_0 + (\exp A - p_{\max} r/D_0)^{-1/B} = f(r/D_0). \end{aligned}$$

Числа A и B выражаются через $p_{\max}$ и β , т. е. через α , β , n , но мы этим не станем заниматься. Итак, ответ получен в форме

$$D = D_0 f(r/D_0).$$

Здесь $r = v(\lambda) \lambda$, т. е. по порядку величины становится турбулентным коэффициентом диффузии. Отношение r/D_0 есть число Пекле — аналог числа Рейнольдса.

В полном соответствии с простой численной оценкой $f \rightarrow p_{\max} r/D_0$ и величина D_0 сокращается, турбулентная диффузия не зависит от молекулярного коэффициента диффузии. Вдумаемся в структуру величины $r = v\lambda$. Очевидно, что в турбулентном потоке непосредственно величину, линейную в скорости пульсаций, определить нельзя. Не случайно в исходной формуле фигурировал квадрат скорости. Именно средний квадрат скорости и его спектральное представление могут быть определены в турбулентном потоке. Поэтому, последовательно проводя все вычисления, получим

$$D = D_0 \sqrt{p_{\max}^2 \frac{v^2 \lambda^2}{D_0^2} + O(1)}.$$

Принципиально важным здесь является то, что численный множитель $p_{\max}$ или тем более поправки не получаются. Метод каскадирования не обладает достаточной точностью.

Важным (и, по-видимому, новым) является тот факт, что полученное выражение обладает правильными трансформационными свойствами по отношению к замене t на $-t$, таким же, как молекулярный коэффициент диффузии. По смыслу вывода корень квадратный здесь является аппроксимацией

функции, всегда остающейся положительной. Если бы мы сразу написали

$$D = \lambda \sqrt{v^2},$$

как это делается обычно, мы не получили бы правильных свойств D (об этом см. подробнее вначале), найденный здесь тип решения существенно зависит от предположения $\alpha(n-1) - \beta > 0$. При другом соотношении параметров, нарушающих это неравенство, получилась бы другая асимптотика D , растущего как λ^m , где, однако, $m < 1 - n$. Но, по-видимому, в изотропной турбулентности, естественно появляющейся при диссипативном переходе энергии от большего масштаба к меньшему, такая ситуация не возникает.

Таким образом, в статье получено точное решение уравнения диффузии при одномерном несжимаемом движении жидкости; найден эффективный коэффициент диффузии. Построена приближенная теория турбулентной диффузии как каскадного процесса взаимодействия движений разного масштаба. Получено выражение коэффициента турбулентной диффузии, обладающее правильными трансформационными свойствами по отношению к обращению времени.

Институт прикладной математики
им. М. В. Келдыша
Академии наук СССР. Москва

Поступила в редакцию
31 мая 1982 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Moffatt H. K.* — J. Fluid Mech., 1981, vol. 106, p. 27.

КОММЕНТАРИЙ

В работе впервые ставится вопрос о трансформационных свойствах коэффициента диффузии при обращении времени. Увеличение эффективного коэффициента диффузии в потоке сравнительно с молекулярным имеет прозрачную физическую природу: поток обостряет градиенты концентрации. По-видимому, впервые соответствующие расчеты были выполнены Дж. Тейлором¹ для потока в цилиндрической трубе; эффективный коэффициент диффузии оказался по понятным причинам пропорциональным коэффициенту молекулярной диффузии, хотя коэффициент пропорциональности может быть очень большим. В статье ЯБ соответствующий анализ, так же как и в работе Дж. Тейлора, основанный на получении и исследовании точного решения, проведен для периодического поля скорости. Рассуждения ЯБ, относящиеся к турбулентной трехмерной или двумерной диффузии, опираются, помимо полученного точного решения, также на ряд скорее интуитивных допущений. Вместе с тем полученная независимость турбулентной диффузии от коэффициента молекулярной диффузии в сделанных приближениях представляется достаточно естественной.

Интересно отметить, что в выполненном уже после работы ЯБ исследовании А. П. Мирабеля и А. С. Монины² получающееся выражение для коэффициента турбулентной диффузии в поле двумерной турбулентности отличается от полученной ЯБ множителем, равным некоторой степени логарифма отношения масштаба перемешивания к масштабу энергоснабжения.

¹ *Taylor G. I.* — Proc. Roy. Soc. A, 1953, vol. 218, p. 186—203, 1954, vol. 225, p. 473—477.

² *Миравель А. П., Монин А. С.* — Докл. АН СССР, 1983, т. 268, с. 975—978.

МАГНИТНОЕ ПОЛЕ В ПРОВОДЯЩЕЙ ТУРБУЛЕНТНОЙ ЖИДКОСТИ, ПРИ ДВУМЕРНОМ ДВИЖЕНИИ*

Вопрос о магнитных полях, спонтанно возникающих при движении жидкости, рассмотрен в работе Бачелора [1]. Автор этой работы приходит к выводу, что при достаточной проводимости в данном поле скоростей магнитное поле неограниченно растет. Его вывод основан на нестрогих соображениях об аналогии между магнитным полем и вихрем скорости.

В предлагаемой работе рассмотрен частный случай двумерного движения $v_z = 0$, v_x и v_y зависят только от x и y ; жидкость несжимаема, $\operatorname{div} \mathbf{v} = 0$. В этом случае вопрос удастся выяснить вполне строго. Результат существенно отличается от выводов Бачелора: в двумерном движении при отсутствии внешних полей начальное магнитное поле может возрасти не более, чем в определенное число раз, а затем обязательно затухает. При наличии внешних полей на границах области движения в стационарном состоянии поля в движущейся жидкости оказываются пропорциональными внешним полям. При отсутствии среднего, упорядоченного, потока турбулентно движущаяся проводящая жидкость ведет себя как диамагнетик с проницаемостью μ , обратно пропорциональной интенсивности турбулентного перемешивания.

Следуя Бачелору, составим уравнения в квазистационарном приближении, пренебрегая током смещения и плотностью свободных зарядов. Примем $c = 1$ и систему Хевисайда (без 4π); φ — скалярный потенциал; $\mathbf{A}$ — вектор-потенциал; $\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$; $\mathbf{J}$ — ток; $\operatorname{div} \mathbf{J} = 0$, удельное сопротивление жидкости r .

Уравнения имеют вид

$$r\mathbf{j} = \mathbf{E} + [\mathbf{v}\mathbf{H}]; \quad \mathbf{H} = \operatorname{rot} \mathbf{A}; \quad \mathbf{E} = (\partial \mathbf{A} / \partial t) - \nabla \varphi; \quad \mathbf{J} = \operatorname{rot} \mathbf{H} = \Delta \mathbf{A}. \quad (1)$$

Из этой системы следует

$$(\partial \mathbf{A} / \partial t) + [\mathbf{v} \operatorname{rot} \mathbf{A}] = r \Delta \mathbf{A} + \nabla \varphi. \quad (2)$$

Применяя rot к (2), получим уравнение, приведенное у Бачелора

$$(\partial \mathbf{H} / \partial t) + \operatorname{rot} [\mathbf{v}\mathbf{H}] = r \Delta \mathbf{H}. \quad (3)$$

Теперь перейдем к случаю двумерного движения несжимаемой жидкости. Уравнение для H_z отделяется; используя $\operatorname{div} \mathbf{v} = 0$, получим

$$\partial H_z / \partial t + v_x (\partial H_z / \partial x) + v_y (\partial H_z / \partial y) = dH_z / dt = r \Delta H_z. \quad (4)$$

Уравнение (4) полностью аналогично уравнению теплопроводности в движущейся жидкости.

Легко убедиться в том, что при отсутствии внешних полей H_z только уменьшается. Если в какой-то частице H_z максимально, то в окрестности $\Delta H_z < 0$, так что $dH_z / dt = 0$, т. е. максимум сглаживается. Чтобы убедиться в сглаживании, зададимся $H_z = 0$ на бесконечности или на границах области и найдем, интегрируя по частям,

$$\frac{d}{dt} \int H_z^2 dV = \int H_z (\partial H_z / \partial t) dV = -r \int (\nabla H_z)^2 dV. \quad (5)$$

* Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1956, т. 31, вып. 1, с. 154—155.

Рассмотрим поле, получающееся после затухания H_z . В этом поле $j = j_z$, $\varphi = 0$, $E = E_z$, $\mathbf{A}$ имеет только одну компоненту A_z , которую далее обозначим a . Двумерный вектор магнитного поля с компонентами H_x и H_y обозначим $\mathbf{h}$. Раскрывая (3), получим уравнение для $\mathbf{h}$:

$$(\partial \mathbf{h} / \partial t) + (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{h} = d\mathbf{h} / dt = (\mathbf{h} \nabla) \mathbf{v} + r \Delta \mathbf{h}. \quad (6)$$

Наряду с диссипативным членом $r \Delta \mathbf{h}$ это уравнение содержит член $(\mathbf{h} \nabla) \mathbf{v}$, описывающий рост магнитного поля при растягивании силовых магнитных линий, отмеченный Бачелором. Таким образом, нельзя утверждать, что $\mathbf{h}$ или $\mathbf{h}^2$ сглаживается и что $\int h^2 dV$ монотонно падает.

Для нас основным является то, что уравнение для a имеет вид уравнения теплопроводности и a не может нарастать (см. выше, поведение H_z). Из (2) в двумерном случае и при $H_z = \varphi = 0$ элементарно получается

$$(\partial a / \partial t) + (\mathbf{v} \nabla) a = da / dt = r \Delta a. \quad (7)$$

Отсюда при отсутствии внешних полей

$$\frac{d}{dt} \int a^2 dV = -r \int (\nabla a)^2 dV = -r \int h^2 dV. \quad (8)$$

Представим себе распределение a , характеризующееся амплитудой a_0 и масштабом длины L , превышающим максимальный масштаб турбулентных пульсаций l . Пульсационную скорость обозначим u ; турбулентный коэффициент диффузии, коэффициент теплопроводности и эффективная турбулентная кинематическая вязкость одинаково выражаются формулой $\kappa = ul$. При начальном плавном распределении a , очевидно,

$$(\sqrt{\bar{h}^2})_0 \approx a_0 / L. \quad (9)$$

Макроскопическое выравнивание a в процессе турбулентного обмена характеризуется временем порядка $\tau = L^2 / \kappa = L^2 / (ul)$, так что с учетом (8)

$$r \bar{h}^2 = d\bar{a}^2 / dt = -\bar{a}^2 / \tau = -(ul / L^2) \bar{a}^2. \quad (10)$$

Таким образом, через время порядка τ среднее поле возрастает до величин

$$\sqrt{\bar{h}^2} = (a_0 / L) \sqrt{ul / r} = \sqrt{ul / r} (\sqrt{\bar{h}^2})_0, \quad (11)$$

но затем как $\bar{a}^2$, так и $\bar{h}^2$ падают экспоненциально с периодом порядка τ . Величина ul / r подобна числу Рейнольдса турбулентного движения ul / ν (ν — молекулярная кинематическая вязкость). Обозначим ее $\text{Re}_m = ul / r$ [2]. Как видно из (11), возрастание поля ограничено $\sqrt{\text{Re}_m h_0}$; в двумерном случае исключена возможность нарастания поля от сколь угодно малых величин (например, зависящих от флуктуаций) до конечной величины при конечном r (хотя бы и меньшем ν).

Рассмотрим турбулентное движение в замкнутой области размера L , на границах которой $v_n = 0$ (индекс n — нормаль к поверхности S области) при наличии внешних полей. Из уравнения (7) следует, что на границе должна быть непрерывной величина $h_i = (\text{grad } a)_n$. Из аналогии между (7) и турбулентной теплопроводностью, замечая, что r играет роль молекулярной теплопроводности, и рассматривая поток a как поток тепла, найдем

$$r (\text{grad } a)_n |_S \approx a_0 \kappa / L, \quad (12)$$

где a_0 — порядок величины разности a на различных границах области. Следовательно, среднее (не среднее квадратичное!) значение поля в объеме $\bar{h} \approx a_0/L$ и значение тангенциального поля на границе области, где жидкость покоится, связаны соотношением

$$\bar{h} = (r/\kappa) h_t|_S. \quad (13)$$

По аналогии с макроскопической электродинамикой будем рассматривать токи в турбулентной жидкости как молекулярные токи, усредненное истинное поле $\bar{h}$ обозначим $\mathbf{B}$ и введем $\mathcal{H}$; при этом $\text{rot } \mathcal{H} = 0$ в области, где имеются лишь неупорядоченные, зависящие от турбулентности, токи. Из (13) получим $\mathbf{B} = (r/\kappa) \mathcal{H} \cong \mathcal{H}/\text{Re}_m$. Таким образом, макроскопически турбулентная проводящая жидкость ведет себя как диамагнетик¹ с весьма малой проницаемостью $\mu \sim 1/\text{Re}_m$.

По поводу отмеченной Бачелором аналогии между вихрем скорости и магнитным полем следует заметить, что для осуществления действительно стационарной турбулентности необходим подвод механической энергии. Подвод энергии осуществляется либо за счет непотенциальных объемных сил, либо за счет движения поверхностей, ограничивающих жидкость. С учетом этих факторов совокупность уравнений и граничных условий для вихря не подобна уравнению и граничным условиям для магнитного поля при отсутствии внешних магнитных полей и сторонних электродвижущих сил.

Еще раз отметим, что прямое последовательное рассмотрение трехмерного случая до сих пор провести не удалось и вопрос о характере нарастания поля в трехмерном случае остается открытым.

Институт химической физики
Академии наук СССР. Москва

Поступила в редакцию
30 марта 1956 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Batchelor G. K.*—Proc. Roy. Soc. London A, 1950, vol. 201, p. 405; *Бачелор Г. К.*—Проблемы современной физики, 1954, т. 2, с. 134.
2. *Elsasser W. M.*—Rev. Mod. Phys., 1950, vol. 22, p. 1.
3. *Czada I. K.*—Acta phys. hung., 1952, vol. 1, p. 235; *Чада И.*—Проблемы современной физики, 1956, т. 2, с. 136.

КОММЕНТАРИЙ

В небольшой по объему работе получен ряд важных результатов относительно эволюции начальных возмущений магнитного поля в проводящей турбулентной жидкости. Рассматривается плоское движение, в котором вектор скорости лежит в плоскости x, y и зависит лишь от этих координат. В таких условиях начальные магнитные поля затухают, чем, в частности, опровергается для случая двумерного движения утверждение Г. Бачелора об обязательном неограниченном нарастании хаотического магнитного поля в достаточно хорошо проводящей турбулентной жидкости. Затухание, однако, носит различ-

¹ Чада [3] пришел к выводу, что проводящая турбулентная жидкость является парамагнитной с большой проницаемостью. Его соображения, основанные на рассмотрении затухания поля [3, с. 140] и энергии поля [3, с. 143], неубедительны, так как энергия пульсационной составляющей поля макроскопически может рассматриваться как часть турбулентной энергии, а затухание поля может быть связано не только с проводимостью, но и с переходом энергии в механическую.

ный характер для различных компонент поля. Компонента поля, параллельная оси z , убывает монотонно, а компонента в плоскости x, y сначала возрастает по порядку величины в $\sqrt{\text{Re}_m}$, где Re_m — магнитное число Рейнольдса. Такая немонотонность связана с конкуренцией двух процессов — возрастания поля вследствие растяжения силовых линий, вмороженных в жидкость, и увеличения диссипации вследствие уменьшения характерного размера изменения поля при его турбулентном перемешивании.

Важно подчеркнуть, что рассматриваемые магнитные поля могут быть совершенно произвольны и, в частности, не должны обладать симметрией поля скоростей жидкости. В этом смысле доказанная в рассматриваемой статье теорема является гораздо более сильной, чем аналогичная теорема, рассматривавшаяся в осесимметричном случае Т. Каулингом и Д. Филом¹. Этим авторам удалось доказать лишь затухание магнитного поля, распределение которого является, как и поле скоростей, осесимметричным.

В работе показано также, что область жидкости, в которой происходит турбулентное движение, вытесняет внешнее магнитное поле подобно диамагнитному телу с малой магнитной проницаемостью μ . В рассмотренном в работе двумерном случае μ оказывается порядка $(\text{Re}_m)^{-1}$. Утверждение о диамагнитных свойствах турбулентного движения справедливо, однако, и в трехмерном случае. Здесь оказывается $\mu \sim (\text{Re}_m)^{-1/2}$ (см. обзор²). Дальнейшему развитию полученных в этой работе результатов посвящена следующая статья настоящей книги.

¹ Cowling T. G., Phil D.— Month. Notic. Roy. Astron. Soc., 1933, vol. 94, p. 39—48.

² Вайнштейн С. И., Зельдович Я. Б.— Успехи физ. наук, 1972, т. 106, с. 431—457.

8

МАГНИТНОЕ ПОЛЕ В ПРОВОДЯЩЕЙ ЖИДКОСТИ, ДВИЖУЩЕЙСЯ В ДВУХ ИЗМЕРЕНИЯХ*

Совместно с А. А. Рузмайкиным

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Классическая проблема магнитного динамо, решающая вопрос, возможно ли усиление или поддержание магнитного поля в движущейся проводящей жидкости, получила, как известно, положительное решение. Построено много конкретных примеров динамо, что стимулировало приложения теории к объяснению происхождения и поддержания магнитных полей планет, звезд и галактик. С другой стороны, теория магнитного динамо даже в своей простейшей кинематической постановке (т. е. когда поле скоростей считается заданным) остается незавершенной, поскольку до сих пор не выяснены полностью необходимые и достаточные условия для действия динамо. Известно, что динамо невозможно, когда магнитное поле и поле скорости для случаев плоской [1, 2] и осевой симметрий [3, 4] не зависят от одной из пространственных координат. При этом, вообще говоря, могут быть отличны от нуля все три компоненты скорости. Однако при наличии всех компонент скорости эти результаты не распространяются на сферический случай (см. далее) и другие геометрии. Подробный обзор антидинамо теорем см. в [5, 6].

* Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1980, т. 78, вып. 3, с. 980—986.

Напомним суть доказательств на примере плоского случая с $\partial/\partial z = 0$. Двухкомпонентная составляющая магнитного поля в плоскости xy , $H_2 = (H_x, H_y)$, благодаря указанной симметрии отделяется от z -составляющей поля и выражается через одну компоненту векторного потенциала A_z . При этом A_z , как это следует из уравнения индукции, подчиняется тому же уравнению, что и температура в движущейся теплопроводящей среде. Следовательно [7], A_z может только затухать. Двумерное поле H_2 может при этом усиливаться до некоторого предела за счет уменьшения масштаба поля (запутывания силовых линий), однако в конечном счете оно должно также затухнуть в силу омических потерь [1]. Увеличение этого поля с последующим его затуханием недавно прослежено численно в работе Пуке [8] для плоского турбулентного движения. Для оставшейся компоненты поля H_z в простейшем случае $v_z = 0$ [1] также получается уравнение типа теплопроводности, приводящее к затуханию. Если $v_z \neq 0$, но движение по-прежнему не зависит от z , то в уравнении для H_z появляется источник, зависящий от H_2 и v_z . Однако затухание H_2 гарантирует невозможность неограниченного роста z -компоненты поля: учет электрического сопротивления при отсутствии полей на бесконечности приводит к затуханию H_z .

Полный отказ от трансляционной симметрии ($\partial/\partial z = 0$) еще не означает, что динамо возможно. В действительности, как будет показано в настоящей работе, динамо может отсутствовать и для полей, зависящих от всех трех координат, при условии равенства нулю одной из компонент скорости жидкости. Впервые на невозможность динамо в трехмерной ситуации было указано в работе Булларда и Геллмана [9] для сферического случая с $v_r = 0$ (см. также [10, 11]), плоский случай обсуждался Моффатом [6]. Наиболее просто обстоит дело в плоской геометрии для проводящей жидкости, движущейся с $v_z = 0$.

Очевидно, что при таком движении остается постоянным вертикальное расстояние $z_{12} = (r_{12})_z$ между любой парой точек 1, 2. В приближении замороженности магнитного поля отсюда следует, что сохраняется H_z в несжимаемой жидкости (или H_z/ρ в сжимаемой среде, где ρ — плотность). С учетом конечной проводимости H_z затухает. При H_x, H_y, v_x, v_y , зависящих не только от x, y , но и от z , поле H_z является дополнительным источником для полей H_x и H_y и их временное возрастание или даже появление вполне возможно. Однако обратной связи нет. Затухающий источник не может обеспечить незатухающую и тем более нарастающую генерацию полей H_x, H_y . Таким образом удается существенно обобщить антидинамо теорему для плоского движения.

Результат можно полностью перенести на сферический случай с заменой условия $v_z = 0$ на $v_r = 0$ и H_z на rH_r . Плоский и сферический случаи отличаются тем, что в этих геометриях кривизна поверхностей, по которым происходит движение, одинакова во всех направлениях, поэтому в уравнении для H_z или rH_r диффузионный член $(\Delta H)_{z,r}$ выражается только через поле H_z (rH_r) и его производные, другие компоненты поля не входят. Это и позволяет получить отдельное уравнение для $H_z(rH_r)$, подобное уравнению теплопроводности и приводящее к их затуханию¹. В идеально проводящей среде утверждение о сохранении H_z при $v_z = 0$ допускает обобщение на

¹ Заметим, что среднее значение H_r на любой замкнутой сферической поверхности равно нулю, а следовательно, равно нулю и среднее по объему шара. Поэтому затухание приводит не к $H_r = \text{const}$, а к $H_r = 0$ при $t \rightarrow \infty$.

случай более сложных двумерных течений. Действительно, если движение происходит в двух измерениях вдоль непересекающихся и не расходящихся неограниченно поверхностей, то ясно, что проекция на нормаль расстояния между двумя точками, движущимися по двум близким поверхностям, будет ограничена. А следовательно, по условию вмерзновенности должна быть ограничена и нормальная к этим поверхностям компонента магнитного поля. Две другие компоненты поля, для которых нормальная компонента служит источником, могут нарастать, однако в силу ограниченности источника это нарастание будет медленным (не экспоненциальным). Оно будет подобно, например, росту азимутальной компоненты поля при дифференциальном вращении и наличии радиального поля.

Однако при учете электросопротивления в общем случае возникает новое весьма принципиальное обстоятельство: нормальная компонента лапласиана произвольного вектора зависит также от тангенциальных компонент вектора. Магнитная вязкость создает обратную связь, благодаря которой тангенциальные компоненты способны изменять (в частности, усиливать) нормальную компоненту. Поэтому, в принципе, становится возможным и экспоненциальное согласованное усиление всех полей, т. е. динамо! Но динамо своеобразное, зависящее от магнитной вязкости.

Плоский и сферический случаи оказываются вырожденными, исключительными.

Интересно было бы исследовать (в том числе и в плоском, и в сферическом случае) весьма трудную нелинейную задачу о жидкости, сопротивление которой зависит от магнитного поля. При этом сопротивление следует рассматривать как тензор, связывающий вектор электрического поля с вектором тока.

В связи с изложенным можно дать определенную классификацию динамо-решений в зависимости от величины магнитного числа Рейнольдса. При $Re_m \gg 1$ и трехмерном движении возможно быстрое динамо с характерным временем $\tau \sim l/v$, где l , v — масштабы длины и скорости. Конструктивным примером быстрого динамо является так называемая восьмерка (см. [5, с. 433]) — тор с азимутальным потоком поля, который после увеличения его длины вдвое и соответствующего утоньшения складывается с поворотом так, что поток удваивается. Время удвоения порядка l/v , так что динамо имеет инкремент v/l (пренебрегаем отличием $0,7 = \ln 2$ от единицы). Как отмечено в [5], при точной вмерзновенности топология силовых линий меняется при каждом цикле удвоения. Введение конечного ν_m позволяет получить сохранение всей картины поля при малом изменении инкремента.

При двумерном движении в плоском и сферическом случаях со скалярным сопротивлением динамо невозможно, а в общем двумерном случае оно, если будет, то окажется медленным (с характерным временем, стремящимся к бесконечности при фиксированных l , v и при $Re_m \rightarrow \infty$). При малых Re_m возможно эффективное динамо и для двумерного движения (исключая плоский и сферический случаи).

В целях достижения максимальной ясности мы проведем ниже подробное доказательство антидинамо-теоремы для случая плоского движения с $v_z = 0$ в декартовых координатах (ср. [6]). Затем более кратко обсудим общий случай.

§ 2. ПЛОСКОЕ НЕСЖИМАЕМОЕ ТЕЧЕНИЕ

Рассмотрим движение проводящей жидкости, подчиняющееся условиям

$$v_z = 0; \quad v_x = v_x(x, y, z); \quad v_y = v_y(x, y, z); \quad (1)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = \partial v_x / \partial x + \partial v_y / \partial y = 0,$$

а в остальном произвольное. Начальное поле произвольно и может зависеть от всех трех координат. Отметим, что спиральность поля скорости (1), т. е. скалярное произведение

$$\mathbf{v} \operatorname{rot} \mathbf{v} = v_y \frac{\partial v_x}{\partial z} - v_x \frac{\partial v_y}{\partial z} = -v_x^2 \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{v_y}{v_x} \right),$$

вообще говоря (при $\partial/\partial z \neq 0$), отлична от нуля.

Общее уравнение эволюции магнитного поля в движущейся проводящей среде имеет вид

$$\partial \mathbf{H} / \partial t = \operatorname{rot} (\mathbf{v} \mathbf{H}) - \mathbf{v}_m \operatorname{rot} \mathbf{H}, \quad (2)$$

где $\mathbf{v}_m = c^2/4\pi\sigma$ — магнитная вязкость среды (σ — проводимость). Для простоты мы ограничимся рассмотрением неограниченной среды и предположим, что

$$\mathbf{H} \rightarrow 0; \quad |\mathbf{r}| \rightarrow \infty. \quad (3)$$

Выпишем z -компоненту уравнения (2) в среде с изотропной проводимостью, движущейся по закону (1):

$$\frac{dH_z}{dt} \equiv \frac{\partial H_z}{\partial t} + \left(v_x \frac{\partial}{\partial x} + v_y \frac{\partial}{\partial y} \right) H_z = \mathbf{v}_m \Delta H_z, \quad (4)$$

где d/dt — субстанциональная производная. Таким образом, H_z подчиняется такому же уравнению, что и скалярная величина — температура или концентрация примеси — в заданном поле скорости и с учетом диффузии. Из уравнения следует, что при $\mathbf{v}_m = 0$ H_z сохраняется в каждой частице жидкости, так что в этом случае

$$\int H_z^2 dV = \text{const},$$

а при конечной проводимости и условии (3) на бесконечности

$$\frac{d}{dt} \int H_z^2 dV = -2\mathbf{v}_m \int (\nabla H_z)^2 dV, \quad (5)$$

т. е. величина H_z только затухает.

Поведение двумерного поля $\mathbf{H}_2 = (H_x, H_y)$ существенно осложняется, когда все величины зависят от z . Напомним, что при $\partial H_z / \partial z = 0$ из условия $\operatorname{div} \mathbf{H} = 0$ следовало

$$\partial H_x / \partial x + \partial H_y / \partial y = 0,$$

а следовательно, $\mathbf{H}_2$ можно было представить как ротор от A_z . В рассматриваемом здесь случае H_z , зависящего от z , это невозможно.

Заметим, что даже если в начальный момент компонента H_z зависела лишь от x, y , но не от z , то такая зависимость появится вследствие того,

что движение по x и y сопровождается сдвиговой деформацией $\partial v_x/\partial z \neq 0$, $\partial v_y/\partial z \neq 0$. Поэтому при $\partial H_z/\partial z = 0$ в начальный момент (при выключенной магнитной вязкости)

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial H_z}{\partial z} = \frac{\partial v_x}{\partial z} \frac{\partial H_z}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial z} \frac{\partial H_z}{\partial y},$$

что, впрочем, наглядно очевидно, если представить себе перенос H_z частицами жидкости.

Итак, для H_z получается уравнение, не зависящее от других компонент, описывающее общее затухание H_z и определяющее величину $-\partial H_z/\partial z \equiv q(x, y, z, t)$. Следовательно, двумерный вектор $\mathbf{H}_2$ можно представить только как сумму вихревой и потенциальной составляющих

$$H_x = \partial \Phi / \partial y + \partial \varphi / \partial x; \quad H_y = -\partial \Phi / \partial x + \partial \varphi / \partial y. \quad (6)$$

При этом получим из

$$\partial H_x / \partial x + \partial H_y / \partial y = -\partial H_z / \partial z,$$

что

$$\Delta_2 \Phi = q; \quad \Delta_2 = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2. \quad (7)$$

Это уравнение с учетом граничных условий элементарно интегрируется в каждый данный момент и в данном слое. Таким образом определяется функция Φ . Затухание Φ (вызванное затуханием H_z) означает, что на достаточно позднем этапе двумерное поле представимо в виде $\mathbf{H}_2 = \text{rot}(\mathbf{n}\Phi)$, где $\mathbf{n} = (0, 0, 1)$. После этого для функции Φ (которая совпадает теперь с компонентой векторного потенциала A_z) также получается уравнение типа теплопроводности. Следовательно, асимптотически $\mathbf{H}_2$ затухает.

Для ясности, а также имея в виду обобщение на случай движения по кривым поверхностям, выпишем уравнение для Φ до затухания H_z и Φ . Из определения (6) следует, что

$$\Delta_2 \Phi = -\text{rot}_z \mathbf{H}. \quad (8)$$

Поэтому, чтобы получить уравнение для Φ , достаточно взять z -компоненту ротора уравнения (2). Получим

$$\partial \Phi / \partial t + \mathbf{v} \nabla \Phi = \nu_m \Delta \Phi + S, \quad (9)$$

где источник S имеет вид

$$S = [\mathbf{v} \nabla]_z \Phi + \Delta_2^{-1} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial v_x H_z}{\partial y} - \frac{\partial v_y H_z}{\partial x} \right). \quad (10)$$

С учетом (7) все члены в (10) линейно зависят от H_z . Произвольная функция z , которая может присутствовать в правой части уравнения (9), несущественна при расчете интеграла от Φ^2 , поскольку Φ можно выбрать так, что среднее от нее по плоскостям $z = \text{const}$ будет обращаться в нуль.

§ 3. ОБЩИЙ СЛУЧАЙ

Ясно, что в пределе полной вмороженности магнитного поля ($\nu_m \rightarrow 0$) полученные результаты могут быть обобщены и на двумерные движения более общего вида. Легко проверить, например, что при движении по сферическим или цилиндрическим поверхностям уравнение для радиальной

компоненты отделяется и эта компонента поля сохраняется в каждой частице. Проще всего и нагляднее воспользоваться тем свойством, что в условиях вмороженности H_r ведет себя подобно δr , сохраняющемуся благодаря условию $v_r = 0$.

При рассмотрении движения по семейству непересекающихся стационарных поверхностей более общего вида² надо иметь в виду, что эти поверхности не параллельны и поэтому нормальная проекция бесконечно малого расстояния $(\delta r)_n$ между двумя точками на соседних поверхностях меняется и может расти со временем. Однако если соседние поверхности не расходятся неограниченно, что будет выполнено, например, для семейства замкнутых поверхностей, то ясно, что $(\delta r)_n$ и, следовательно, H_n будут ограничены³. В этом случае можно говорить о сохранении произведения H_n на множитель, определяющий расхождение поверхностей (коэффициент Ляме).

При рассмотрении двумерного поля на поверхности можно воспользоваться разложением произвольного соленоидального вектора на «полюидальную» и «тороидальную» части (см., например, [6, 12]):

$$\mathbf{H} = \text{rot}(\text{rot } n \Psi + n\Phi) \equiv \text{rot}[\nabla \Psi \mathbf{n}] + [\nabla \Phi \mathbf{n}]. \quad (11)$$

Отсюда следует, что

$$H_n = -[n \nabla]^2 \Psi; \quad \text{rot}_n \mathbf{H} = -[n \nabla]^2 \Phi. \quad (12)$$

Для функции Φ снова получается уравнение (9) с источником S , определяемым ограниченной во времени величиной $\nabla_n H_n$, ее производными и скоростью. Отсюда следует, что быстрое (экспоненциальное) нарастание двумерной компоненты поля невозможно.

Однако вывод о затухании H_n и связанного с ним источника при учете конечной проводимости в общем случае не имеет места — см. Введение. В общем случае $(\Delta H)_n$ выражается не только через H_n и ее производные, но и через другие компоненты поля⁴. Например, в цилиндрических координатах s , φ , z

$$(\Delta H)_s = \frac{1}{s} \Delta(s H_s) + \frac{2}{s^2} \frac{\partial H_\varphi}{\partial \varphi}.$$

Отсюда можно сделать два вывода. Во-первых, теорема о невозможности динамо с $v_n = 0$ при любом магнитном числе Рейнольдса Re_m справедлива только для плоской и сферической геометрии. Во-вторых, инкремент динамо, возможного в других геометриях, будет определяться магнитной диффузией и, следовательно, такие динамо эффективны лишь при малых магнитных числах Рейнольдса.

Заметим, что невозможность динамо в сферическом и плоском случаях уже отмечалась [6, 9, 10]. Мы показали, что эти случаи единственные (для

² Существенно при этом условие стационарности поверхностей при допустимой нестационарности поля потенциальной скорости на поверхностях. Возможность провести мгновенную систему поверхностей по мгновенному полю скорости недостаточна для выполнения утверждений, формулируемых в данной статье.

³ Ограниченность $(\delta r)_n$ понимается в том смысле, что она остается бесконечно малой того же порядка. Подчеркнем, что в формулировке теоремы вмороженности при $v_n = 0$ поле или H/r меняются пропорционально бесконечно малому вектору расстояния между бесконечно близкими частицами. Поэтому быстрое динамо возможно также и в том случае, если движение происходит в ограниченном объеме.

⁴ Особенность плоского и сферического случаев связана с тем, что кривизна поверхности равна нулю в первом случае и изотропна во втором случае.

стационарного динамо этот факт отмечался в [11]), и обобщили утверждение об ограниченности одной из компонент поля на общий случай. В качестве иллюстрации второго вывода укажем на динамо винтового потока с $v_s = 0$, рассчитанного в цилиндрических координатах [13, 14]. Главный член в максимальном инкременте этого динамо пропорционален $v_m^{1/3}$, при $v_m = 0$ динамо отсутствует. Кроме того, наиболее эффективно здесь генерируются угловые гармоники с $\partial/\partial\varphi \neq 0$, что дополнительно указывает на решающую роль связывающего члена $2s^{-2}\partial H_\varphi/\partial\varphi$ в уравнении для H_s .

§ 4. РОЛЬ НЕОДНОРОДНОСТИ И АНИЗОТРОПИИ ПРОВОДИМОСТИ И СЖИМАЕМОСТИ

Сделаем некоторые замечания относительно случаев, когда магнитная вязкость и плотность среды являются функциями координат. Очевидно, что никакие антидинамо-теоремы невозможны, если v_m зависит от всех трех пространственных координат. В такой среде возможны решения, копирующие работу динамо-машин, построенных с помощью изолированных проводов. Однако в простейшем случае $v_m = v_m(z)$, или $v_m = v_m(r)$, можно доказать невозможность динамо. Уравнение для H_z в этом случае, как легко проверить, снова будет иметь вид (4), но соотношение (5) уже не будет выполняться. Вместо этого нужно умножить (4) на H_z/v_m , и тогда с учетом соотношения $\mathbf{v}\nabla v_m = 0$ получим

$$\frac{d}{dt} \int \frac{H_z^2}{v} dV = -2 \int (\nabla H_z)^2 dV. \quad (13)$$

Таким образом, динамо оказывается невозможным в плоском и сферическом случаях и медленным в общем случае.

Легко обобщается теорема также на случай, когда плотность жидкости $\rho = \rho(z)$ или $\rho = \rho(r)$. Действительно, в этом случае из уравнения неразрывности следует, что при $v_z = 0$ и $\operatorname{div} \mathbf{v} = 0$, т. е. задача свелась к уже рассмотренной. Заметим, что в идеальной проводящей среде при любой плотности сохраняется величина H_z/ρ (вместо H_z для случая несжимаемой жидкости), поскольку вместо (4) мы имеем в этом случае уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{H_z}{\rho} + (\mathbf{v}\nabla) \frac{H_z}{\rho} = \frac{v_m}{\rho} \Delta H_z. \quad (14)$$

Особый интерес представляет случай анизотропной тензорной проводимости, которая осуществляет связь различных компонент поля и тока. Тогда, разумеется, невозможно получить отдельные уравнения для H_z и в принципе возможно динамо с инкрементом, определяемым недиагональными (в координатах x, y, z) компонентами тензора проводимости. Обычно направление анизотропии связывают с магнитным полем, но тогда вся проблема становится нелинейной.

Наконец, главным является вопрос о том, можно ли сделать какие-либо выводы для общей трехмерной задачи. Нельзя ли, например, при отсутствии спиральности непосредственно перенести на изотропную трехмерную турбулентность общего вида понятия диамагнетизма турбулентной плазмы, а также представления о временном росте поля с одновременным уменьшением масштаба. Эти понятия можно применять не только к бесконечной сре-

де, но и к ситуации с граничными условиями на конечном расстоянии. Но этот вопрос здесь только поставлен, решение его — дело будущего.

Благодарим Т. Каулинга, обратившего наше внимание на работу [11].

Институт прикладной математики
им. М. В. Келдыша
Академии наук СССР. Москва

Поступила в редакцию
10 октября 1979 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1956, т. 31, с. 154; наст. кн., ст. 7.
2. Lortz D. — Phys. Fluids., 1968, vol. 11, p. 913.
3. Cowling T. G., Phil D. — Month. Notic. Roy. Astron. Soc., 1933, vol. 94 p. 39.
4. Брагинский С. И. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1964, т. 47, с. 1084.
5. Вайнштейн С. И., Зельдович Я. Б. — Успехи физ. наук, 1972, т. 106, с. 431.
6. Moffat H. K. Magnetic field generation in electrically conducting fluids. Cambridge Univ. press, 1978, p. 108—117.
7. Зельдович Я. Б. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1937, т. 7, с. 1466; наст. кн., ст. 4.
8. Pouque A. — J. Fluid. Mech., 1978, vol. 88, p. 1.
9. Bullard E. C., Gellman H. — Philos. Trans. Roy. Soc. London A, 1954, vol. 247, p. 213.
10. Backus G. E. — Ann. Phys., 1958, vol. 4, p. 372.
11. Cowling T. G. — Quart. J. Mech. and Appl. Math., 1957, vol. 10, p. 129.
12. Rädler K. H. — Astron. Ztschr. Nachricht., 1974, Bd. 295, S. 73.
13. Пономаренко Ю. Б. — Журн. прикл. механики и техн. физики, 1973, № 6, с. 47.
14. Гайлитис А. К., Фрейнберг Я. Ж. — Магнит. гидродинамика, 1976, т. 2, с. 3.

КОММЕНТАРИЙ

В настоящей статье достигнуто существенное обобщение результатов предыдущей работы. Прежде всего, показано, что магнитные поля затухают и на фоне движения, в котором вектор скорости по-прежнему лежит в плоскости x, y , но зависит от всех трех координат и времени. Далее оказалось, что эту теорему можно доказать и для случая, когда поверхности, по которым происходит движение, не плоскости, а сферы. И тогда для нормальной к поверхности компоненты скорости получается уравнение типа уравнения диффузии, не содержащее других компонент.

Более сложная ситуация имеет место при движении по непересекающимся поверхностям с переменной кривизной. Если расстояние между этими поверхностями везде остается конечным, то нет и бесконечного растяжения силовых линий в нормальном к поверхностям направлениях. При отсутствии диссипации это означает, что нет неограниченного возрастания нормальной компоненты поля. При учете конечной проводимости, однако, уравнение для нормальной компоненты поля в этом случае не отделяется, оно содержит и вклад лапласиана остальных компонент. При этом возможен экспоненциальный рост всех компонент поля с инкрементом, зависящим от проводимости и обращающимся в нуль для бесконечной проводимости. Такой механизм усиления поля авторы назвали «медленным динамо» в отличие от «быстрого динамо», возможного в трехмерном случае, т. е. механизма, связанного лишь с неограниченным растяжением силовых линий, например при движении «с удвоением петель» магнитного поля. В быстром динамо характерное время нарастания поля должно быть порядка характерного периода основного масштаба движения.

Известно несколько стационарных движений по непересекающимся поверхностям, в которых магнитное поле нарастает экспоненциально, т. е. имеет место «медленное динамо».

9

ДВИЖЕНИЕ ГАЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КРАТКОВРЕМЕННОГО ДАВЛЕНИЯ (УДАРА)*

§ 1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОБЩИЙ ХАРАКТЕР ДВИЖЕНИЯ

Рассмотрим полупространство (область $x > 0$), занятое идеальным одноатомным газом. В начальный момент $t = 0$ газ покоится, плотность его везде одинакова ($\rho = \rho_0$ при $x > 0$; $\rho = 0$, $x < 0$), температура и давление равны нулю. На наружную поверхность этого газа действует кратковременный импульс давления — $\pi(t)$, функция $\pi(t)$ такова, что $\pi(t) = 0$ при $t < 0$, затем достигает максимального значения P и вслед за этим $\pi(t)$ быстро спадает; время спада характеризуется величиной τ , так что при $0 < t < \tau$ можно записать $\pi = Pf(t/\tau)$, где f — безразмерная функция безразмерной переменной t/τ .

Можно представить себе, что в начале координат находился плоский поршень, который в начальный момент стал вдвигаться в газ так, что $\pi(t)$ есть давление газа на поверхность поршня. Затем через время порядка τ поршень был убран или стал двигаться влево от газа со скоростью, превышающей скорость разлета сжатого им газа. Другой возможный механизм осуществления интересующего движения — взрыв тонкого плоского слоя взрывчатого вещества, лежащего на поверхности холодного газа.

Характерной особенностью постановки задачи является пустота в левом полупространстве при $x < 0$ в начальный момент. Частицы газа, находящиеся в начальный момент на поверхности (при $x = 0$), после окончания действия внешнего давления поршня разлетаются в пустоту.

Задача заключается в нахождении движения газа, распределения плотности, давления и других величин по истечении времени, большого по сравнению с эффективным временем действия давления τ .

Таким образом, ищется асимптотическое решение одномерных уравнений газовой динамики при данной кривой действия давления $f(t/\tau)$, отличающейся достаточно быстрым спаданием давления. Несколько иначе можно тот же вопрос сформулировать так: сохраняя вид безразмерной функции $f(t/\tau)$, устремим длительность давления τ к нулю, а максимальное давление к бесконечности и будем искать получающийся при этом предельный вид решения — распределение скорости, давления и других величин — через конечное время t на конечном расстоянии x .

Очевидно, что решение задачи должно дать ответ также и на вопрос о том, как и менно, по какому закону должно возрастать P при убывании τ для того, чтобы обеспечить данное конечное давление в газе через конечное время t . Если, например, в ответ входит комбинация $P^k \tau^l$, то P должно возрастать как $\tau^{-l/k}$ при убывании τ .

Общий характер искомого движения показан на рис. 1. По невозмущенному холодному газу распространяется ударная волна; на фронте этой волны достигается предельное сжатие, зависящее от показателя адиабаты газа: скорость распространения ударной волны и массовая скорость на фронте

* Акустический журнал, 1956, т. 2, вып. 1, с. 28—38.

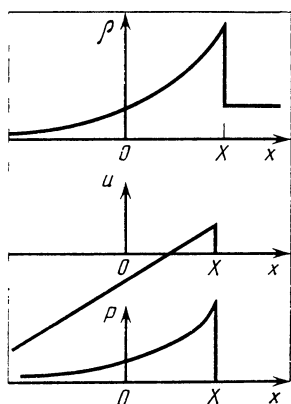


Рис. 1

элементарно связаны с давлением ударной волны. За фронтом давление, плотность и скорость уменьшаются¹.

Амплитуда ударной волны с течением времени уменьшается. Решение задачи должно дать ответ на любопытный вопрос о максимально возможной скорости убывания амплитуды плоской ударной волны, распространяющейся по идеальному газу постоянной начальной плотности: искомое решение относится к задаче о мгновенном импульсе давления ($\tau \rightarrow 0$); очевидно, что всякое растянутое приложение давления и всякая задержка в падении давления на поршень могут только уменьшить скорость падения давления ударной волны.

Характер решения не зависит от конкретного вида закона падения давления на поршне

не $\pi(t)$, характеризуемого безразмерной функцией $f(t/\tau)$, если только f спадает достаточно быстро² при больших значениях t/τ . В частности, несущественно, возрастает ли f скачком или плавно при $t < \tau$; даже и при плавном нарастании давления в газе образуется ударная волна с амплитудой давления порядка максимального давления поршня P . Скорость ударной волны при этом порядка $D \approx \sqrt{P/\rho_0}$, так что какая-то малая масса газа порядка $D\rho_0\tau \sim \tau\sqrt{P\rho_0}$ была подвергнута ударному сжатию с амплитудой P . Разлетаясь в пустоту, после того как давление на поршне обращено в нуль, этот газ разовьет скорость разлета порядка $u_0 \approx \sqrt{P/\rho_0}$ и в момент t окажется в точке $x = u_0 t \approx t\sqrt{P/\rho_0}$. Так, например, если $f(t/\tau) = 1$ при $0 < t/\tau < 1$ и $f = 0$ при $t/\tau > 1$, для двухатомного газа легко найдем u_0 как разность скорости разлета, равной $5c$ (c — скорость звука сжатого газа), и массовой скорости в волне u . В пределе при неограниченном увеличении P величина u_0 неограниченно увеличивается по модулю, так что в искомом решении распределения ρ , p , u , показанные на рис. 1, следует представлять себе неограниченно простирающимися влево до $x = -\infty$.

§ 2. АВТОМОДЕЛЬНОЕ РЕШЕНИЕ И ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ И ИМПУЛЬСА

Предположение о независимости искомого решения от конкретного вида $\pi(t)$ наводит на мысль о том, что решение, например мгновенное распределение давления $p(x, t)$ при $t \gg \tau$, следует искать в автомодельном виде

$$p(x, t) = AP^h \tau^l \rho_0^h t^{-g} \bar{p}(x/X),$$

где $X = X(t)$ — координата ударной волны (см. рис. 1).

¹ Для сравнения волн разной амплитуды при различной плотности газа удобно характеризовать скорость падения давления безразмерной величиной — логарифмической производной $d \ln p / d \ln t = (t/p)(dp/dt)$, или, что то же самое, значением показателя степени в формуле $p \approx t^{-g}$.

² Конкретно указать, что значит «достаточно быстро», мы сможем лишь после того, как решение будет найдено.

Для определенности условимся, что $\bar{p}(1) = 1$ так, что давление на фронте $p(X, t) = AP^k \tau^l \rho_0^h t^{-g}$.

Вид функции $X(t)$ находится элементарно:

$$dX/dt = D \approx \sqrt{p(x, t)/\rho_0},$$

так, что $X \approx t^{1-g/2}$; от закона убывания амплитуды волны в зависимости от времени $p \approx t^{-g}$ легко перейти к закону убывания в зависимости от пути, пройденного волной:

$$p(x, t) \approx X^{-n}; \quad p(x, X) \approx BP^{k'} \tau^{l'} \rho_0^{h'} X^{-n}; \quad n = 2g/(2 - g).$$

Основной результат предлагаемой работы заключается в определении показателей k, l, h, g или k', l', h', g' , а также безразмерной функции $\bar{p}$ и аналогичных функций $\bar{u}, \bar{\rho}$, характеризующих распределение скорости, плотности и других величин.

Легко убедиться, что соображения размерности устанавливают только три соотношения между четырьмя показателями (поскольку все величины выражаются в системе измерения с тремя базисными единицами: массы, длины и времени).

Недостающее соотношение удастся получить путем рассмотрения тех обыкновенных дифференциальных уравнений, которые получаются из уравнений в частных производных газодинамики для безразмерных функций $\bar{p}, \bar{\rho}, \bar{u}$ одной переменной $\xi = x/X$.

В ряде задач, например в хорошо известной задаче о точечном взрыве, решенной Седовым [1], показатели степени находятся элементарно из законов сохранения механики (из сохранения энергии в примере Седова).

В чем отличие рассматриваемой задачи, нельзя ли и в случае удара найти показатели из элементарных соображений?

После того как давление на поршне обратилось в нуль, на газ не действуют никакие внешние силы благодаря тому, что давление равно нулю, как при $x \rightarrow -\infty$ (в пределе на краю разлета), так и при $x \rightarrow \infty$ (достаточно $x > X$) в холодном газе. Поэтому в движении сохраняется полное количество

движения газа $\int_{-\infty}^{\infty} \rho u dx$, равное импульсу давления поршня

$$T = \int_0^{\infty} p dt = P\tau \int_0^{\infty} f\left(\frac{t}{\tau}\right) \frac{dt}{\tau} = aP\tau$$

(все величины приводятся на единицу площади сечения плоскости YZ , т. е. на единицу площади поршня).

Очевидно, что сохраняется также и полная энергия всего газа, равная

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left(\rho \frac{u^2}{2} + \frac{1}{\gamma - 1} p \right) dx,$$

где γ — показатель адиабаты; энергия должна равняться работе, произведенной поршнем в период действия давления.

Скорость поршня полностью определяется заданием давления на поршне, однако нахождение $u(t)$ по заданной функции $p(t)$ требует решения уравнений газодинамики. Во всяком случае из соображений размерности легко

установить, что $E = bP^{3/2}\tau\rho_0^{-1/2}$, где b — безразмерное число, как-то зависящее от безразмерной $f(t/\tau)$.

Формально интегралы импульса и энергии газа распространены на весь занятый газом объем. Фактически газ, находящийся впереди ударной волны, неподвижный и холодный, ничего не дает в этих интегралах; не меняя их значения, можно верхним пределом интегрирования положить X .

Подставим в интегралы автомодельные выражения

$p(x, t) = \Pi \tilde{p}(x, X)$ ($\Pi = BP^{1/2}\tau'\rho_0^{1/2}X^{-n}$); $u = \sqrt{\Pi/\rho_0}\tilde{u}(x/X)$; $\rho = \tilde{\rho}_0\tilde{\rho}(x/X)$, причем мы учли связь давления и скорости на фронте ударной волны, а также постоянное значение плотности на фронте. Получим

$$I = \int \rho u dx = \sqrt{\Pi\rho_0} X \int_{-\infty}^1 \tilde{\rho}(\xi) \tilde{u}(\xi) d\xi = \text{const},$$

$$E = \int \left(\rho \frac{u^2}{2} + \frac{1}{\gamma-1} p \right) dx = \Pi X \int_{-\infty}^1 \left(\tilde{\rho} \frac{\tilde{u}^2}{2} + \frac{1}{\gamma-1} \tilde{p} \right) d\xi = \text{const}.$$

Естественно было бы считать безразмерные интегралы константами. Тогда каждое из двух выписанных выше условий, взятое в отдельности, позволило бы установить показатель степени n (из уравнения импульса $n = 2$, из уравнения энергии $n = 1$) и после этого элементарно также и все остальные показатели.

Однако вместе эти два уравнения противоречат друг другу! Создается впечатление, что никакое автомодельное решение не может удовлетворить сразу обоим условиям, с необходимостью следующим из уравнений механики, а следовательно, задача вообще не имеет автомодельного решения.

Ниже будет конкретно найдено автомодельное решение степенного типа. Будет показано, что истинный показатель всегда заключен в пределах $1 < n < 2$; для двухатомного газа $n = 1,333 \approx 4/3$.

Целесообразно уже здесь, еще до получения конкретного решения, разобраться в том, как же это решение согласуется с законами сохранения. Трудно представить себе читателя, который согласился бы следить за алгебраическими выкладками и интегрированием дифференциальных уравнений, имея перспективу получения решения, которое не удовлетворяет ни закону сохранения количества движения, ни закону сохранения энергии!

Найденному Адамским в статье [2] показателю $n \sim 4/3$ соответствует полное выражение давления

$$p = (\tau \sqrt{P/\rho_0}/X)^n BP\tilde{p} = BX^{-4/3}\rho_0^{-2/3}\tau^{1/3}P^{5/3}\tilde{p}(x/X)$$

так, что для получения конечного (не 0 и не ∞) давления на конечном расстоянии при устремлении $\tau \rightarrow 0$, $P \rightarrow \infty$ необходимо, чтобы P росло, как $\tau^{-4/3}$.

При увеличении P по такому закону, в пределе, импульс внешней силы, вызвавшей движение (импульс удара), I стремится к нулю: $I \approx P\tau \approx \tau^{1/3}$. Следовательно, уравнение импульса для автомодельного движения записывается так:

$$B'X^{1/3} \int_{-\infty}^1 \tilde{\rho}(\xi) \tilde{u}(\xi) d\xi = 0.$$

Это приведет к условию, которому должны удовлетворять безразмерные функции $\bar{\rho}$, $\bar{u}$; $\int_{-\infty}^1 \bar{\rho} \bar{u} d\xi = 0$.

Перейдем к уравнению энергии. Согласно сказанному, работа, произведенная поршнем (ударом) над рассматриваемым газом, при найденной связи давления P и времени удара τ пропорциональна

$$E \approx P^{3/2} \tau \approx (\tau^{-1/2})^{3/2} \tau \approx \tau^{-1/2}.$$

В пределе работа удара $E \rightarrow \infty$ при $\tau \rightarrow 0$.

Обратимся к энергии газа, вычисленной по автомодельному решению как интеграл по объему кинетической и тепловой энергии газа. Размерный множитель пропорционален $PX = P^{3/2} \tau^{1/2} X^{-1/2}$. Он неограниченно убывает по мере распространения волны, что на первый взгляд недопустимо.

Парадокс разрешается благодаря тому, что безразмерный интеграл в выражении энергии

$$\int_{-\infty}^1 \left(\bar{\rho} \frac{\bar{u}^2}{2} + \frac{\bar{p}}{\gamma-1} \right) d\xi$$

оказывается расходящимся в области больших отрицательных ξ . Автомодельное решение в этой области имеет асимптотический вид: $\bar{u} = k\xi$; $\bar{\rho} = r(-\xi)^{-3/2}$.

В действительности картина движения такова, что определенная масса газа, расположенная у поверхности, на которую подействовал удар, испытала давление, отличающееся от автомодельного. При давлении P , действующем в течение времени τ , ударная волна пробегает расстояние $\tau \sqrt{P/\rho_0}$ и сжимает массу газа $m_0 \tau \sqrt{P/\rho_0}$ (на единицу поверхности).

Лишь при $t > \tau$ мы имеем право ожидать, что амплитуда ударной волны будет приближаться к найденному нами автомодельному решению. В силу адиабатичности движения энтропия массы m_0 навсегда остается постоянной и отличается от того значения, которое получится при экстраполяции автомодельного распределения энтропии на эту массу.

Приближение истинного решения (при конечных P и τ) к автомодельному с течением времени, по мере распространения волны, т. е. с увеличением X , происходит неравномерно. С ростом X давление и все другие величины почти по всей массе газа, охваченной движением, приближаются к значениям, соответствующим автомодельному решению. Вместе с тем в малой массе m_0 такое приближение не происходит, однако эта масса с течением времени составляет все меньшую долю от всей охваченной движением массы³. В пределе эту малую массу можно не учитывать ни в дифференциальных уравнениях, ни в сходящемся интеграле импульса, однако в интеграле энергии вследствие того, что этот интеграл расходится, существенно остановить интегрирование в области, к которой автомодельное решение неприменимо.

³ Приближение истинного решения к автомодельному с течением времени идет аналогично тому, как с увеличением числа членов приближается сумма ряда Фурье к разрывной функции: известный феномен Гиббса приводит к тому, что вблизи разрыва при любом числе членов максимальная разность ряда и функции не стремится к нулю; однако ширина области, в которой ряд заметно отличается от функции, стремится к нулю при увеличении числа членов.

Границу этой области x_2 , $\xi_2 = x_2/X$ ($x_2 < 0$, $\xi_2 < 0$) найдем из условия

$$m_0 \approx \tau \sqrt{P\rho_0} \approx \int_{-\infty}^{x_2} \rho dx = \rho_0 X \int_{-\infty}^{\xi_2} \tilde{\rho} d\xi \approx \rho_0 X (-\xi_2)^{-3/2}.$$

Смысл условия заключается в том, что мы взяли автомодельное решение и в нем нашли границу области, в которой находится масса m_0 (рис. 2).

Такой способ должен дать правильный порядок величины, правильную зависимость x_2 и ξ_2 от параметров. Получим

$$\xi_2 \approx -(X/\tau \sqrt{P/\rho_0})^{2/3};$$

$$x_2 \approx X^{4/3} (\tau \sqrt{P/\rho_0})^{-2/3}.$$

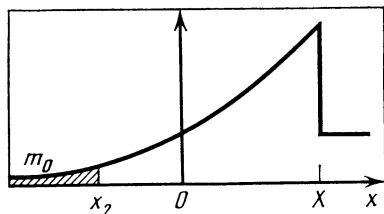


Рис. 2

По мере роста X область, в которой неприменимо автомодельное решение (заштрихована на рис. 2), все более оттесняется влево, все дальше от главной области движения. Однако вследствие

того, что главная часть кинетической энергии сосредоточена также слева в зоне малой плотности и быстрого движения, наличие заштрихованной области всегда (даже при неограниченном возрастании X и неограниченном уменьшении m_0/X) остается существенным для расчета интеграла энергии.

Будем брать этот интеграл не от $-\infty$, а от x_2 или ξ_2 :

$$E = \Pi X \int_{\xi_2}^1 \left(\tilde{\rho} \frac{\tilde{u}^2}{2} + \frac{1}{\gamma-1} \tilde{P} \right) d\xi.$$

Подставляя $\rho \approx (-\xi)^{-3/2}$, $\tilde{u} \approx \xi$, найдем, что значение интеграла определяется нижним пределом, при $|\xi_2| \gg 1$, $\xi_2 < 0$

$$\int_{\xi_2}^1 \left(\tilde{\rho} \frac{\tilde{u}^2}{2} + \frac{1}{\gamma-1} \tilde{P} \right) d\xi \rightarrow |\xi_2|^{1/2}.$$

Выразим Π и ξ_2 через X ; $\Pi \sim X^{4/3}$, $\xi_2 \sim X^{2/3}$. Подставим в выражение энергии. Получим

$$E \sim \Pi X |\xi_2|^{1/2} \sim X^{-4/3} X (X^{2/3})^{1/2} = X^0 = \text{const},$$

как и следует по закону сохранения энергии.

Легко убедиться также, что при пользовании выписанными выше зависимостями Π и ξ_2 от P и τ получим $E \sim P^{3/2} \tau$. Интеграл импульса сходится, и в нем ξ_2 рассматривать не нужно.

Таким образом, представление о равенстве нулю полного импульса и о том, что существует малая область, не подчиняющаяся автомодельному решению, разрешает парадоксы, возникающие при сопоставлении решения с уравнениями сохранения.

§ 3. ОБЩИЕ СВОЙСТВА РЕШЕНИЯ

Приведенное выше значение показателя степени $n = 1,333$, характеризующее зависимость амплитуды ударной волны Π от пройденного волной расстояния X , $\Pi \sim X^{-4/3}$, дает максимальную скорость убывания с расстоянием плоской ударной волны в двухатомном газе.

Как видно из формулы, амплитуда волны убывает в 2,5 раза при увеличении вдвое пройденного пути.

Нетрудно также найти зависимость положения фронта и его амплитуды от времени; получим $X \sim t^{3/5}$ и $\Pi \sim t^{-4/5}$. При увеличении времени вдвое амплитуда волны уменьшается в 1,74 раза.

Автомодельность движения означает, что распределения всех величин в различные моменты времени подобны. В частности, такая величина, как отношение массы, находящейся между началом координат и ударной волной, ко всей массе, вовлеченной в движение, является постоянной; величина эта в случае двухатомного газа равна 0,90.

Таким образом, доля 0,10 газа в результате сжатия и последующего расширения оказалась выброшенной левее начального положения границы газа (левее начала координат). Можно найти также долю, которую составляет газ, движущийся вправо, в направлении удара. Для этого найдем ξ_1 такое, что $U(\xi_1) = 0$. Искомая доля газа выражается формулой

$$\beta = \int_{\xi_1}^1 \tilde{\rho} d\xi = 0,78.$$

Нетрудно составить формулы для импульса и энергии соответствующей доли газа:

$$I_1 = \rho_0 X \sqrt{\Pi} \int_{\xi_1}^1 \tilde{p} \tilde{u} d\xi; \quad E_1 = \Pi X \int_{\xi_1}^1 \left(\tilde{\rho} \frac{\tilde{u}^2}{2} + \frac{\tilde{p}}{\gamma - 1} \right) g \xi d\xi.$$

Оба подынтегральных выражения положительны и (в интервале $\xi_1 < \xi < 1$, $\tilde{u} > 0$) ограничены так, что оба интеграла — конечные положительные числа.

Подставляя $\Pi \sim X^{-n}$, найдем, что $I_1 \sim X^{1-n/2}$, а $E_1 \sim X^{1-n}$.

Нетрудно убедиться без расчетов, что с течением времени I_1 должно расти, а E_1 падать; таким образом, удастся заранее, до интегрирования уравнений, и для любого показателя адиабаты показать, что

$$1 - n/2 > 0; \quad 1 - n < 0; \quad 1 < n < 2.$$

Для этого заметим, что точка $\xi = \xi_1$, т. е. точка покоя, в которой массовая скорость газа равна нулю, движется слева направо, $x_1 = \xi_1 X$ растет.

Так как газ в этой точке покоится, то можно сказать, что эта точка движется слева направо также и относительно газа.

Рассмотрим объем газа, для которого выписаны выражения импульса и энергии, — объем, заключенный между точкой покоя и ударной волной: $x_1 < x < X$.

В этот объем справа через поверхность ударной волны поступает холодный невозмущенный газ при давлении, равном нулю. Очевидно, что этот газ не вносит в рассматриваемый объем ни импульса, ни энергии. Через поверх-

ность $x = x_1$ рассматриваемый объем покидает газ с конечным давлением и температурой и со скоростью, равной нулю.

Благодаря тому, что в качестве второй границы рассматриваемого объема выбрана была точка покоя, количество движения (импульс) газа, покидающего объем, равно нулю.

Количество движения газа, находящегося в объеме, растет, так как на поверхности x_1 действует давление, отличное от нуля: $dI_1/dt = p_1 > 0$, отсюда $1 - n/2 > 0$.

Изменение энергии, заключенной в рассматриваемом объеме, определяется тем, что работа сил давления $pudt$ на этой поверхности равна нулю ($u = 0$); при движении точки относительно газа вправо из рассматриваемого объема вытекает газ с отличной от нуля тепловой энергией (кинетическая его энергия равна нулю, так как $u = 0$). Окончательно

$$\begin{aligned} \frac{dE_1}{dt} &= -\frac{1}{\gamma-1} \frac{p_1}{\rho_1} \rho_1 \frac{dx_1}{dt} = -\frac{1}{\gamma-1} p_1 \xi_1 \frac{dX}{dt} = \\ &= \frac{d(aX^{1-n})}{dt} = (1-n) \frac{E_1}{X} \frac{dX}{dt}; \end{aligned}$$

отсюда следует $n > 1$.

Общая картина движения такова, что энергия, заключенная в определенной доле массы (например, в области $x_1 < x < X$ или $0 < x < X$), непрерывно уменьшается, происходит необратимое вытекание энергии в зону разлетающегося газа малой плотности.

Чем короче был удар, тем в большее число раз успела уменьшиться энергия E_1 по сравнению с начальной работой, произведенной ударяющим поршнем. Неудивительно, что в пределе при длительности удара $\tau \rightarrow 0$ нужна бесконечная энергия поршня.

Импульс всего газа равен нулю, или, точнее, не в автомодельном, а в истинном решении, равен малому начальному импульсу удара. Импульс определенной части газа, например той части, которая движется направо, I_1 неограниченно возрастает по мере движения. Импульс этой части газа весьма велик по сравнению с начальным импульсом удара и уравнивается импульсом — «отдачей» — разлетающегося налево газа. Заметим, что по порядку величины имеет место равенство $I_1 = \sqrt{M_1 E_1}$ («формула Станюковича»). Однако вследствие существенно неравномерного распределения скоростей в разлетающемся газе такая формула не может быть применена к зоне разлета, где заключена энергия $E_{\text{разл}} = E_{\text{поршня}} - E_1$, а масса равна $M_{\text{разл}} = M - M_1 = \rho_0 X - M_1$; в этой зоне

$$I_{\text{разл}}/\sqrt{M_{\text{разл}} E_{\text{разл}}} \rightarrow 0.$$

Для того чтобы завершить решение задачи о движении газа под действием короткого удара, необходимо определить не только показатели степени и безразмерные функции, что выполняется путем интегрирования обыкновенных дифференциальных уравнений. Необходимо еще определить численные множители A и B в формулах.

Безразмерные числа A , B зависят от показателя адиабаты и конкретного вида кривой давления удара $f(t/\tau)$. Для них, однако, не удалось получить замкнутые выражения.

В настоящее время мы видим один лишь путь полного решения задачи при $t \approx \tau$, например, до $t = 5\tau$ или 10τ конкретно решаются уравнения в ча-

стных производных с заданным законом давления на поршне; продолжая решение для $t \gg \tau$ в асимптотической (автомодельной) форме, найдем константы A и B из условия смыкания двух решений в крайней точке, до которой доведен расчет.

Закон спадания давления $f(t/\tau)$ ограничен очевидным условием, что давление на поршень должно спадать быстрее, чем амплитуда давления в самом автомодельном решении, т. е. быстрее (с большей по модулю отрицательной степенью), чем $t^{-4/3}$.

§ 4. ВЗРЫВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ГАЗОВ РАЗНОЙ ПЛОТНОСТИ

Удар газа поршнем при условии последующего разлета в вакуум представляет собой крайнюю идеализацию постановки задачи. Более реальная постановка задачи заключается в том, что рассматривается тонкий плоский слой взрывчатого вещества (ВВ), разделяющий газ с начальной плотностью ρ_0 (в котором и рассматривается движение), находящийся справа при $x > 0$, и газ с начальной плотностью R , $R \ll \rho_0$ (рис. 3). Массу ВВ, приходящуюся на единицу поверхности, обозначим m , калорийность ВВ (удельная энергия в эрг/г) Q . Следуя М. А. Лаврентьеву, разобьем начало процесса на стадии.

В момент взрыва химическая энергия переходит в тепловую и упругую, затем тепловая и упругая энергия переходит в кинетическую энергию разлета продуктов взрыва (ПВ). Лишь в следующей стадии ПВ тормозятся, отдавая свою энергию газу.

Скорость ПВ порядка $w \sim \sqrt{Q}$. Полная их энергия mQ , импульс $m\sqrt{Q}$. В газе плотностью ρ_0 ПВ создают ударную волну с давлением порядка $P = \rho_0 w^2 = \rho_0 Q$. Из условия, что за время действия давления P ПВ должны отдать газу свою энергию и импульс, найдем длительность действия давления

$$\tau = \frac{m\sqrt{Q}}{\rho_0 Q} = \frac{m}{\rho_0 \sqrt{Q}};$$

за это время ударная волна пройдет в газе путь порядка m/ρ_0 и масса газа, вовлеченного в движение, будет порядка m . Как и следовало ожидать, предлагаемое автомодельное решение применимо в задаче о действии ВВ лишь после того, как масса газа, вовлеченного в движение, $M = \rho_0 X$, превысит массу ВВ.

Опуская численные множители, подставим найденные оценки величины и длительности давления в автомодельное выражение амплитуды ударной волны. Получим

$$P = \rho_0^{-1/3} Q X^{-4/3} m^{2/3} = Q \rho_0 (m/X \rho_0)^{1/3} = Q \rho_0 (m/M)^{1/3}$$

при $M \gg m$.

При наличии слева газа, хотя и меньшей плотности ($R \ll \rho_0$), вместо вакуума применимость решения ограничена также и со стороны поздних стадий процесса.

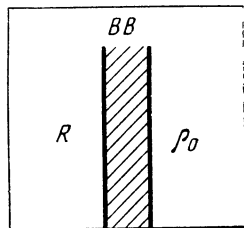


Рис. 3

Для поздних стадий, когда масса ВВ мала по сравнению с массой газов, вовлеченных в движение с обеих сторон, есть все основания применить к решению задачи теорию сильного взрыва, развитую Седовым. Нетрудно обобщить теорию одномерного плоского взрыва на случай взрыва на границе двух газов с разной плотностью.

В каждом полупространстве берем решение Седова, удовлетворяющее условию равной нулю скорости в начале координат, и подчиняем их условию равенства давления. Так как закон спада давления со временем в сильном взрыве не зависит от плотности газа (в плоском случае это закон $p \sim t^{-1/2}$), то такое сшивание двух решений возможно. При равных давлениях пути, пройденные двумя ударными волнами налево Y и направо X , находятся в отношении, обратном отношению корней из плотности газа: $Y/X \sim \sqrt{\rho_0/R}$.

Из нормировки на полную энергию взрыва находим порядок величины амплитуды давления Π_C в ударной волне (индекс «С» при Π означает: «давление, вычисленное по теории Седова») в момент, когда в рассматриваемом газе волна прошла путь X :

$$mQ = (Y + X) \Pi_C;$$

$$\begin{aligned} \Pi_C &= mQ/X (1 + \sqrt{\rho_0/R}) = mQ \sqrt{R/\rho_0}/X = \\ &= Q\rho_0 (m/\rho_0 X) \sqrt{R/\rho_0} = Q\rho_0 (m/M) \sqrt{R/\rho_0}. \end{aligned}$$

Таким образом, в пределе при больших временах, больших X и M , наличие газа слева (с малой плотностью $R \ll \rho_0$) приводит к тому, что давление падает медленнее (Π_C падает, как M^{-1} или X), чем в рассмотренном ранее случае разлета в вакуум, где Π падает, как $M^{-1/2}$ или $X^{-1/2}$.

Следует ожидать, что, начиная с того значения M и X , при котором $\Pi = \Pi_C$, в дальнейшем движении будет осуществляться большая величина Π_C . Такой критерий даст в качестве верхней границы применимости предлагаемого автомодельного решения из условия

$$\rho_0 Q (m/M)^{1/2} = \rho_0 Q (m/M) \sqrt{R/\rho_0}; \quad M = m (\rho_0/R)^{1/2}.$$

Таким образом, окончательно область применимости решения дается неравенством $m < M < m (\rho_0/R)^{1/2}$. При большом отношении ρ_0/R эта область может быть достаточно широкой.

Если сравнить давления по предлагаемому решению и по теории сильного взрыва в одинаковые моменты времени (а не при равном X , как было сделано выше), получится тот же результат.

Безразмерные численные множители в выражениях для давления и границ применимости не могут быть получены без весьма трудоемких расчетов, требующих интегрирования уравнений в частных производных и без конкретных предположений об уравнении состояния ПВ и процессе взрыва.

§ 5. ЗАМЕЧАНИЕ О ДВУХ ТИПАХ АВТОМОДЕЛЬНЫХ РЕШЕНИЙ

Хорошо известно, что автомодельные решения делятся на два резко различающихся типа.

Первый тип, к которому принадлежит, например, задача о сильном взрыве или о распространении тепла в среде с нелинейной теплопроводностью [3], отличается тем, что показатели степеней определяются из физических сооб-

ражений, из законов сохранения и их размерности. Показатели степеней при этом оказываются рациональными числами. Задачей расчета является нахождение безразмерных функций путем интегрирования обыкновенных дифференциальных уравнений. После этого задача решена полностью, так как численные константы определяются нормировкой решения по сохраняющейся величине (полной выделившейся энергии в приведенных примерах).

Ко второму типу задач принадлежит, например, рассмотренное Гудерлеем (цит. по [4]) схождение цилиндрической ударной волны в линию или сферической волны в точку. В этом случае само нахождение показателя степени требует интегрирования обыкновенных дифференциальных уравнений. Показатель находится из условия, что интегральная кривая проходит через особую точку, без чего не удастся удовлетворить граничным условиям.

Казалось бы, принадлежность задачи к тому или иному типу легко может быть установлена заранее. Так, в приведенных примерах задача о сильном взрыве является «замкнутой», масса газа, охваченная движением, конечна, легко выражается через радиус волны. В задаче о сжатии ударной волны рассматривается лишь окрестность начала координат, лишь малая часть газа, охваченного движением; в этом случае не может быть поставлена задача о движении всего газа. Естественно поэтому, что в первом случае можно привлечь уравнение сохранения энергии, а к решению второй задачи нельзя; в случае сходящейся волны энергия автомодельной области непрерывно уменьшается и показатель находится из других соображений.

Задача, рассмотренная в предлагаемой работе, представляет методический интерес в силу того, что по своей постановке она, казалось бы, должна принадлежать к первому типу, поскольку в движение в каждый момент вовлечено количество вещества, определяемое положением волны, — совершенно так же, как в задаче о сильном взрыве. Поэтому нетривиальным обстоятельством оказалась невозможность определить показатель при помощи закона сохранения энергии. Как подробно разъяснено было выше, интеграл энергии в нашем случае расходится и конечное значение энергии определяется малой областью, несущей отпечаток начальных условий, к которой (малой области) автомодельное решение неприменимо.

На рассмотренном примере видна необходимость большой осторожности и тщательности анализа при нахождении автомодельных решений.

В заключение пользуюсь случаем выразить благодарность В. Б. Адамскому, проделавшему расчеты, и Н. А. Дмитриеву за участие в обсуждении работы.

ВЫВОДЫ

Рассмотрена задача о движении газа, граничащего с вакуумом, под влиянием короткого импульса давления.

Найдено автомодельное решение, при котором давление на фронте ударной волны P , распространяющейся по газу, убывает как степенная функция пройденного расстояния X : $P \sim X^{-n}$, где $1 < n < 2$. В общем виде для любого показателя адиабаты газа доказано, что $1 < n < 2$; численное значение для $\gamma = 7/5$ $n = 1,333$. Найденный закон дает наибольшую возможную в каких бы то ни было условиях скорость затухания плоской ударной волны.

Найдена зависимость давления ударной волны на заданном расстоянии от длительности τ и величины P давления удара; давление ударной волны зависит от произведения $P\tau^{-k}$, где $1 < k < 3/2$, k выражается через n .

В пределе при малых τ импульс давления удара обращается в нуль, работа удара бесконечна.

Количество движения газа в автомодельном движении тождественно равно нулю. Вычисленная по автомодельному решению энергия выражается расходящимся интегралом.

Закон сохранения энергии не может быть использован для определения показателя автомодельности, сохранение энергии обеспечивается благодаря отступлению истинного решения от автомодельного в малой (стремящейся к нулю по мере развития процесса) части газа.

Рассмотрен вопрос об области пригодности найденного решения для описания распространения ударной волны от взрыва, произведенного на плоской поверхности раздела двух газов разной плотности.

Институт химической физики
Академии наук СССР. Москва

Поступила в редакцию
11 июня 1955 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Седов Л. И. Методы теории подобия и размерности. М.: ГТТИ, 1954. 328 с.
2. Адамский В. В. — Акуст. журн., 1956, т. 2, с. 3.
3. Зельдович Я. Б., Компанеев А. С. — В кн.: Сборник, посвященный 70-летию академика А. Ф. Иоффе. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1950, с. 61.
4. Курант Р., Фридрихс К. О. Сверхзвуковое течение и ударные волны. М.: Изд-во иностр. лит., 1950. 427 с.

КОММЕНТАРИЙ

При написании этой статьи автору осталась неизвестной работа К. Ф. Вейцзеккера¹, где рассматриваемая здесь задача была исследована с существенно меньшей полнотой. Впоследствии исчерпывающие ссылки на публикации К. Ф. Вейцзеккера и его последователей были даны в совместной монографии ЯБ и Ю. П. Райзера². См. также стр. 361—362.

Асимптотический анализ задачи о взрыве на границе раздела двух сред, проведенный в статье ЯБ, впоследствии нашел свое подтверждение в численных расчетах³. Позднее был выяснен интересный вопрос о возможных обобщениях полученного ЯБ автомодельного решения на случай двух и трех измерений⁴. Оказалось, что такие решения существуют, но обладают особенностями соответственно на оси и в центре симметрии. Опираясь на идеи, развитые ЯБ, Ю. Г. Малом выполнил⁵ численное исследование высокоскоростного удара применительно к удару метеоритов.

Впервые явно сформулированное ЯБ наличие двух типов автомодельных решений стимулировало широкие исследования по выяснению общей природы этого различия и применению концепции автомодельных решений второго рода в различных задачах математической физики. Современное состояние вопроса можно узнать из монографии Г. И. Баренблатта⁶. Отметим также существование точного аналитического решения с рациональным показателем автомодельности при показателе адиабаты, равном $\frac{7}{6}$ ⁷.

¹ Weizsäcker C. F. von. — Ztschr. für Naturforsch., 1954, Bd. 9a, S. 269—275.

² Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных газодинамических явлений. 2-е изд. М.: Наука, 1966. 686 с.

³ Власов И. О., Державина А. И., Рыжов О. С. — Журн. вычисл. математики и мат. физики, 1974, т. 14, с. 1544—1552.

⁴ Паргоменко В. П., Попов С. П., Рыжов О. С. — Журн. вычисл. математики и мат. физики, 1977, т. 15, с. 1325—1331.

⁵ Малом Ю. Г. — Изв. АН СССР, МЖГ, 1982, № 2, с. 119—125.

⁶ Баренблатт Г. И. Подобие, автомодельность, промежуточная асимптотика. 2-е изд. М.: Гидрометеоиздат, 1982. 426 с.

⁷ Адамский В. В. — Акуст. журн., 1956, т. 2, с. 3—15.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

10

К ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ.
КАВИТАЦИЯ *

Критический зародыш новой фазы (Гиббс) представляет собой активированный комплекс (переходное состояние) системы. Движение системы через переходное состояние является результатом флуктуаций и носит характер броуновского движения в соответствии с теорией Крамерса и в противоположность инерционному движению в теории химических реакций Эйринга. Соотношение между скоростью (вероятностью) прямого и обратного процесса — роста и уменьшения зародыша — определяется из условия стационарности равновесного распределения, что приводит к уравнению типа Фурье—Фика (теплопроводности или диффузии) в стержне переменного сечения или в потоке переменной скорости. Величина коэффициента диффузии устанавливается сопоставлением с макроскопической кинетикой изменения зародышей, не рассматривающей флуктуации (ср. эйнштейново применение закона Стокса к диффузии). Рассчитывается стационарная скорость образования зародышей (число зародышей на куб. сантиметр в секунду при данном пересыщении). Для конденсации пара результаты не отличаются от фольмеровских.

В случае кавитации жидкости малой упругости пара при большом отрицательном давлении скорость образования зародышей определяется вязкостью жидкости (а не ее скоростью испарения, как полагал Деринг). Аналогичным методом может быть рассмотрена кристаллизация разбавленного раствора, где скорость образования зародыша определяется диффузией. На основе приближенного решения нестационарного уравнения рассматривается зависимость вероятности кавитации от длительности приложения отрицательного давления (разрывающего жидкость усилия) и объема области, в которой имеет место отрицательное давление. Попутно излагаются замечания к теории гетерофазных флуктуаций Френкеля.

§ 1. Явление кавитации представляет в настоящее время значительный технический интерес прежде всего в связи с разрушением материалов и энергетическими потерями, которые возникают в гидравлических машинах, винтах судов и т. п. при повышении скорости.

Исследование кавитации естественно распадается на несколько направлений:

а) в предположении отсутствия кавитации определение поля скорости жидкости и поля давления в рассматриваемом агрегате, в особенности определение достигаемых отрицательных давлений (разрывающих усилий), времени их действия, размеров областей отрицательного давления;

* Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1942, т. 12, вып. 11/12, с. 525—538.

б) нахождение вероятности разрыва жидкости, образования в ней пузыря в зависимости от перечисленных в предыдущем пункте факторов;

в) исследование влияния образования пузырей на движение жидкости, в частности определение потери мощности и энергии, а также определение судьбы пузырей, их движения и уничтожения при повышении давления;

г) исследование физико-химических условий в сжимающемся пузыре и установление механизма разрушения материалов при кавитации.

Вопросы а) и в) представляют задачи чистой гидродинамики. Вопрос г) гораздо ближе физикохимии. Однако в настоящей статье мы рассмотрим только вопрос б), поставив его как частный случай общей теории возникновения новой фазы.

§ 2. Жидкость под давлением, меньшим ее упругости пара, и, тем более под отрицательным давлением, термодинамически неустойчива относительно образования пузыря, наполненного парами вещества или даже (в случае отрицательного движения) пустого. Жидкость под отрицательным давлением вполне аналогична в этом отношении пересыщенному пару, неустойчивому относительно образования конденсата, или переохлажденной жидкости, неустойчивой относительно образования кристаллов. Однако, как показывает опыт, пересыщенные системы в чистых условиях, в отсутствие той фазы, относительно которой система неустойчива (пузыри, капли конденсата кристаллика в приведенных примерах), оказываются практически вполне устойчивыми в довольно широких пределах.

Общая причина такой устойчивости была впервые указана Гиббсом [1] и связана с поверхностной энергией границы раздела рассматриваемой фазы и образующейся из нее новой фазы. Поверхностная энергия особо существенна для частиц малых размеров, требующих затраты относительно больших количеств работы для своего возникновения. Гиббсу принадлежит также понятие «критического зародыша», т. е. частицы новой фазы такого размера, для которой работа образования максимальна. Условие максимума работы совпадает с условием равновесия (химического и механического) между критическим зародышем и окружающей его пересыщенной средой. Однако равновесие это неустойчиво; увеличение размеров зародыша приведет к дальнейшему его росту, уменьшение — к уничтожению. Работа образования критического зародыша является мерой устойчивости пересыщенного состояния, пересыщенное состояние устойчиво относительно зародышей новой фазы, меньших критического. Кинетика образования двух фаз из одной в условиях, когда возможен непрерывный переход без образования критического зародыша новой фазы, рассмотрена в недавней работе Тодеса и автора [2]. В этом случае время образования зависит от пересыщения алгебраически, а не экспоненциально, что не позволяет определить практическую границу устойчивости. В случае кавитации критический зародыш имеет простой смысл пузырька, в котором поверхностное натяжение в точности уравнивает отрицательное давление. Для воды при комнатной температуре (поверхностное натяжение $\delta = 80$ дин/см) приводим таблицу радиуса (x), объема (v) и работы образования (A) критического зародыша в зависимости от величины отрицательного давления:

p , атм	x , см	v , см ³	A , эрг
—0,1	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-4}$
—10	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$	$8 \cdot 10^{-8}$
—1000	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-20}$	$8 \cdot 10^{-12}$
—10 000	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-23}$	$8 \cdot 10^{-14}$

Радиус вычисляется по формуле $p + 2\delta x = 0$. Работа образования, точнее, часть ее, не компенсированная работой сил давления, равна одной трети поверхностной энергии пузыря (Гиббс). Для сравнения укажем, что величина kT , характеризующая энергию теплового движения, порядка $4 \cdot 10^{-14}$ эрг.

Размеры критического пузырька приближаются к размерам молекулы, а работа его образования — к тепловой энергии молекулы тогда, когда отрицательное давление, по крайней мере по порядку величины, приближается к молекулярной прочности жидкости на разрыв.

§ 3. Фольмер [3] впервые поставил вопрос о следствиях, вытекающих из идей Гиббса для кинетики образования новой фазы. Важнейший вывод заключается в том, что вероятность образования зародыша зависит от пересыщения, как $\exp(-A/kT)$. Для конденсации пара Фольмер выбрал в качестве сомножителя число столкновений молекул пара (за единицу времени в единице объема). В более поздних работах Фаркаса [4], Беккера и Деринга [5] уточнена трактовка образования критической капли, причем рассматривается вся цепь последовательных реакций, ведущая от отдельной молекулы через комплексы из 2, 3, 4, 5, . . . молекул к критическому зародышу. Наряду с присоединением молекул рассматривается и обратный процесс распада комплексов, особенно существенный, пока они не достигли критического размера. Развита специальная методика нахождения стационарного решения системы кинетических уравнений (число уравнений равно числу различных комплексов, т. е. порядка числа молекул в критическом зародыше). Результаты мало отличаются от простейшего предположения Фольмера. Так как стоящее в экспоненте выражение известно с точностью, далеко не достаточной, практически уточнение нереально.

Далее Деринг¹ рассматривает аналогичным способом кавитацию, полагая, что размеры пузыря (до достижения критических условий) в каждый момент отвечают условию механического равновесия между внешним давлением, силой поверхностного натяжения и упругостью пара в пузыре. Предполагается, таким образом, что изменение объема пузыря определяется кинетикой испарения жидкости в пузырек. Между тем, физически очевидно, что при тех отрицательных давлениях, при которых возникает кавитация, упругость пара в пузыре ($p = 0,02$ атм для насыщенных паров воды при комнатной температуре) не играет никакой роли. Частота флуктуаций и скорость изменения объема пузыря в этом случае определяются вязкостью жидкости. Ниже мы разовьем общий метод рассмотрения перехода через состояние критического зародыша. Наиболее существенная черта метода заключается в том, что он сочетается с установлением путем макроскопического анализа (безотносительно к флуктуациям и молекулярному механизму) процесса, лимитирующего скорость, — будь то вязкость, теплопроводность или диффузия.

§ 4. В теории скорости химических реакций Эйринга (см., например, [6]) предполагается, что движение системы через переходное состояние происходит по законам классической механики, без какого-либо «трения»; в частности, инерционное движение приводит к независимости потока от протяженности переходного состояния в направлении пути реакции.

В последнее время Крамерс [7] обобщил теорию переходного состояния (активированного комплекса), рассматривая системы, которые на протя-

¹ Неопубликованная работа, изложенная в книге Фольмера [3].

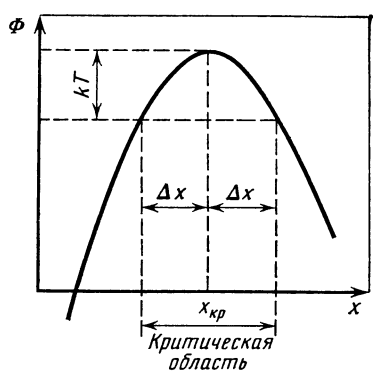


Рис. 1

жении всего перехода подвергаются беспорядочным внешним воздействиям, так что движение приобретает характер броуновского движения частицы в поле сил. Ввиду большой общности выкладок Крамерса и сложности их, а также для полноты настоящей статьи дадим упрощенный вывод уравнений², ориентируясь на интересные для нас процессы появления новой фазы.

Рассмотрим систему, в которой могут существовать зародыши новой фазы, например капельки или пузырьки, различных размеров. Если отложить по некоторой оси размер зародыша (его радиус, объем, или число частиц), то изменению размера будет отвечать движение точки по этой оси. Отклады-

вая свободную энергию как функцию координаты, мы определим критический размер как координату, отвечающую максимуму свободной энергии, и критическую область — как область, в которой значение свободной энергии отличается от максимального не более чем на величину kT (рис. 1). Мы сможем весьма просто вывести интересное нас уравнение движения, предположив, что движение по оси x происходит отдельными скачками на величину $\pm \lambda$ (длину пробега). Частота скачков определяется вероятностям q_+ и q_- скачка

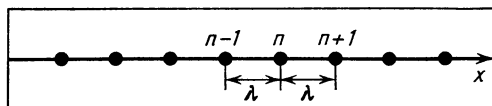


Рис. 2

вправо и влево (на расстояние λ или $-\lambda$ (рис. 2)). λ имеет размерность величины, отложенной по оси x , q — размерность обратного времени. В некоторых случаях λ имеет вполне очевидный физический смысл, введение и вычисление ее не вызывают затруднений. Так, при образовании капли число молекул в капле может меняться только на ± 1 , объем капли на $\pm v_1$, где v_1 — объем одной молекулы³. В общем случае (в частности, при образовании пузыря в жидкости) введение λ означает схематизацию процесса, ибо в ряде случаев в действительности переменная, отложенная по оси, может меняться непрерывно, в действительности движение непрерывно. Смысл длины пробега (скачка) λ в этом случае есть то расстояние, на протяжении которого в среднем неупорядоченные воздействия меняют скорость движения на величину порядка среднего значения скорости. Если λ мало по сравнению с интересующими нас длинами на оси, переход критической области происходит многими скачками, — мы имеем то, что Крамерс называет случаем большой вязкости.

Составим уравнение, считая схематически, что все зародыши дискретно распределены по размерам, по узлам на оси, отстоящим друг от друга на вели-

² Наши расчеты близки к диффузионной трактовке химической реакции Христиансена [8].

³ Можно показать, что столкновение двух комплексов между собой, при котором число молекул меняется сразу на несколько единиц, гораздо менее вероятно и может не рассматриваться.

чину λ . и перенумеруем эти узлы. Изменение числа зародышей $Z(n)$ в n -м узле легко выразить с помощью вероятностей перехода:

$$\partial Z(n)/\partial t = -Z(n)[q_+(n) + q_-(n)] + Z(n-1)q_+(n-1) + Z(n+1)q_-(n+1). \quad (1)$$

Обозначая $b(n)$ равновесное число зародышей, мы сможем из принципа детального равновесия установить соотношение между вероятностями противоположных переходов, например, $n \rightarrow n+1$, т. е. $q_+(n)$ и $n+1 \rightarrow n$, т. е. $q_-(n+1)$:

$$\begin{aligned} b(n)q_+(n) &= b(n+1)q_-(n+1), \\ b(n-1)q_+(n-1) &= b(n)q_-(n). \end{aligned} \quad (2)$$

С помощью соотношений (2) мы исключим из уравнения (1) величины q_- ; остающуюся величину q_+ мы будем в дальнейшем обозначать просто q , опуская индекс:

$$\begin{aligned} \partial Z(n)/\partial t &= q(n)[-Z(n) + Z(n+1)b(n)/b(n+1)] + \\ &+ q(n-1)[Z(n-1) - Z(n)b(n-1)/b(n)] = q(n)b(n)[Z(n+1)/b(n+1) - Z(n)/b(n)] - \\ &- q(n-1)b(n-1)[Z(n)/b(n) - Z(n-1)/b(n-1)]. \end{aligned} \quad (3)$$

От рассмотрения узлов перейдем к непрерывному распределению с плотностью $Z(x)$. При этом $Z(n) = \lambda Z(x)$; $Z(n+1) = \lambda Z(x+\lambda)$ и т. д. (вводить для плавной функции плотности новые обозначения нецелесообразно, так как в дальнейшем функции узлов $Z(n)$, $b(n)$ встречаться не будут). Положив λ постоянным, разложим по λ в ряд, ограничиваясь везде первым исчезающим членом — мы полагаем функции Z , b , q мало меняющимися на длине λ так, что $Z > \lambda Z' > \lambda^2 Z'' > \dots$. Так мы получим основное уравнение

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}(q\lambda^2)b \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{Z}{b}\right) = \frac{\partial}{\partial x}Db \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{Z}{b}\right). \quad (4)$$

Величина $q\lambda^2 = D$ играет роль коэффициента диффузии; в частном случае, когда $b = \text{const}$, т. е. когда все точки оси эквивалентны, как это имеет место для движения частиц в пространстве в отсутствие внешних сил, получим закон Фика

$$\partial Z/\partial t = D\partial^2 Z/\partial x^2. \quad (5)$$

Центральной задачей является вычисление величины D . Крамерс выражает ее через средние значения действующей на систему силы, квадрата силы, куба силы и тому подобных выражений, практическое вычисление которых весьма затруднительно.

Мы пошли по другому пути. Подобно тому как, сопоставляя уравнение (1) с термодинамикой, мы нашли соотношение между q_+ и q_- , абсолютную величину D мы найдем, сопоставляя (5) с макроскопической скоростью изменения системы в духе общего принципа соответствия теоретической физики.

Пусть в начальный момент времени система содержит определенное число N зародышей в точности одинакового размера. Функция распределения Z равна нулю везде кроме определенной точки (кривая 1 на рис. 3). В макроскопической теории каждый зародыш изменяется во времени вполне определенным образом в зависимости от своих размеров и внешних условий;

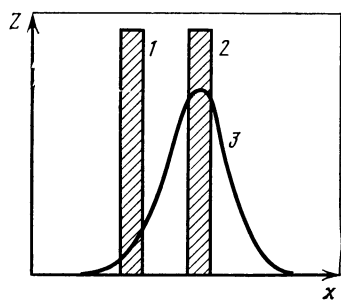


Рис. 3

N зародышей, которые были тождественными в начальный момент, останутся тождественными и через определенный промежуток времени t , кривая 1 переместится как целое на другое место (кривая 2), отвечающее изменению размера зародыша, согласно уравнению кинетики вида

$$\partial x / \partial t = w(x, T, \dots). \quad (6)$$

Между тем в более точной теории, учитывающей флуктуации, в теории, которая привела нас к уравнению (4), распределение, изображаемое кривой 1 через время t , превратится в распределение согласно кривой 3; вследствие

флуктуаций зародыши, которые первоначально не отличались друг от друга, будут несколько различны, распределение размоется. Наряду с общим увеличением x в рассматриваемом примере из кривой 3 мы видим, что найдутся в очень небольшом количестве и такие зародыши, которые случайно сдвинулись влево, уменьшили значение x . Таких зародышей весьма мало, но в некоторых задачах — в особенности в теории образования новой фазы — именно эти зародыши, достигающие термодинамически невыгодного критического размера, весьма существенны. Здесь, однако, мы ограничимся утверждением, что центр тяжести распределения кривой 3 движется так же, как центр кривой 2 рис. 3. Иными словами, при учете флуктуаций средняя скорость изменения x должна отвечать скорости изменения x , вычисленной макроскопически. Утверждение это вытекает из условия смыкания нашей теории, учитывающей флуктуации, с обычными методами расчета, т. е. из принципа соответствия. Составим величину $\bar{x}$ для распределения, меняющегося со временем, согласно (4). При малом времени изменения x невелики и сохраняется общее число зародышей $M = \int Z dx = \text{const}$. По определению (все интегралы берутся во всем интервале определения x , например, от $-\infty$ до $+\infty$),

$$\bar{x} = \frac{\int Zx dx}{\int Z dx} = \frac{1}{M} \int Zx dx, \quad (7)$$

отсюда

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{1}{M} \int Zx dx = \frac{1}{M} \int \frac{\partial Z}{\partial t} x dx. \quad (8)$$

Подставляем $\partial Z / \partial t$ из (4) и дважды интегрируем по частям:

$$\begin{aligned} M \frac{d\bar{x}}{dt} &= \int \left[\frac{\partial}{\partial x} Db \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{Z}{b} \right) \right] x dx = Dbx \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{Z}{b} \right) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int Db \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{Z}{b} \right) dx = \\ &= \left[Dbx \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{Z}{b} \right) - DZ \right] \Big|_{-\infty}^{\infty} + \int \left(\frac{Z}{b} \right) \frac{d}{dx} (Db) dx. \end{aligned} \quad (9)$$

Для функций Z , отвечающих исследуемым распределениям (см. рис. 3), стоящие в квадратной скобке величины обращаются в нуль на обоих пределах. В остающемся интеграле Z отлично от нуля только в узком интервале. Далее, в выражении $d(Db)/dx$ зависимостью D от x можно пренебречь

по сравнению с зависимостью b от x , так как b содержит множитель $\exp(-\Phi(x)/kT)$. Окончательно найдем

$$dx/dt = Db^{-1}db/dx = Dd\ln b/dx = -(D/kT)d\Phi/dx. \quad (10)$$

Сопоставляя с (6), найдем выражение

$$D = kTw/(-d\Phi/dx). \quad (11)$$

При этом w всегда имеет знак, обратный знаку $d\Phi/dx$, так что D всегда положительно; формула (11) представляет естественное обобщение выражения, которое впервые нашел Альберт Эйнштейн [9] для диффузии растворенного вещества в жидкости. В интересующей нас проблеме образования новой фазы $\Phi(x)$ имеет максимум, которому отвечает чрезвычайно острый минимум b (см.⁴). Разлагая Φ в ряд⁵, найдем

$$b = b(x_{кр})\exp[(-d^2\Phi/dx^2)(x - x_{кр})^2/2kT]_{кр}. \quad (12)$$

Нетрудно найти стационарное решение уравнения (4)

$$0 = \frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} Db \frac{\partial}{\partial x} \frac{Z}{b}; \quad Db \frac{\partial}{\partial x} \frac{Z}{b} = \text{const} = N, \quad (13)$$

$$\frac{Z}{b} = N \int \frac{dx}{Db} + \text{const}. \quad (14)$$

Значения постоянных в (14) находим из граничных условий: если переход происходит слева направо, то в исходном состоянии, при $x = 0$ или $x = -\infty$ (в зависимости от определения x), имеет место полное равновесие $Z/b = 1$; напротив, число зародышей, больших критического, растущих дальше, мало, особенно мало по сравнению с очень большим равновесным числом больших зародышей, так что при $x \rightarrow +\infty$ $Z/b \rightarrow 0$. Мы удовлетворим граничным условиям, положив

$$\frac{Z}{b} \int_x^\infty b^{-1} dx / \int_{-\infty}^\infty (Db)^{-1} dx. \quad (15)$$

Подынтегральная функция имеет резкий максимум при $x = x_{кр}$. Пользуясь разложением (12), найдем выражение диффузионного потока, т. е. числа N зародышей, образующихся в единицу времени; здесь мы называем зародышами только те образования, которые превышают критический размер и с вероятностью, практически не отличающейся от 1, вырастут до макроскопических размеров

$$N = b(x_{кр})D \sqrt{-(d^2\Phi/dx^2)/kT}. \quad (16)$$

Прежде чем перейти к рассмотрению нестационарных решений основного уравнения (4), применим полученные сведения к вопросу о кавитации.

§ 5. Составим Φ для пузыря

$$\Phi = \delta S + pV = 4\pi x^2 \delta + 4\pi x^3 p/3. \quad (17)$$

⁴ В точке минимума b одновременно обращаются в нуль w и $d\Phi/dx$, в то время как D не претерпевает никаких изменений.

⁵ Заметим, что $d^2\Phi/dx^2 < 0$.

Полагая $d\Phi/dx = 0$, найдем приведенное ранее выражение критического размера

$$\begin{aligned} 8\pi x\delta + 4\pi x^2 p &= 0; & x_{\text{кр}} &= -2\delta/p; \\ \Phi(x_{\text{кр}}) &= A = 4\pi\delta^2 x_{\text{кр}}/3 = 16\pi\delta^3/2p^2; \\ d^2\Phi/dx^2 &= -8\pi\delta. \end{aligned} \quad (18)$$

Для того чтобы составить выражение равновесного числа зародышей в единице объема (размерность $b(x)dx$ — см^{-3} , размерность $b(x)$, когда x определен как радиус, — см^{-2}), экспоненту $\exp(-\Phi/kT)$, где Φ определено формулой (17), необходимо умножить на величину размерности см^{-2} . Точный расчет предэкспоненциального множителя представляет не разрешенную в настоящее время задачу статистической механики. Из соображений размерности можно предложить d^{-2} или x^{-2} , где d — линейный размер молекулы жидкости, x — радиус пузыря. В интересующем нас вопросе вычисления критического (т. е. минимального) значения равновесной концентрации мы имеем дело с областью, где фактор, стоящий в экспоненте, велик, и точный расчет предэкспоненциального фактора в действительности не нужен.

Значение предэкспоненциального фактора весьма существенно в теории предпереходных состояний и гетерофазных флуктуаций Френкеля [10]. Однако простые качественные аргументы показывают, по-видимому, чрезвычайную малость рассматриваемых им эффектов. Величина, характеризующая роль гетерофазных флуктуаций, изображается интегралом

$$J = \int \alpha(x) b(x) dx, \quad (19)$$

если $\alpha(x)$ есть зависимость рассматриваемого свойства (например, общего объема) от координаты x для отдельного зародыша новой фазы ($\alpha = 4\pi x^3/3$ для пузыря в примере). До точки перехода, пока рассматриваемая фаза термодинамически устойчива, выражение J сходится и конечно. После точки перехода интеграл расходится; подынтегральная величина имеет резкий минимум возле $x = x_{\text{кр}}$. Расходимость интеграла связана с тем, что в нем заключено образование новой фазы в макроскопических количествах. Для рассмотрения свойств пересыщенной фазы необходимо оборвать интегрирование при достижении критического размера: только меньшие образования можно называть флуктуациями; большие критического образования являются способными к росту зародышами новой фазы, приводящими к необратимому фазовому переходу. Определив таким образом J , мы видим, что эта величина быстро растет при приближении к условиям равновесия двух фаз и продолжает расти после того, как равновесные условия перейдены, в пересыщенной фазе.

Экспериментально установлено, что все термодинамические свойства пересыщенных фаз (пересыщенного пара, жидкости, перегретой выше точки кипения, жидкости, переохлажденной ниже точки плавления) ничем не замечательны, не обнаруживают существенных отклонений, которые указывали бы на мощные гетерофазные флуктуации. Тем более, à fortiori, отсюда можно заключить, что до точки перехода и в самой этой точке величина J пренебрежимо мала.

Плавление кристаллического вещества заслуживает особого внимания. На равном расстоянии от точки плавления (но с разных сторон) свойства кристалла и жидкости в отношении гетерофазных флуктуаций и предпереходных явлений вполне симметричны; в обоих случаях мы имеем дело с одним и тем

же поверхностным натяжением жидкость — кристалл, в то время как разность термодинамических потенциалов кристалла и жидкости линейно проходит через значение, равное нулю при температуре плавления. Экспериментально установленное отсутствие заметных гетерофазных явлений в жидкости вблизи температуры плавления доказывает отсутствие явлений предплавления (в смысле Френкеля) в кристалле. На первый взгляд, симметрия переходных свойств кристалла и жидкости противоречит общеизвестным фактам: известно бесчисленное множество переохлажденных жидкостей, но нет перегретых кристаллов. Однако эта несимметрия связана со свойствами поверхностей раздела с газообразной фазой: расплав смачивает поверхность кристалла, что указывает на несимметричное соотношение

$$\sigma_{ТВ-Г} > \sigma_{Ж-Г} + \sigma_{ТВ-Ж} \quad (20)$$

Вследствие последнего соотношения образование пленки жидкости на свободной поверхности термодинамически выгодно, происходит без энергетического барьера, без задержки, при температуре плавления; напротив, на поверхности жидкость — газ образование твердой пленки требовало бы затраты энергии, равной

$$\sigma_{ТВ-Г} + \sigma_{ТВ-Ж} - \sigma_{Ж-Г} > 2\sigma_{ТВ-Ж} \quad (21)$$

[неравенство следует из предыдущей формулы (20)]. Действительно, Фольмеру и Шмидту [11] удалось наблюдать незначительный перегрев кристалликов ртути, нагреваемых с поверхности; авторы ставят перегрев в связь с неполным смачиванием кристалла жидкой ртутью; в этом случае ими наблюдался конечный краевой угол капель расплава на поверхности твердой ртути. Хайкину и Бене [12] при нагреве монокристалла свинца электрическим током и охлаждении с поверхности удалось наблюдать значительный перегрев без плавления в толще монокристалла.

Таким образом, плавление кристаллического вещества без перегрева есть поверхностный эффект. Явления предплавления, по-видимому, также связаны с образованием жидких пленок на поверхностях кристалликов, если не с другими побочными причинами (например, примесями), и не имеют отношения к теории Френкеля. Гетерофазные флуктуации весьма велики там, где различие двух фаз и поверхностное натяжение между ними стремится к нулю, — вблизи критической точки, вблизи точки Кюри. Первый случай общеизвестен, второй еще ранее количественно рассмотрен в изящной работе Ландау [13, 14].

Мне кажется также, что принципиально ошибочны попытки построить теорию плавления из условия обращения в нуль модуля упругости кристалла [15] или другого условия, относящегося к свойствам одной твердой фазы. Точка плавления при данном давлении (или линия плавления в плоскости давление — температура) определяется условием пересечения поверхностей термодинамического потенциала твердой и жидкой фазы, но не отвечает никаким особенностям каждой из поверхностей, каждой фазы, взятой в отдельности. В этом убеждает возможность сдвига точки плавления изменением свойств одной жидкой фазы, например растворением в жидкости примеси, и возможность перегрева кристалла в условиях, исключающих образование зародыша новой фазы.

Найдем величину D формул (4) — (16) для случая кавитации. Рассмотрим движение несжимаемой жидкости, возникающее при изменении радиуса пузыря, и составим выражение мощности, превращаемой силами вязкости

в тепло в единицу времени. Диссипация энергии в единице объема в единицу времени равна

$$\eta [2(\partial u_1/\partial y_1)^2 + \dots + (\partial u_3/\partial y_1 + \partial u_1/\partial y_3)^2 + \dots], \quad (22)$$

где η — вязкость жидкости; y_1, y_2, y_3 — три пространственные координаты; u_1, u_2, u_3 — компоненты скорости жидкости. Вблизи пузыря все производные в (22) порядка w/x , где $w = dx/dt$; x — радиус пузыря. С увеличением расстояния от пузыря диссипация быстро убывает, причем характеристическое расстояние убывания порядка радиуса пузыря x . Окончательно объемный интеграл от выражения (22) с точностью до численного множителя порядка 1 равен

$$H = \eta w^2 x^3/x^2 = \eta w^2 x. \quad (23)$$

Приравнявая рассеиваемую мощность работе, производимой в единицу времени силами поверхностного натяжения и внешними силами, вызывающими растяжение жидкости, найдем скорость изменения радиуса пузыря:

$$H = -p dv/dt - \sigma ds/dt = -(d\Phi/dx)(dx/dt) = -(d\Phi/dx) w, \quad (24)$$

$$w = dx/dt = (d\Phi/dx)/\eta x = -(8\pi x\sigma + 4\pi x^2 p)/\eta x. \quad (25)$$

Сопоставляя с (11), найдем

$$D = kTw/(-d\Phi/dx) = kT/\eta x. \quad (26)$$

Окончательно, согласно (16), получим следующее выражение для числа пузырей, образующихся в 1 см^3 в 1 с (мы выбрали d^{-2} в качестве предэкспоненты в выражении σ , а вместо x подставили в (23) выражение $x_{\text{кр}}$)⁶:

$$N = (-p) kT \exp(-16\pi\sigma^3/3p^2kT) (\sigma/kT)^{1/2}/\sigma\eta d^2. \quad (27)$$

Подставляя для воды при комнатной температуре численные значения, найдем (выражая p в атмосферах)

$$\lg N = 6,1 \cdot 10^7/p^2 + \lg(-p) + 15. \quad (28)$$

Положив $N = 1 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, найдем

$$p = -1800 \text{ атм}; \quad x_{\text{кр}} = 8 \cdot 10^{-8}; \quad D = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с} \quad (29)$$

и равновесное число зародышей в переходной области (ср. рис. 1)

$$b(x)\Delta x = b(x_{\text{кр}})[(-d^2\Phi/dx^2)/kT]^{-1/2} = 10^{-12} \text{ см}^3, \quad (30)$$

соответственно порядка 10^{-12} с — время пребывания зародыша в переходном состоянии. Расчет продлан в предположении большой вязкости.

Проверим выполнение этого предположения в случае разрыва воды. Составим выражение коэффициента диффузии через среднее квадратичное значение скорости (флуктуирующей)

$$D = \lambda (\bar{w}^2)^{1/4}, \quad (31)$$

а последнюю определим в критической области из принципа равномерного распределения энергии. Кинетическая энергия движения жидкости при изменении радиуса пузыря отвечает приведенной массе порядка ρx^3 , где ρ — плотность

⁶ Напомним, что $p < 0$.

жидкости,

$$m_{\text{эф}} \bar{w}^2/2 = \rho x^3 \bar{w}^2/2 = kT/2. \quad (32)$$

Для воды [см. значения (29)] найдем $(\bar{w}^2)^{1/2} \simeq 10^4$ см/с, $\lambda = 5 \cdot 10^{-9}$, $\Delta x = 10^{-8}$; расчеты еще применимы. В противном случае следовало бы применять обычную теорию активированного комплекса, предполагающую инерционное движение через барьер со средней скоростью $(\bar{w}^2)^{1/2}$, что приводит к следующим выражениям [вместо общей формулы (16) и выражения для кавитации (27)]:

$$N = b(x_{\text{кр}}) \sqrt{\bar{\omega}^2} = b(x_{\text{кр}}) (kT/m_{\text{эф}})^{1/2} = \exp(-16\pi\sigma^3/3\rho^2 kT) (kT/\rho x^3)^{1/2}/d^2. \quad (33)$$

* Для жидкостей более вязких и стекол предположение $\lambda < \Delta x$, обосновывающее (27), выполнено еще лучше, чем для воды.

Вернемся к обсуждению найденных для воды результатов.

Зависимость p от выбора того или иного N , т. е. от длительности опыта, в котором мы определяем «прочность» воды на «разрыв», и объема, подвергающегося растяжению, весьма невелика; выбирая $N = 10^3$, 1 и 10^{-3} , найдем в (28) $p = 1640, 1800, 2000$. Зависимость разрывающего напряжения от вязкости может стать существенной только в области застекловывания жидкости, где вязкость чрезвычайно сильно (как экспонента от E/kT) меняется с температурой. Определяя предел прочности как растяжение, отвечающее определенному значению N , найдем

$$C_1 - C_2/p^2 T - E/kT = 0; \quad p = -(C_3 T + E/kC_2)^{-1/2}, \quad (34)$$

где C_1, C_2, C_3 — константы.

Найденное нами значение разрывающего растяжения весьма велико; опыты в наиболее чистых условиях, при соблюдении всех предосторожностей, дают величины, заметно меньшие, хотя и согласующиеся качественно с (28) и (29). Так, для этилового эфира Мейер [16] доходил до $p = -170$ атм, тогда как расчет по (27), (28) дает около 250 атм. Впрочем, очевидно, что при найденном критическом размере пузыря расчет с постоянным значением поверхностного натяжения (входящим в экспонент) не может дать больше, чем порядок величины. Уже сами экспериментально достигнутые в чистых условиях значения растягивающих усилий показывают, что кавитация у гребных винтов, в струе воды в трубке Вентури, в ультразвуке и тому подобных условиях при растягивании, не превышающем нескольких десятков атмосфер, связана с влиянием не учтенных ранее факторов. Учесть влияние взвешенных твердых частиц в общем виде не представляется возможным, так как в рассмотрение войдут размер, форма, условия смачивания и тому подобные конкретные свойства.

Сравнительно нетруден и целиком лежит в плане развитой теории вопрос о влиянии поверхностно-активных веществ на условия кавитации. Разрывающее растяжение зависит в основном от стоящего в экспоненте выражения, так что можно ожидать, что при наличии поверхностно-активных веществ

$$-p \sim \sigma^{3/2}. \quad (35)$$

Ввиду малой общей поверхности зародышей, в силу малого их равновесного числа можно ожидать очень сильного действия ничтожных следов поверхностно-активных веществ, обнаружение которых другими методами будет

весьма затруднительно. Для значительного действия следов особенно существенна малая растворимость активного вещества, так как при данной объемной концентрации менее растворимое вещество будет охотнее концентрироваться на поверхности, снижая поверхностное натяжение. При наличии в растворе следов поверхностно-активного вещества и при растяжении, недостаточном для разрыва чистой жидкости, определяющим скоростью процессом может стать диффузия активного вещества к поверхности пузырька. Из (26) и (29) видно, что скорость установления механического равновесия сравнительно велика. При данном полном количестве активного вещества m в поверхностном слое пузырька концентрация его на единицу поверхности $c = m/4\pi x^2$, поверхностное натяжение σ зависит от концентрации c (зависимость эта — так называемое уравнение состояния адсорбированного вещества — многократно изучалась):

$$\sigma = \sigma(c) = \sigma(m/4\pi x^2). \quad (36)$$

При данном количестве активного вещества m размер пузыря, отвечающий механическому равновесию (критический размер), определяется решением уравнения

$$x = 2\sigma/(-p) = 2\sigma(m/4\pi x^2)/(-p). \quad (37)$$

Уравнение (37) имеет либо одно, либо три решения для x при данных m и p . В зависимости от числа решений меняются вид поверхности $\Phi(m, x)$ и характер решения уравнения диффузии типа (4), обобщенного на случай двух координат m, x . Однако при современном состоянии экспериментальных сведений полный разбор всех этих вопросов представляется преждевременным.

§ 6. Нестационарные решения уравнения для вероятности образования зародыша. Выше мы искали стационарное решение основного уравнения (4), которое дало нам число «жизнеспособных» (превышающих критический размер) зародышей, образующихся в единице объема за единицу времени при постоянных условиях. Как явствует из вида решения (15), в стационарном состоянии число образований подкритического размера не отличается от равновесного:

$$z \simeq b, \quad x < x_{кр}; \quad z = b/2, \quad x = x_{кр}; \quad z \ll b, \quad x > x_{кр}. \quad (38)$$

Установление такого стационарного состояния является необходимым условием правильности найденного числа N [формула (6)]. Выясним вопрос о времени установления стационарного состояния. Вопрос этот отвечает следующей постановке опыта: длительным выдерживанием в состоянии, в котором пересыщения нет (или оно мало, так что N весьма мало), устанавливаем равновесное состояние? $Z = b_1(x)$. В определенный момент времени $t = 0$ мы мгновенно задаем (или увеличиваем) пересыщение и далее наблюдаем число зародышей, образовавшихся в системе, как функцию времени. Характер кривой передан на рис. 4. Вначале, пока распределение при $x < x_{кр}$ ближе к b_1 , чем к b [ср. (38)], очевидно, что и число центров, образующихся в единицу времени, будет значительно меньше $N_{\text{стац}}$. Если начальное распределение b_1 отличается от стационарного, начиная с некоторого значения $x = x_1$,

$$b(x) - b_1(x) < b(x), \quad x < x_1; \quad b(x) \gg b_1(x), \quad x > x_1, \quad (39)$$

⁷ При всех x_1 в случае отсутствия пересыщения, только при $x_1 < x_{кр}$ в случае малого пересыщения.

в нестационарном решении основным членом будет выражение

$$\exp [-(x - x_1)^2/4Dt].$$

Рассмотрение точного решения, найденного Орнштейном и Юленбеком [17] в одном случае диффузии в поле сил, показывает, что на участке от x_1 до $x_{кр}$ искомое нестационарное решение имеет вид, близкий к

$$Z(x, t) = Z_{\text{стац}}(x) \exp [-(x - x_1)^2/4Dt]. \quad (40)$$

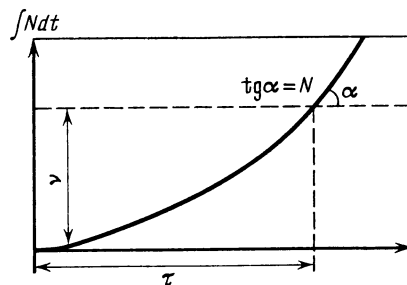


Рис. 4

Величина $Z_{\text{стац}}(x)$ дана была выше [формула (15)]. Время τ (см. рис. 4) по порядку величины равно при этом

$$\tau \simeq (x_{кр} - x_1)^2/4D; \quad N = N_{\text{стац}} \exp(-\tau/t). \quad (41)$$

Общее количество зародышей v' , образующихся за время τ , не больше $N_{\text{стац}}\tau$; по порядку величины (см. рис. 4)

$$\begin{aligned} v &= N_{\text{стац}}\tau = b(x_{кр})D(x_{кр} - x_1)^2/\Delta x \cdot 4D = \\ &= b(x_{кр})\Delta x [(x_{кр} - x_1)^2/2\Delta x]^2, \end{aligned} \quad (42)$$

где Δx — ширина критической области [ср. формулу (30) и рис. 1]. Из формулы (42) видно, что нестационарный расчет не может иметь значения для диффузионной теории химических реакций Христиансена [8]: в теории химической реакции нас интересует превращение количества молекул, сравнимого с общим числом реагирующих молекул, между тем время установления стационарной скорости отвечает ничтожному превращению, превращению количества частиц, не многим большего, чем число частиц в переходном состоянии, т. е. отвечает времени, очень малому по сравнению с общим временем реакции.

В теории образования новой фазы в случае кавитации в чистой воде, к которой относятся значения (28) — (30), оценка (41) дает величину очень малую, порядка 10^{-10} с. Диффузия поверхностно-активных веществ, уменьшая разрывающее растяжение, может значительно увеличить τ . Принципиально возможная роль нестационарной части кривой рис. 4 в теории образования новой фазы определяется тем обстоятельством, что в этом случае не задано общее число зародышей, которые должны образоваться. В противоположность химической реакции, где число прореагировавших молекул должно быть велико, в случае образования новой фазы один удачно выросший зародыш достигает макроскопического размера и снимает пересыщение со всей системы. Термин «удачно» употреблен намеренно, так как выражение (40) представляет как раз вероятность счастливого совпадения, при котором за время t будет нужно для достижения $x_{кр}$ число флуктуаций. Естественным масштабом оси ординат рис. 4 в теории образования новой фазы является $1/V$, где V — объем системы; значение $\int fN dt = 1/V$ отвечает образованию одного зародыша. Роль нестационарной части кривой определяется соотношением v и $1/V$.

В действительности нас интересует не образование зародыша, хотя бы жизнеспособного (сверхкритического), а образование макроскопического ко-

личества новой фазы, которое снимало бы пересыщение. Рост зародыша после перехода барьера при $x > x_{\text{кр}}$ определяется уравнением кинетики (6). Роль флуктуаций в этой области пренебрежимо мала. Задаваясь определенным значением x_2 , которое мы назовем «большим», «макроскопическим», найдем время роста

$$t_2 = \int_{x' \approx x_{\text{кр}}}^{x_2} dx/w(x). \quad (43)$$

При $x' = x_{\text{кр}}$, $w(x') = 0$ мы получим определенное значение t_2 , приняв на нижнем пределе $x' = x_{\text{кр}} + \Delta x$ (правый край критической области). Сравнение τ и t_2 даст второй критерий важности нестационарного решения (первым было отношение v и $1/V$). Используя связь w и D [формула (11)], найдем

$$t_2 = \int_{x'}^{x_2} -kT dx / (D d\Phi/dx). \quad (44)$$

Так как $d\Phi/dx$ растет пропорционально удалению от критического размера,

$$d\Phi/dx = (x - x_{\text{кр}})/(d^2\Phi/dx^2) = -kT(x - x_{\text{кр}})/(\Delta x)^2 \quad (45)$$

(согласно определению ширины критической области, ср. рис. 1), с логарифмической точностью имеет место

$$t_2 = [\ln(x_2/\Delta x)](\Delta x)^2/D, \quad (46)$$

откуда видно, что t_2 может быть меньше τ , определенного по (41). В том случае, если одновременно и $v > 1/V$, рассмотрение нестационарного процесса приводит к нетривиальным формулам для уменьшения вероятности образования новой фазы при кратковременном действии пересыщения. Частным случаем является формула для повышения сопротивления материала при кратковременной нагрузке вида, например:

$$a/p^2 + \tau/t = C \quad (47)$$

(a и C — константы).

В заключение автор считает своим долгом выразить благодарность И. И. Гуревичу, О. М. Тодесу и Д. А. Франк-Каменецкому за ценные указания при обсуждении работы.

Институт химической физики
Академии наук СССР. Москва

Поступила в редакцию
2 апреля 1941 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gibbs W.— Sci. Pap. 1899, vol. 1, p. 15.
2. Зельдович Я. Б., Тодес О. М.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1940, т. 10, с. 1441.
3. Volmer M., Weber N.— Ztschr. phys. Chem., 1926, Bd. 119, S. 277; Volmer M. Kinetik der Phasenbildung/Ed. T. Steinkopf. Dresden, 1939.
4. Farkas L.— Ztschr. phys. Chem., 1927, Bd. 125, S. 236.
5. Becker R., Döring W.— Ann. Phys., 1935, Bd. 24, S. 719.
6. Eyring H.— J. Chem. Phys., 1935, vol. 3, p. 107.
7. Kramers H. A.— Physica, 1940, vol. 7, p. 284.
8. Christiansen J. A., Kramers H. A.— Ztschr. phys. Chem., 1923, Bd. 104, S. 451; 1936, Bd. B33, S. 145.
9. Einstein A.— Ztschr. Elektrochem., 1908, Bd. 14, S. 235.

10. Френкель Я. И.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1939, т. 9, с. 199, 952.
11. Volmer M., Schmidt O.— Ztschr. phys. Chem., 1937, Bd. 35, S. 467.
12. Хайкин С. Э., Бене Н. П.— Докл. АН СССР, 1939, т. 23, с. 31.
13. Ландау Л. Д.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1937, т. 7, с. 1232.
14. Ландау Л. Д.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1937, т. 7, с. 19.
15. Born M.— J. Chem. Phys., 1939, vol. 7, p. 591.
16. Meyer J.— Abh. Bunsen Ges., 1911, N 6, S. 130.
17. Ornstein G. E., Uhlenbeck L. S.— Phys. Rev., 1930, vol. 36, p. 823.

КОММЕНТАРИЙ

Данная работа ЯБ является основополагающей по кинетике фазовых переходов первого рода. В ней рассматриваются флуктуационное образование и дальнейший рост пузырьков пара в жидкости, находящейся при отрицательном давлении. При этом предполагается, что состояние жидкости далеко от границы метастабильности и что объем образовавшихся пузырьков еще мал по сравнению с полным объемом жидкости. Первое предположение обеспечивает медленность процесса — время перехода в другую фазу оказывается большим по сравнению с временами релаксации в жидкости как таковой; это позволяет применить для описания роста зародышей уравнение Фоккера—Планка в пространстве размеров зародышей.

Второе предположение позволяет искать стационарные решения этого уравнения. Было установлено, что скорость процесса с экспоненциальной точностью определяется его ходом вблизи критической области — некоторого «узкого места» в указанном пространстве. Очень важно, что соответствующий этой области размер зародыша оказывается макроскопическим, так что коэффициент диффузии в уравнении можно в принципе определить из макроскопических уравнений роста зародыша. Точный же вид граничного условия при больших размерах зародыша, где ситуация существенно неравновесна, несуществен ввиду узости критической области. Впоследствии оказалось, что отмеченные черты процесса характерны для большого числа задач о кинетике медленного распада неравновесных состояний. Математический аппарат комментируемой работы переносится на эти задачи без всяких изменений.

Ход процесса на более поздней стадии, когда не выполняется второе предположение, был рассмотрен И. М. Лифшицем и В. В. Слезовым¹. Кинетика перехода первого рода вблизи абсолютного нуля температур, когда флуктуации носят квантовый характер, была построена И. М. Лифшицем и Ю. М. Каганом² и С. В. Иорданским и А. М. Финкельштейном³. В этих работах также важную роль играют идеи комментируемой статьи.

¹ Лифшиц И. М., Слезов В. В.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1958, т. 35, с. 478—492.

² Лифшиц И. М., Каган Ю. М.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1972, т. 62, с. 385—403.

³ Иорданский С. В., Финкельштейн А. М.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1972, т. 62, с. 403—411; J. Low Temp. Phys., 1973, vol. 10, p. 423—432.

11

ТЕОРИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМА
И МЕТАЛЛА *

Задача о взаимодействии атомной системы с поверхностью металла на большом расстоянии представляет значительный интерес для теории адсорбции газов и паров на поверхностях твердых тел. Так же, как и во взаимодействии двух атомных систем, универсальное притяжение на больших расстояниях может быть получено для нейтральных и неполярных систем только во втором приближении теории возмущений [1]. До сих пор была сделана лишь одна попытка в указанном направлении, несостоятельность предпосылок, методов и результатов которой, впрочем, очевидна [2].

Энергия возмущения может быть написана в виде

$$V = \mu e \sum_i 1/r_i^2, \quad (1)$$

где μ — дипольный момент атома; e — заряд электрона; r — расстояние от центра атома до электрона в металле; суммирование производится по всем электронам металла. Наличие ионов в металле в количестве, равном количеству электронов, учитывается тем, что берется только плотность заряда, соответствующая переходам электронов металла из одного стационарного состояния в другое. Мы ограничимся случаем, когда стационарные состояния всей совокупности электронов в металле могут быть составлены из собственных функций отдельных электронов. Тогда из принципа Паули непосредственно следует, что отличны от нуля матричные энергии возмущений, соответствующие одновременному оптически активному переходу атома и прыжку только одного электрона металла и притом на незанятый уровень. Заметим, что, благодаря большой энергии оптически активных переходов атома, задача невырожденная. Рассмотрение примененным ниже способом взаимодействия свободного заряда с поверхностью металла было бы невозможно.

Нам кажется, что разумно спрашивать лишь о порядке величины и зависимости от расстояния интересующих нас сил. Поэтому в дальнейшем мы будем систематически опускать безразмерные численные множители порядка единицы.

Рассмотрим сперва одномерную задачу — точнее, взаимодействие отдельного атома с линейной цепочкой атомов металла. За собственные функции электронов в металле мы примем

$$\psi = (h')^{-1/2} \sin(p x / h') \quad (2)$$

(с нормировкой на сплошной спектр), соответствующие металлу Зоммерфельда. На больших расстояниях при $d \gg a$, где d есть расстояние нашего атома от «поверхности» металла, а a — постоянная решетки металла, выбранные нами функции вполне эквивалентны функциям Блоха.

Матричный элемент энергии взаимодействия

$$\langle op' | V | kp'' \rangle = \frac{\mu_{0k} e}{h'} \int_0^\infty \frac{\sin(p' x / h') \sin(p'' x / h')}{(x + d)^2} dx. \quad (3)$$

* Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1935, т. 5, вып. 1, с. 22—27.

Обозначим

$$I(p', p'') = \int_0^{\infty} \frac{\sin(p'x/h') \sin(p''x/h')}{(x+d)^2} dx. \quad (4)$$

Взяв для электронов распределение Ферми со значениями p' от 0 до $p_{\max}$, мы получим для полной энергии взаимодействия следующее громоздкое выражение:

$$U = -\frac{e^2}{(h')^2} \int_0^{p_{\max}} dp' \int_{p_{\max}}^{\infty} dp'' \sum_k \frac{\mu_{0k}^2}{E_k - E_0 + (p'')^2/2m - (p')^2/2m} [I(p', p'')]^2. \quad (5)$$

Ниже будет показано, что при $|(p' - p'')/h'| > 1/d$ $I(p', p'')$ ведет себя как

$$\frac{(h')^2}{(p' - p'')^2 d^3} - \frac{(h')^2}{(p' + p'')^2 d^3}.$$

Благодаря такому быстрому спадаанию интеграла существенна только та его часть, где $p' - p''$ мало отличаются друг от друга (и следовательно, и от $p_{\max}$). Это позволяет нам пренебречь в знаменателе $((p'')^2/2m) - ((p')^2/2m)$ по сравнению с $E_k - E_0$. Тогда в выражении для U выделяется как множитель сумма

$$\sum \mu_{0k}^2 / (E_k - E_0) = \alpha, \quad (6)$$

где α есть поляризуемость атома.

Нам остается вычислить

$$\begin{aligned} & \int_0^{p_{\max}} dp' \int_{p_{\max}}^{\infty} dp'' [I(p', p'')]^2, \\ I(p', p'') &= \int_0^{\infty} \frac{\sin(p'x/h') \sin(p''x/h')}{(x+d)^2} dx = \\ &= \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{\cos[(p' - p'')x/h']}{(x+d)^2} dx - \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{\cos[(p' + p'')x/h']}{(x+d)^2} dx. \end{aligned}$$

Член с косинусом суммы всегда значительно меньше, чем первый член, и дает после интегрирования по p' и p'' слагаемые, спадающие с расстоянием быстрее, чем $1/d^4$.

Пренебрегая им, мы будем считать грубо

$$\begin{aligned} I(p', p'') &= 1/d \quad \text{при} \quad -p'/h' < 1/d, \\ I(p', p'') &= (h')^2 / [(p' - p'')^2 d^3] \quad \text{при} \quad (p'' - p')/h' > 1/d. \end{aligned} \quad (7)$$

Последнее выражение получается приведением интеграла к интегральным тригонометрическим функциям и асимптотическим разложениям в ряд последних. При этом мы ограничиваемся первым отличным от нуля членом.

На рис. 1 область интегрирования есть верхняя прямоугольная полоса, уходящая в бесконечность. Мы разобьем ее линиями, вдоль которых $I(p', p'')$, зависящее только от $p' - p''$, постоянно, на три части: a , b и c .

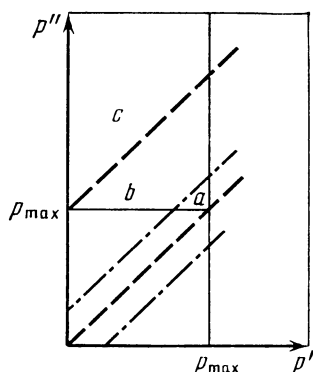


Рис. 1

Здесь a отделено от b прямой $(p' - p'')/h' = 1/d$. Интеграл по a дает величину, пропорциональную $(h')^2/d^4$. Введя переменную $p'' - p' = \xi$, возьмем интеграл

$$\int_{h'/d}^{p_{\max}} \left[\frac{(h')^2}{\xi^2 d^3} \right]^2 \xi d\xi = \frac{(h')^2}{d^4} - \frac{(h')^4}{p_{\max}^2 d^6}.$$

Второе слагаемое, как более высокого порядка в $1/d$, отбрасываем.

Интегрирование по c дает только член с $1/d^5$. Окончательно мы получаем для энергии взаимодействия между отдельным атомом и линейным металлом с точностью до безразмерных множителей порядка 1 на больших расстояниях:

$$U = -\alpha e^2/d^4. \quad (8)$$

При взаимодействии между атомом и линейной цепочкой отдельных атомов мы имели бы спадание энергии взаимодействия пропорционально $1/d^5$.

Более медленного спадания сил при взаимодействии со свободными электронами можно было ожидать и по физическим соображениям.

Заметим, что $\int_0^\infty [I(p', p'')]^2 dp''$ мы легко можем найти точно, пользуясь теоремой полноты или формулой матричного умножения [3].

Действительно,

$$\begin{aligned} (h')^{-1} I(p', p'') &= (h')^{-1} \int_0^\infty \sin(p'x/h') \sin(p''x/h') (x+d)^{-2} dx = \\ &= (p' | 1/(x+d)^2 | p''), \\ (h')^{-2} \int_0^\infty [I(p', p'')]^2 dp'' &= \int_0^\infty (p' | (x+d)^{-2} | p'') (p'' | (x+d)^{-2} | p') dp'' = \\ &= (p' | (x+d)^{-2} | p') = (h')^{-1} \int_0^\infty \sin^2(p'x/h') (x+d)^{-4} dx. \end{aligned}$$

С точностью до слагаемых высшего порядка мы получаем $1/(6h'd^3)$. Таким образом, не принимая во внимание принцип Паули при расчете взаимодействия

$\left(\int_0^\infty dp'' \right)$, мы получили бы для энергии

$$U = -\alpha e^2/p_{\max} d^{-3} (h')^{-1}.$$

Сравпвая это выражение с истинным, мы можем сказать, что вследствие принципа Паули действительно принимает участие во взаимодействии, «работает», только тонкий слой электронов в распределении Ферми $(p_{\max} - p') > h'/d$, а не все электроны от 0 до $p_{\max}$. Возможность такой формулировки связана с данным выше видом $I(p', p'')$ как функции $(p' - p'')$.

Непосредственный полный расчет взаимодействия отдельного атома с трехмерным куском металла представляет большие математические труд-

ности. Однако вряд ли такой расчет представляет большой интерес, так как зависимость энергии взаимодействия от расстояния и порядок величины могут быть (с точностью до безразмерных множителей порядка единицы) определены из более простых соображений. Функцию $I(\mathbf{p}', \mathbf{p}'')$ сейчас мы можем определить как

$$\int \frac{\sin \frac{p'_x x}{h} \sin \frac{p'_y y}{h'} \sin \frac{p'_z z}{h'} \sin \frac{p''_x x}{h} \sin \frac{p''_y y}{h'} \sin \frac{p''_z z}{h'}}{(x+d)^2 + y^2 + z^2} dx dy dz,$$

или же

$$I(\mathbf{p}', \mathbf{p}'') = \int \frac{\exp [i(\mathbf{p}' - \mathbf{p}'') \mathbf{r} / h']}{(x+d)^2 + y^2 + z^2} dx dy dz.$$

Так же, как и в одномерном случае, выбор произведения синусов или экспоненты не влияет на результат.

Как и прежде, $I(\mathbf{p}', \mathbf{p}'')$ очень быстро спадает, когда $|(\mathbf{p}' - \mathbf{p}'')/h'|$ растет, превышая $1/d$. К тому же, при $|(\mathbf{p}' - \mathbf{p}'')/h'| > 1/d$ $I(\mathbf{p}', \mathbf{p}'')$ содержит только члены, очень быстро спадающие с расстоянием. Мы снова можем считать, что существенны для взаимодействия только переходы электронов в металле на близкие уровни:

$$|(\mathbf{p}' - \mathbf{p}'')/h'| < 1/d.$$

Величину

$$\int \int \int [I(\mathbf{p}', \mathbf{p}'')]^2 dp'_x dp'_y dp'_z$$

определим по теореме полноты. Она оказывается равной $(h')^3/d$.

Принцип Паули и распределение Ферми электронов в металле приводит к тому, что во взаимодействии, соответствующем такому значению

$$\int [I(\mathbf{p}', \mathbf{p}'')]^2 d\tau_{p''},$$

принимают участие лишь электроны, для которых $(p_{\max} | \mathbf{p}' |) < h'/d$.

Объем, занимаемый «взаимодействующими» электронами в пространстве импульсов, равен (с точностью до множителя) $p_{\max}^2 h'/d$.

Учитывая новую нормировку собственных функций в трехмерном случае (нормировочный множитель $(h')^{-3/2}$), мы получили окончательно

$$U = -\alpha e^2 p_{\max}^2 d^{-2} (h')^{-2},$$

или, замечая, что $h'/p_{\max}^1$ порядка величины постоянной решетки металла a ,

$$U = -\alpha e^2 d^{-2} a^{-2}.$$

При взаимодействии атома с неметаллическим твердым телом, как известно, энергия взаимодействия спадает, как $1/d^3$.

В качестве экспериментального определения закона спада адсорбционного потенциала с расстоянием может быть предложено измерение толщины слоя жидкости, смачивающей твердое тело, в зависимости от высоты над уровнем жидкости в сосуде (рис. 2).

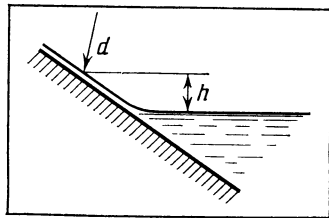


Рис. 2

Приведенные выше расчеты не позволяют определить абсолютную величину U на атомных расстояниях, т. е. реально измеряемую теплоту адсорбции газа на металле, так как при $d \cong a$, $h'/d \cong p_{\max}$ употребление непрерывного спектра и бесконечно большого куска металла теряет свой смысл. Нужная численная величина U легко может быть получена с достаточной точностью, если взять кусок металла с конечным небольшим числом атомов и, следовательно, с небольшим числом собственных функций и непосредственно просуммировать общее выражение для

$$U = -\sum |V_{0m}|^2 (E_m - E'_0)^{-1},$$

где V — по-прежнему равно $-\mu e \Sigma 1/r_i^2$ по всем возбужденным состояниям системы m .

Расчет этот, однако, имеет смысл лишь в случае таких металлов, как натрий и калий, где нам точно известны свойства положительных ионов, образующих решетку металла. Отсутствие соответствующих экспериментальных данных делает расчет в настоящее время бесполезным.

Основной задачей дальнейшей теоретической разработки вопроса является использование феноменологических свойств металла вместо тех или иных приближенных формулировок современной теории металлов.

Лаборатория катализа. Теоретический отдел.
Институт химической физики
Академии наук СССР. Ленинград

Поступила в редакцию
9 октября 1934 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. *London H., Eisenschitz D.* — Ztschr. Phys., 1910, Bd. 60, S. 491; *London H.* — Ztschr. Phys., 1930, Bd. 63, S. 245.
2. *Jones L.* — Trans. Faraday Soc., 1932, vol. 28, p. 333.
3. *Dirac P., Harding F.* — Proc. Cambridge Philos. Soc., 1932, vol. 28, p. 209.

КОММЕНТАРИЙ

Данная статья ЯБ является первой опубликованной работой, посвященной исследованию взаимодействия изолированного атома с металлической поверхностью. Автор пришел к заключению, что энергия взаимодействия спадает с расстоянием по закону $1/r^2$. Впоследствии Х. Казимир и Д. Польдер¹ рассмотрели эту задачу снова, другим способом, и пришли к иному результату — энергия взаимодействия пропорциональна $1/r^3$ на расстояниях $r \ll c/\omega_0$ (где ω_0 — некоторая характерная частота спектра поглощения атома и металла): $U \sim 1/r^4$ на расстояниях, много больших, чем c/ω_0 . (К такому же результату пришел и Е. М. Лифшиц².) Отличие этих результатов от результатов комментируемой работы связано, однако, с разным характером сделанных приближений и различными областями применимости полученных формул.

ЯБ применил формальную теорию возмущений для взаимодействия атома с электронами металла, которые рассматривались как свободные. Между тем Х. Казимир и Д. Польдер и Е. М. Лифшиц пренебрегли пространственной дисперсией диэлектрической проницаемости металла. В этом случае в области малых расстояний существенны частоты порядка ω_0 для «малых» в указанном выше смысле расстояний и сколь угодно малые частоты на больших расстояниях. В том и другом пределе диэлектрическая проницаемость ме-

¹ *Casimir H. B. C., Polder D.* — Phys. Rev., 1948, vol. 73, p. 300—306.

² *Лифшиц Е. М.* — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1965, т. 29, с. 94—110.

талла вовсе не близка к единице, между тем примененная ЯБ теория возмущений соответствует формально разложению по степеням $\varepsilon - 1$ и поэтому в данном случае неприменима. Пренебрежение пространственной дисперсией справедливо, однако, только на расстояниях атома от поверхности $r \gg a$ (a — дебаевский радиус в металле). В обратном предельном случае $r \ll a$ существенны волновые векторы $k_1 \sim 1/r \gg a \sim v_F/\omega_0$ (v_F — скорость электронов на границе Ферми). В этой области сильной пространственной дисперсии теория возмущений применима, и для зависимости от r получается закон Зельдовича.

12

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ЕДИНСТВЕННОСТИ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЙ ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС*

Единственность состояния химического равновесия смеси реагирующих газов интуитивно более или менее очевидна. Быть может, однако, представляет некоторый интерес строгое доказательство того, что система уравнений закона действующих масс (ЗДМ) вместе с наложенными условиями сохранения вещества при данных T и v или T и p имеет всегда одно и только одно вещественное и положительное решение.

Для проведения доказательства заметим, что уравнения ЗДМ эквивалентны требованию экстремума некоторой функции от концентраций — свободной энергии F при $v = \text{const}$ или термодинамического потенциала Φ при $p = \text{const}$. Именно таким образом, как известно, может быть выведен ЗДМ из общих принципов термодинамики. Мы решим задачу, если докажем, что поверхность F или Φ при наложенных на концентрации условиях и постоянном v или p имеет всегда один и только один минимум и не имеет ни максимумов, ни других стационарных точек (так называемых минимаксов, седловин).

Рассмотрим сперва случай $v = \text{const}$.

В идеальной системе — а только для такой системы имеет место ЗДМ — может быть проведено наше доказательство

$$f = F/kT = \sum_{i=1, \dots, m} N_i \lg(N_i/v) + a'_i N_i = \sum_{i=1, \dots, m} N_i \lg N_i + a_i N_i, \quad (1)$$

где N_i — полные количества различных компонентов; $a_i = a'_i - \lg v$.

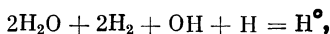
Условия сохранения вещества пишутся в форме

$$\sum_{i=1, \dots, m} B_{ij} N_i = C_j \quad j = 1, \dots, n \quad (2)$$

по числу элементов в системе n ; при этом все $B_{ij} > 0$. Так, при диссоциации водяного пара при высокой температуре мы имеем в системе вещества H_2O , H_2 , O_2 , OH , H , O .

* Журнал физической химии, 1938, т. 11, вып. 5, с. 685—687.

Сохранение вещества дает два условия:



где H° и O° — полное количество атомов H и O в системе. При n линейных уравнений (2), связывающих m переменных $N_i, \dots, N_m$, мы можем выбрать $m - n$ независимых переменных $\xi_1, \dots, \xi_{m-n}$, через которые все концентрации N_i будут выражены линейно:

$$N_i = \sum_{k=1, \dots, m-n} D_{ik} \xi_k + d_i, \quad i = 1, \dots, m \quad (3)$$

(D_{ik} могут быть и положительны, и отрицательны). Найдём последовательно

$$\partial f / \partial \xi_l = \sum_i D_{il} (\lg N_i + a_i + 1). \quad (4)$$

Приравнявая $\partial f / \partial \xi_l = 0$, мы получим как раз $m - n$ уравнений ЗДМ:

$$\sum_i D_{il} (\lg N_i + a_i + 1) = 0, \quad (5)$$

$$\lg \Pi N_i^{D_{il}} = - \sum D_{il} (a_i + 1) = \lg K_l, \quad (6)$$

где K_l есть константа равновесия реакции, соответствующая изменению одной переменной ξ_l при всех других $m - n - 1$ переменных ξ_k постоянных.

Вторые производные

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \xi_k \partial \xi_l} = \sum_i (D_{ik} D_{il} / N_i). \quad (7)$$

Квадратичная форма $\partial^2 f / (\partial \xi_k \partial \xi_l)$ положительно определенная, так как при любой системе значений $z_1, \dots, z_{m-n}$ величина

$$\sum_k \sum_l \frac{\partial^2 f}{\partial \xi_k \partial \xi_l} z_k z_l = \sum_k \sum_l \sum_i \frac{D_{il} D_{ik}}{N_i} z_k z_l = \sum_i \frac{(\sum_k D_{ik} z_k)^2}{N_i} > 0, \quad (8)$$

потому что, очевидно, все количества $N_i > 0$. Поверхность f в переменных ξ обращена выпуклостью вниз во всей области ξ , в которой все $N_i > 0$. Отсюда сразу видна единственность минимума, если он есть¹.

Существование минимума видно из того, что у всех краев области определения f последняя ведет себя при приближении к краю, как $x \lg x$ при приближении x к нулю. Поэтому f не может достигать своего наименьшего значения на самом краю области, так как у самого края она при подходе к краю наверняка растёт. Следовательно, наименьшее значение достигается внутри области. Единственность минимума доказана выше.

Немного сложнее и доказательство при $p = \text{const}$. Здесь

$$\Phi' = \Phi / kT = \sum_i N_i \lg (N_i / v) + a'_i N_i. \quad (9)$$

Но v более непостоянно, и $\lg v$ не может содержаться в a'_i . Теперь

$$v = kT / (p \sum N_i). \quad (10)$$

¹ Легко показать, что в переменных ξ область определения f (все $N_i > 0$) выпукла.

Подставляя, найдем

$$\Phi' = - \left(\sum N_j \right) \lg N_j + \sum N_i \lg N_i + a_i N_i \quad (11)$$

[a_i и a'_i не те, что в (1)]. Условия (2) для N не изменились, ибо, как уже сказано, N_i суть не концентрации, но полные количества вещества в системе, что существенно при переменном — пропорциональном $\sum N_j$ — объеме.

Вводя совершенно так же, как раньше, новые переменные $\xi_1, \dots, \xi_{m-n}$ и составляя $\partial\Phi/\partial\xi_k$ и $\partial^2\Phi/(\partial\xi_k\partial\xi_l)$, мы получим ЗДМ в форме

$$\begin{aligned} - \sum D_{ik} \lg \left(\sum_j N_j \right) + \sum D_{ik} \lg N_i &= \lg \prod_i \left(N_i / \sum_j N_j \right)^{D_{ik}} = \\ &= \lg \Pi (N_i/v)^{D_{ik}} + A = B, \end{aligned} \quad (12)$$

где A и B — постоянные. Так как объем переменный, существенно, что в ЗДМ должны входить именно концентрации N_i/v , а не сами количества N_i . Из вторых производных получим

$$\sum_k \sum_l \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi_k \partial \xi_l} z_k z_l = \sum_i \left(\sum_k D_{ik} z_k \right)^2 \left(\frac{1}{N_i} - \frac{1}{\sum_j N_j} \right) > 0,$$

так как все

$$N_i > 0; \quad N_i < \sum N_j; \quad 1/N_i > 1/\sum N_j. \quad (13)$$

Тем самым устанавливается единственность решения уравнений ЗДМ также для идеальной системы при постоянном давлении.

Понятно, что исследование отрицательных и комплексных решений уравнения ЗДМ, их точек разветвления и т. п. [4] лишено физического смысла.

Физико-химическая лаборатория
Академии наук СССР. Ленинград

Поступила в редакцию
13 января 1938 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Степанов Б. М. — Успехи химии, 1936, т. 5, с. 972.

КОММЕНТАРИЙ

В статье показано, что условия термодинамического равновесия в смеси химически реагирующих идеальных газов всегда имеют, и притом единственное, решение для концентраций компонент смеси. Работа получила особое значение в последние годы в связи с активным изучением систем, в которых такая единственность не выполняется. Подобные аномалии могут быть связаны либо с неидеальностью компонент, либо с тем, что рассматриваются не истинные равновесные, а лишь стационарные состояния, в которых система обменивается веществами или энергией с окружающей средой.

Поведение смеси определяется системой обыкновенных дифференциальных уравнений, а искомое состояние как равновесное, так и стационарное — не зависящей от времени системой алгебраических уравнений. Поэтому, на первый взгляд, нельзя было бы ожидать качественного различия равновесного и стационарного состояния. ЯБ показывает, что в равновесном случае и для идеальной системы существует вариационный принцип, обеспечивающий единственность. Такой принцип не может быть сформулирован в случае открытой системы с притоком вещества и (или) энергии.

О СООТНОШЕНИИ МЕЖДУ ЖИДКИМ И ГАЗООБРАЗНЫМ СОСТОЯНИЕМ У МЕТАЛЛОВ*

Совместно с Л. Д. Ландау

Общие соображения о характере перехода вещества из состояния металла в состояние диэлектрика приводят к выводу, что такой переход совершается как обычный фазовый переход вплоть до высокой температуры. В случае ртути и других легкокипящих металлов критическая точка перехода из жидкого в газообразное состояние лежит, вероятно, при более низкой температуре. Следует ожидать существования в определенной области двух раздельных (при различном давлении и температуре) переходов из металлического в неметаллическое состояние и из жидкого в газообразное состояние, т. е. существование жидкой неметаллической фазы, при повышении давления переходящей в металл, при понижении давления — в газ.

Металл резко отличается от диэлектрика по своему электронному энергетическому спектру при абсолютном нуле. К основному состоянию металла примыкает непрерывный спектр состояний; благодаря этому сколь угодно слабое электрическое поле вызывает в металле электрический ток, зависящий от перехода системы на уровни, сколь угодно близкие по энергии к основному. Напротив того, электронный энергетический спектр диэлектрика отличается существованием конечной «щели», определенной разности энергий между основным состоянием с минимальной энергией (в котором ток отсутствует) и ближайшими к нему возбужденными состояниями, в которых один из электронов диэлектрика становится свободным и появляется электропроводность.

Заметим, что определить металл как тело с континуумом уровней, примыкающих к основному уровню, без дополнительных условий нельзя: в действительности любое парамагнитное вещество, например жидкий кислород или сульфат гадолиния, обладает сплошным спектром уровней, отвечающих различным значениям магнитного момента; благодаря этому и происходит изменение момента в слабом магнитном поле, характерное для парамагнитного вещества. Однако кислород или сульфат гадолиния не является металлом, не проводит ток. Наличие сплошного спектра есть условие, необходимое, но недостаточное для того, чтобы вещество являлось металлом; для проводимости нужно, чтобы граничащие с основным возбуждением уровни обладали свойством переноса электрического заряда.

Неоднократно высказывалось и является правдоподобным (хотя и не было никогда доказано в общем виде) предположение, что при достаточно сильном сжатии любое вещество превратится в металл. Иллюстрацией служит превращение фосфора в проводящую модификацию при высоком давлении — черный фосфор Бриджмена.

При абсолютном нуле металл и диэлектрик качественно различаются; всегда можно определить, с чем именно мы имеем дело; существует определенная точка перехода¹.

* Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1944, т. 14, вып. 1/2, с. 32—34.

¹ При температуре, отличной от нуля, принципиально в любом диэлектрике имеет место некоторое возбуждение, какая-то, хотя бы ничтожная, доля электронов находится

Диэлектрик отличается от металла наличием энергетической щели в электронном спектре. Но может ли ширина этой щели стремиться к нулю при приближении (со стороны диэлектрика) к точке перехода в металл? В этом случае мы имели бы переход без скрытой теплоты, без скачка объема и других свойств. Пейерльс указал, что непрерывный, в этом смысле, переход невозможен. Рассмотрим возбужденное состояние диэлектрика, в котором он проводит ток. Электрон покинул свое место, движется в кристаллической решетке, обнажив в другом месте решетки положительный заряд. При большом удалении электрона от положительного заряда он заведомо испытывает кулоновское притяжение, стремящееся возвратить электрон. В кулоновом поле притяжения всегда имеются дискретные уровни с отрицательной энергией, отвечающие связыванию электрона; следовательно, всегда возбужденное и проводящее состояния диэлектрика отделены щелью конечной ширины от основного состояния, в котором электроны связаны.

Если и при 0 К превращение металла в диэлектрик представляет собой фазовый переход первого рода (т. е. со скрытой теплотой перехода и скачком свойств), то очевидно, что и превращение будет происходить как переход первого рода при отличной от 0 К низкой температуре. Непрерывный переход возможен лишь при высокой температуре, когда возбуждение и проводимость диэлектрика станут значительными. Энергия возбуждения порядка энергии ионизации, т. е. порядка нескольких вольт, в худшем случае 1 вольта. Таким образом, линия термодинамического равновесия металлической и диэлектрической фаз может закончиться критической точкой лишь при очень высокой температуре — порядка вольта, т. е. порядка 10^4 градусов и соответственно при огромном давлении. При этом при высокой температуре обе фазы являются некристаллическими (плавление металла совершенно не лишает его металлических свойств). Возникает вопрос о соотношении между линией перехода из металлического в диэлектрическое состояние и линией перехода жидкость—газ в случае металлов. Совершенно ясно, что при низком давлении вещество при малой плотности (в пределе — идеальный газ) является непроводником, неметаллом. В случае ртути энергетический спектр газа дискретен, в случае парамагнитных паров натрия мы имеем континуум, который, однако (как и в примере кислорода), к металличности и проводимости прямого отношения не имеет.

Принципиально возможны три случая². Переход из металлического в диэлектрическое состояние всегда сопровождается переходом из жидкого состояния в газообразное; есть одна общая кривая, одна критическая точка, достигаемая при весьма высокой температуре. Этот случай, быть может, имеет место для нелетучих металлов. Для металлов с малой теплотой испарения (например, ртути) следует ожидать критической точки жидкость—газ (точка *ЖГ*) при температуре, гораздо более низкой, чем критическая точка перехода металл—диэлектрик (точка *МД*). При этом появляются второй и третий случаи (рис. 1 и 2).

Во втором случае нагревание жидкого металла при высоком давлении вызывает скачок плотности на линии *КТ—ЖГ*, однако фаза меньшей плот-

в возбужденном состоянии, так что имеется отличная от нуля электропроводность, и система в целом находится в состоянии непрерывного спектра. Поэтому совершенно строго отличить диэлектрик от металла можно только при абсолютном нуле температуры.

² Мы не рассматриваем кристаллические фазы, существующие при низких температурах. Соответствующие переходы не имеют отношения к нашей теме.

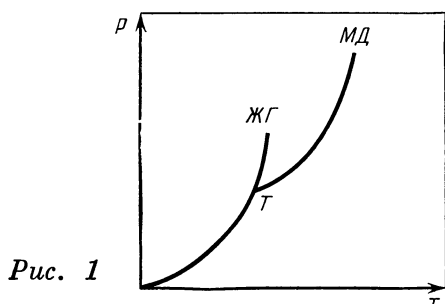


Рис. 1

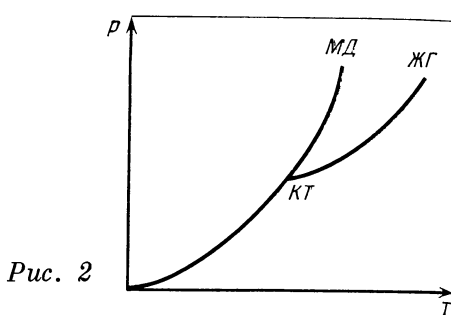


Рис. 2

ности также является металлом («металлический газ»). Переход в обычный газ происходит на линии $КТ—МД$. Случай этот весьма маловероятен. В третьем случае мы ожидаем в определенном интервале давлений при повышении температуры превращения жидкого металла в жидкую непроводящую фазу (на линии $КТ—МД$) и лишь после этого, на линии $КТ—ЖГ$, превращения непроводящей фазы в газ. Потеря металличности происходит путем фазового перехода металл—газ также при температуре и давлении, гораздо более высоких, чем это отвечает критической точке жидкость—газ.

В обоих последних случаях характерно появление тройной точки $КТ$ сосуществования: во втором случае — двух металлических и одной диэлектрической фазы, в третьем — металла и двух диэлектрических (жидкой и газовой) фаз.

В случае ртути сравнительно малая теплота испарения указывает на то, что точка $ЖГ$ расположена близко, при 1000—1500 К по разным оценкам, тогда как точка $МД$, вероятно, вовсе не доступна в настоящее время экспериментальному исследованию. Из наших соображений следует, что в этом случае, по-видимому, осуществляется как раз последний случай. Физические предсказания сводятся таким образом: 1) к существованию непроводящей жидкой фазы и 2) к тому, что при температуре и давлении выше критических должен иметь место фазовый переход со скачкообразным изменением электропроводности объема и других свойств.

Институт химической физики
Академии наук СССР.

Институт
физических проблем
Академии наук СССР. Москва

Поступила в редакцию
15 июня 1943 г.

КОММЕНТАРИЙ

В статье обсуждается вопрос о характере фазовой диаграммы при переходе жидкого металла в диэлектрическое состояние. Впервые сформулировано важное положение о том, что при конечных температурах, строго говоря, невозможно отличить металл от диэлектрика, поэтому переход между диэлектрической и металлической фазами при конечных температурах может происходить непрерывно. Это означает, что кривая перехода, являющегося при достаточно низких температурах переходом первого рода, должна оканчиваться в критической точке. Здесь могут принципиально осуществляться две возможности. Либо критическая точка перехода металл—диэлектрик совпадает с критической точкой перехода жидкость—пар (в этом случае совпадают и сами кривые перехода), либо эти переходы имеют различные критические точки. Работа породила огромную литературу и стимулировала многочисленные экспериментальные исследования. Тем не менее

экспериментальная ситуация и поныне остается неясной, что связано, прежде всего, с трудностями точных измерений при высоких давлениях и температурах. Наиболее подробные исследования проведены для цезия и ртути¹. В цезии существенные изменения электрических свойств вещества происходят в критической области перехода жидкость—пар, что делает вероятным предположение о существовании общей критической точки. В ртути изменение электрических свойств происходит при плотности, примерно в два раза превышающей критическую. Не исключено, что это указывает на существование двух критических точек, т. е. что осуществляется вторая из указанных в работе возможностей.

В ходе изложения в комментируемой статье много обсуждался вопрос о законе уменьшения проводимости при $T = 0$ при увеличении расстояния r между закрепленными атомами натрия, где зонная теория дает плавный ход проводимости в ноль по экспоненте, $\exp(-r/r_0)$, а в действительности имеет место переход Мотта.

¹ Алексеев В. А., Андреев А. А., Садовский М. В.— Успехи физ. наук, 1980, т. 132, с. 47—90.

ТЕОРИЯ УДАРНЫХ ВОЛН

14

О ВОЗМОЖНОСТИ
УДАРНЫХ ВОЛН РАЗРЕЖЕНИЯ*

Ударной волной называется поверхность внезапного весьма резкого изменения движения и состояния (давления, плотности и т. д.) вещества, распространяющаяся относительно этого вещества.

Связи между состоянием вещества до прохождения волны (I), свойствами волны и состоянием после волны (II) получаются элементарно из законов сохранения вещества, количества движения и энергии. Эти уравнения симметричны относительно величин, характеризующих I и II, и одинаково пригодны для описания перехода I в II и обратного перехода II к I.

Земплен [1], рассматривая идеальный газ постоянной теплоемкости, показал, что энергия не сохраняется в ударной волне, растет при увеличении давления и падает при уменьшении давления. Отсюда следует так называемая теорема Земплена о невозможности ударных волн разрежения.

В действительности на год раньше Жуге [2] дал выражение изменения энтропии в ударной волне малой амплитуды

$$S_{II} - S_I = \frac{1}{12} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial p^2} \right)_S (p_{II} - p_I),$$

откуда для идеального газа и всех веществ с положительной второй производной $(\partial^2 v / \partial p^2)_S$ следует утверждение о невозможности ударных волн разрежения.

Е. Жуге также в общем виде показал, что этот термодинамический критерий возможности ударных волн сжатия

$$S_{II} > S_I \quad \text{при} \quad p_{II} > p_I$$

и невозможности ударных волн разрежения

$$S_{II} < S_I \quad \text{при} \quad p_{II} < p_I$$

тождественно связан с соотношением между скоростями звука до и после прохождения волны и скоростью волны D относительно соответствующих состояний ($c_I < D_I$, $c_{II} > D_{II}$ при $p_{II} > p_I$ и $c_I > D_I$, $c_{II} < D_{II}$ при $p_{II} < p_I$), которое можно рассматривать как механическое условие возможности ударных волн сжатия и невозможности ударных волн разрежения.

Наше замечание заключается в том, что в природе, несомненно, существуют вещества, у которых в определенных условиях давления и температуры имеет место $(\partial^2 p / \partial v^2)_S < 0$.

В этом случае из общей теории следует, что в таком состоянии будут распространяться ударные (резкие) волны разрежения, а волны сжатия будут

* Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1946, т. 16, вып. 4, с. 363—364.

нерезкими, размытыми, с шириной, пропорциональной пути, пройденному волной.

Для доказательства заметим, что в критической точке изотерма имеет перегиб, т. е. величина $(\partial^2 p / \partial v^2)_T = 0$ при

$$p = p_{кр}; \quad v = v_{кр}; \quad T = T_{кр}.$$

Легко убедиться, что на изотерме, отвечающей критической температуре $T = T_{кр}$, имеется конечный участок $(\partial^2 p / \partial v^2)_T < 0$, ограниченный с одной стороны критической точкой, а с другой стороны некоторой точкой при более низком давлении и большем удельном объеме. Участок этот, так же как и вся изотерма при $T = T_{кр}$, целиком лежит вне области конденсации. Такие же участки имеются и на других изотермах, близких к критической при $T < T_{кр}$ и $T > T_{кр}$; в совокупности они образуют в p, v -плоскости область, в которой $(\partial^2 p / \partial v^2)_T < 0$. Часть этой области заведомо лежит вне области конденсации, так как вся изотерма $T = T_{кр}$ лежит вне конденсации. В этой области, в которой $(\partial^2 p / \partial v^2)_T < 0$, отрицательна также и величина $(\partial^2 v / \partial p^2)_T$, так как

$$(\partial^2 v / \partial p^2)_T = -(\partial v / \partial p)_T^3 (\partial^2 p / \partial v^2)_T.$$

В устойчивых фазах $(\partial v / \partial p)_T < 0$ и знаки $(\partial^2 p / \partial v^2)_T$ и $(\partial^2 v / \partial p^2)_T$ совпадают.

Для рассматриваемого вопроса важна не изотермическая, а изэнтропическая производная $(\partial^2 v / \partial p^2)_S$.

Однако чем больше внутренняя молекулярная теплоемкость, тем ближе адиабата к изотерме. Поэтому можно утверждать, что при достаточной теплоемкости вне области конденсации, наверное, существует интересующая нас область $(\partial^2 v / \partial p^2)_S < 0$. Приведенные выше аргументы были совершенно общими, вместе с тем они не дают возможности определить без опытов необходимую величину теплоемкости.

В весьма грубых предположениях постоянной теплоемкости c_v и строгой правильности уравнения Ван-дер-Ваальса были проделаны численные расчеты, из которых следует, что минимальное значение теплоемкости, при котором появляется интересующая нас область, равно $c_v = 20$ кал/моль·град. На рисунке нанесены в p, v -плоскости область конденсации (косая штриховка), область $(\partial^2 v / \partial p^2)_T < 0$ (вертикальная штриховка) и для $c_v = 40$ кал/град·моль область $(\partial^2 v / \partial p^2)_S < 0$ (горизонтальная штриховка).

В расчетах принимал участие Ф. Е. Юдин.

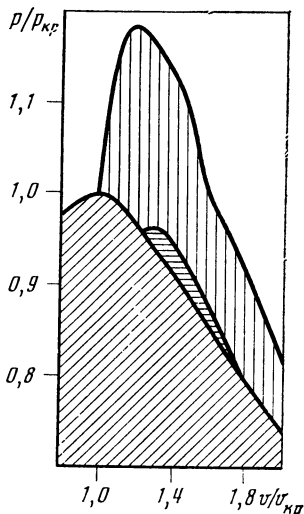
Подробно вопрос рассматривается в монографии «Теория ударных волн и введение в газодинамику» [3].

Институт химической физики
Академии наук СССР. Москва

Поступила в редакцию
5 сентября 1945 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zemplen G.— С. г. Bull. chim. Soc., 1905, t. 141, p. 712; 1906, t. 142, p. 142.
2. Jouguet E.— С. г. Bull. chim. Soc., 1904, t. 138, p. 1685; 1904, t. 138, p. 786.
3. Зельдович Я. Б. Теория ударных волн и введение в газодинамику. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1946. 186 с.



КОММЕНТАРИЙ

В работе показано, что, вопреки существовавшему ранее общему убеждению, при некоторых специальных, но вполне экспериментально осуществимых условиях, возможно существование ударных волн разрежения. В частности, такая ситуация заведомо должна осуществляться в газах с достаточно большой теплоемкостью c_p вблизи критической точки перехода жидкость—пар. В последние годы сделанное ЯБ предсказание было убедительно подтверждено экспериментально¹. Позже ЯБ рассмотрел особенности состояния вблизи критической точки, которое может быть осуществлено при быстром «ударном» расширении².

¹ Кутателадзе С. С., Борисов Ал. А., Борисов А. А., Накоряков В. Е.— Докл. АН СССР, 1978, т. 252, с. 595—598.

² Зельдович Я. Б.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1981, т. 80, с. 2111—2112.

15

О РАСПРОСТРАНЕНИИ УДАРНЫХ ВОЛН В ГАЗЕ
С ОБРАТИМЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ*

Акустика газа, в котором имеют место обратимые химические реакции, равновесие которых смещается при изменении температуры и плотности в акустической волне, было рассмотрено Альбертом Эйнштейном [1]. Его результаты были впоследствии применены к исследованию весьма быстрых процессов, стоящих на грани между физикой и химией,— перехода молекул из одного вибрационного состояния в другое [2].

Распространение ударных волн, сопровождающееся протеканием необратимой химической реакции с выделением значительных количеств тепла, составляет предмет теории детонации [3—6].

Ниже рассматривается вопрос о распространении ударных волн в газе с обратимой химической реакцией или с замедленным переходом молекул из одного вибрационного состояния в другое.

В противоположность способной к детонации взрывчатой смеси рассматриваемый газ находится в состоянии полного термодинамического равновесия. Распространение волны происходит лишь под действием усилия, приложенного извне, например движения поршня в трубке, заполненной газом.

В первый момент после начала движения химическая реакция не успевает произойти, и распространение волны происходит совершенно так же, как и в обычном газе. Однако состояние, достигнутое при таком сжатии, заведомо не является равновесным. Происшедшее в волне изменение давления и температуры вызывает изменение положения химического равновесия, и после сжатия идет реакция, приближающая систему к новому состоянию равновесия. Реакция эта, в свою очередь, вызывает изменение давления и плотности. В одномерном случае плоской волны или волны в трубке, в обычном газе при движении поршня с постоянной скоростью, мгновенно приобретенной поршнем в начальный момент движения, амплитуда волны и

* Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1946, т. 16, вып. 4, с. 365—368.

состояние газа после прохождения волны остаются без изменения в течение всего времени движения поршня; из сказанного видно, что для газа с обратимой реакцией это не так.

Не рассматривая промежуточных режимов, найдем те предельные законы, которым удовлетворяют волна и состояние газа, сжатого волной при движении поршня, длительном по сравнению с временем химической реакции. Очевидно, что газ, сжатый волной, придет в новое состояние химического равновесия.

Для определения конечного состояния газа после сжатия волной необходимо составить три уравнения — количества движения, сохранения вещества и энергии — и добавить к ним уравнение химического равновесия.

В совокупности эти уравнения определяют в p, v -плоскости кривую возможных конечных состояний после сжатия — «равновесную адиабату Гюгонио» (рис. 1). Вблизи точки A , описывающей начальное состояние, эта кривая совпадает с изоэнтропической линией, т. е. с кривой изменения состояния при весьма медленном адиабатическом сжатии (на рисунке не показана). Равновесная адиабата Гюгонио ($РАГ$) дает соотношения между всеми параметрами волны: данному удельному объему v_1 отвечает определенное давление p_1 на $РАГ$, скорость распространения волны равна

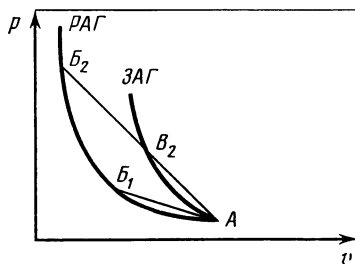


Рис. 1

$$D = V_0 \sqrt{(p_1 - p_0)/(v_0 - v_1)}, \quad (1)$$

скорость движения сжатого вещества и, следовательно, необходимая для создания волны скорость поршня равна

$$U = \sqrt{(p_1 - p_0)(v_0 - v_1)}. \quad (2)$$

Эйнштейн показал, что при наличии обратимой реакции имеет место дисперсия звука: при малой частоте за время колебания успевает сместиться равновесие, эффективная теплоемкость максимальна, скорость звука c_0 минимальна. При большой частоте колебания происходят столь быстро, что равновесие совершенно не успевает сместиться («заморожено»); соответствующая адиабата Гюгонио ($ЗАГ$) также показана на рисунке. При этом эффективная теплоемкость минимальна, скорость звука c_∞ максимальна: $c_\infty > c_0$. Из рассмотрения конечного состояния и теории ударных волн следует, что $D \geq c_0$.

Знак равенства имеет место в пределе при весьма малой амплитуде ударной волны, при увеличении амплитуды D неограниченно растет. Структура фронта волны существенно зависит от соотношения между скоростью волны D и скоростью звука при замороженном равновесии c_∞ .

Для определения структуры фронта заметим, что из уравнений количества движения и сохранения вещества следует, что все промежуточные состояния между начальным состоянием A и конечным состоянием B_1 (при малой амплитуде) или B_2 (при большой амплитуде) расположены в плоскости p, v на соответствующей прямой AB_1 или AB_2 (ср. теорию детонации).

Уравнение прямой

$$p = p_0 + D^2 (v_0 - v)/v_0^2. \quad (3)$$

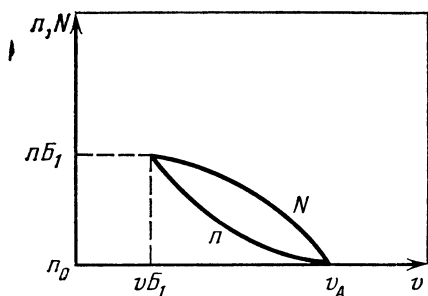


Рис. 2

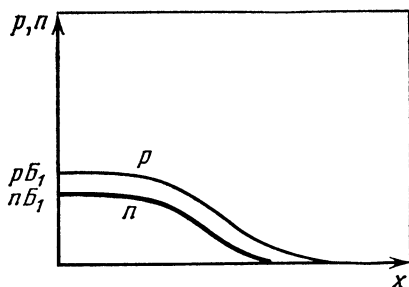


Рис. 3

Благодаря этому задача вычисления структуры фронта волны становится элементарной. Медленным процессом является химическая реакция. Вдоль прямой AB_1 или AB_2 (в зависимости от амплитуды рассматриваемой волны) вычисляем в каждой точке фактическое состояние реакции, которое характеризуем величиной n — концентрацией какого-либо продукта химической реакции. Величину n находим из уравнения энергии для рассматриваемой точки

$$E(p, v, n) = E_0 + (v_0 - v)(p + p_0)/2, \quad (4)$$

v задаем по произволу, p находим по прямой AB_1 или AB_2 , индексом «ноль» отмечены величины, относящиеся к начальному состоянию. Выше входящие в уравнение энергии скорости D и U выражены через p_1, v_1, p_0, v_0 .

Далее, также для каждой точки прямой, находим величину N — равновесную концентрацию рассматриваемого продукта химической реакции, соответствующую давлению и температуре, которая определяется произведением $p v$ в рассматриваемой точке:

$$N = N(p, v). \quad (5)$$

Уравнение кинетики реакции характеризуется приближением концентрации к равновесию и в первом приближении может быть написано так:

$$dn/dt = (N - n)/\tau, \quad (6)$$

где τ — время установления равновесия.

В стационарно распространяющейся волне

$$dn/dt = (D - U) dn/dx.$$

С помощью (3)—(5) выразим n, N и U через v , после чего распределения v , концентрации n и других величин в пространстве получаются интегрированием в квадратурах одного обыкновенного дифференциального уравнения.

В случае малой амплитуды (конечное состояние $B_1, D < c_\infty$) кривые N и n располагаются так, как показано на рис. 2, и решение уравнения дает размытый фронт волны (рис. 3), ширина которого пропорциональна произведению $D\tau$ и обратно пропорциональна амплитуде волны¹.

¹ Полное изменение n от n_0 до nB_1 пропорционально амплитуде, а максимальная разность $N - n$ пропорциональна квадрату амплитуды, откуда видно, что время реакции обратно пропорционально амплитуде.

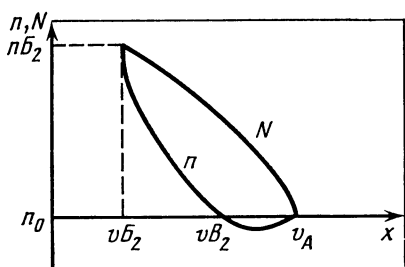


Рис. 4

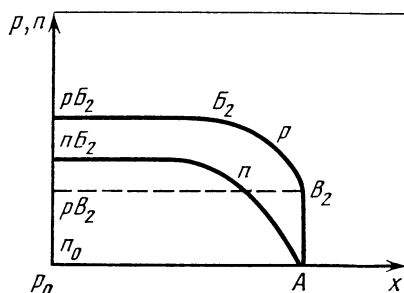


Рис. 5

На рис. 3 изображен ход давления и ход концентрации n в волне. Качественно размытую структуру в этом случае можно объяснить тем, что высокочастотные волны, которые были бы нужны для создания крутого фронта, распространяются со скоростью, большей чем D , и, уходя вперед от волны, затухают (поглощаются). Как показал Эйнштейн, волны с периодом колебания, меньшим τ , убывают по амплитуде в e раз на расстоянии порядка st .

В случае большой амплитуды волны (конечное состояние B_2 , см. рис. 1, $D > c_\infty$) кривые N и n располагаются, как показано на рис. 4. При этом очевидно, что непрерывное решение типа рис. 3 невозможно, так как по-прежнему $N > n$, и химическая реакция не может вызвать уменьшения n вблизи v_0 . В этом случае структуре фронта имеет вид, показанный на рис. 5: невозмущенный газ A резко сжимается ударной волной AB_2 , вслед за чем уже происходит плавное изменение состояния до конечного B_2 .

Скорость распространения D мы находим, зная полную амплитуду по кривой $PA\Gamma$, определяя точку B_2 . Параметры идущей во фронте резкой волны AB_2 находим с помощью кривой $ZA\Gamma$ по заданной скорости D из условия, что в волне AB_2 концентрация n не изменяется. Поэтому волна AB_2 , как в обычной теории ударных волн, имеет весьма резкий фронт: ширина при большой амплитуде волны порядка длины свободного пробега молекулы. Последующее сжатие от B_2 до B_2 происходит за время реакции τ и занимает ширину порядка $D\tau$. Очевидно, что все сказанное непосредственно может быть перенесено на случай медленного перехода молекул из одного состояния в другое, т. е. на случай замедленного возбуждения части теплоемкости газа.

Расширение фронта ударной волны в этом случае можно предвидеть также с точки зрения Леонтовича и Мандельштама [7], которые указывают, что замедленному возбуждению отвечает аномально большой второй коэффициент вязкости газа. Однако такая трактовка является приближенной; будучи качественно пригодной для волн малой амплитуды (типа рис. 3), концепция коэффициента вязкости непригодна для описания более сложной структуры волн большой амплитуды (типа рис. 5).

Прямое наблюдение структуры фронта ударной волны, например, полутеневым методом Теплера, является, по нашему мнению, весьма удобным способом обнаружения и исследования ~~явлений~~ замедленной передачи энергии в газах. По расчету при значении времени возбуждения $\tau = 10^{-5}$ с, согласно Кнезеру [2], при амплитуде волны $\Delta p = 0,07 p_0$; $D = 1,03$; $c_0 = 0,99 c_\infty$ ширина волны в углекислоте (обнаруживающей замедленное воз-

буждение теплоемкости) должна быть в 180 раз больше, чем в воздухе, достигая 1,45 мм при атмосферном давлении и 10 мм при $p_0 = 100$ мм ртутного столба. Впервые вопрос рассмотрен в монографии автора «Основы газодинамики и теория ударных волн», находящейся в печати в Издательстве Академии наук СССР *.]

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
5 сентября 1945 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Einstein A.*— S.-Ber. Berlin Akad. Wiss., 1920, Bd. 380.
2. *Kneser H.*— Ann. Phys., 1931, vol. 11, p. 761.
3. *Jouguet E.* Mécanique des explosifs. P.: Dion, 1917.
4. *Зельдович Я. Б.*— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1940, т. 10, с. 542.
5. *Зельдович Я. Б.* Теория горения и детонации газов. М.: Изд-во АН СССР, 1944. 71 с.
6. *Rankine W. J. M.*— Phyl. Transact., 1870, vol. 160, p. 277.
7. *Леонтович М. А., Мандельштам Л. И.*— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1937, т. 7, с. 438.

* *Зельдович Я. Б.* Теория ударных волн и введение в газодинамику. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1946. 186 с.— Прим. ред.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ДЕТОНАЦИИ

- I. ВОСПЛАМЕНЕНИЕ
И ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ
- II. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ
- III. ГОРЕНИЕ ПОРОХА.
ОКИСЛЕНИЕ АЗОТА
- IV. ДЕТОНАЦИЯ

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Я. Б. ЗЕЛЬДОВИЧ

ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ
И
ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Москва *1944* *Ленинград*

ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВ*

ГЛАВА I. ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ ГАЗОВ

§ 1.1. ВВЕДЕНИЕ И ОБЗОР РЕЗУЛЬТАТОВ

На всех этапах развития науки исследование горения было самым тесным образом связано с общей и физической химией.

Первый период развития науки о горении был периодом установления основных химических фактов; к этому времени относятся опровержение теории флогистона и открытие кислорода, открытие и изучение свойств окиси углерода и уголекислоты, так называемая «пневматическая химия» — исследование различных газов и установление стехиометрических законов (1650—1820 гг.)

В дальнейшем ведется изучение энергетики горения, начиная от определения теплоты горения различных соединений и развиваемых при взрыве давлений и температур и кончая применением химической термодинамики к вопросам равновесий, диссоциации и полноты горения в пламенах (1820—1900 гг.).

В этот же период формируются основные теоретические представления. Общие для всех взрывчатых смесей свойства — способность к воспламенению при нагревании, способность к распространению пламени при местном зажигании — объясняются из общих особенностей взрывчатых смесей — наличия в них большого запаса химической энергии. Для качественного объяснения явлений горения достаточно знать, что при низкой температуре взрывчатые смеси инертны, теплота реакции не выделяется; быстрая химическая реакция начинается лишь при повышенной температуре.

В этот период происходит подробное исследование явлений горения во многих системах, главным образом в смесях горючих газов (водорода, окиси углерода, метана) с воздухом и кислородом.

В начале XX в. делаются попытки измерить скорость химической реакции в этих системах. Но здесь не удается прийти к ясным результатам.

Кинетика реакций горения оказывается весьма сложной; она не удовлетворяет классическому закону действующих масс и его кинетической формулировке. Не соответствуют действительности и формальные представления Дюгема о существовании областей ложных равновесий, особого «химического трения», игнорирующие молекулярный механизм химических реакций.

Вместе с тем и сами явления горения оказываются сложнее; надолго исследование горения отрывается от химической кинетики и ставит перед собой свои специфические задачи. Сюда относятся прежде всего исследование влияния аппаратурных условий на воспламенение, распространение пламени и пределы, т. е. влияние диаметра и длины труб, формы сосудов, направления распространения и т. п.

В последние 20 лет большие успехи делает химическая кинетика и особенно теория цепных реакций. Создается теория воспламенения нагретых

* Зельдович Я. Б. Теория горения и детонации газов/Под ред. Н. Н. Семенова. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1944. 71 с.

взрывчатых смесей. Однако попытки прямого истолкования явлений распространения пламени как диффузии активных центров или объяснения пределов распространения условиями обрыва цепей не приводят к положительным результатам.

Какие задачи стоят перед теорией горения? Теория горения должна быть превращена в главу физической химии. Нужно дать ответ на основные вопросы: будет ли смесь данного состава горючей, какова будет скорость горения взрывчатой смеси, каких особенностей и форм пламени мы должны ожидать? Нас не удовлетворит ответ, основанный на аналогии с другими изученными случаями горения. Явления должны быть сведены к их первопричинам; такими первопричинами для горения являются химическая реакция, теплопередача, перенос вещества диффузией, движение газа. Прямое вычисление скорости пламени по данным об элементарных актах химической реакции и тепловым константам впервые было осуществлено для реакции водорода с бромом в 1942 г. Впервые вопрос о возможности горения (концентрационном пределе) был сведен к тепловым расчетам для смесей окиси углерода с воздухом. Объяснены физическими свойствами смесей своеобразные формы распространения вблизи пределов, возникающие при невозможности или неустойчивости нормального горения.

Найдены законы горения газов, движущихся ламинарным или турбулентным потоком. Сформулированы законы подобия распространения пламени в условиях, в которых различие в плотности вещества до и после горения вызывает конвективные движения газа и пламени¹.

Для подавляющего большинства реакций горения мы не имеем надежных количественных кинетических схем. Поэтому вместо предвычисления скорости пламени на первый план выдвигается задача использования горения как кинетического опыта; теория горения позволяет нам на основании данных о скорости горения и о пределах распространения определить кинетику химических реакций, длящихся не более тысячной секунды при 2000—3000 К. Таким образом, наша цель — не только превратить науку о горении в область физической химии, но и обогатить новыми методами, новыми данными химическую кинетику.

В технике в подавляющем большинстве случаев топливо и воздух поступают в топку раздельно. В этих условиях скорость химической реакции и скорость выделения тепла определяются главным образом процессом перемешивания топлива и воздуха и в малой степени зависят от кинетики химической реакции.

В настоящем труде мы рассматриваем только горение и детонацию газообразных взрывчатых смесей. Практическое значение этих вопросов связано с техникой безопасности при обращении с взрывчатыми смесями и горением бензино-воздушных смесей в двигателях; в последнем случае, впрочем, имеется ряд специфических особенностей, которые мы здесь не рассматриваем.

Благодаря тому что перемешивание горючего и кислорода произведено заранее, скорость реакции в газообразной смеси определяется в основном тепловыми факторами и кинетикой химической реакции. Именно выяснение роли и законов химической реакции в пламени и во взрыве составляет нашу задачу.

¹ Последняя группа работ (горение в потоке, влияние конвекции) тесно связана с тепло-техникой и в настоящем физико-химическом труде не излагается.

§ 1. 2. УСЛОВИЯ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ПЛАМЕНИ

Распространяющееся по взрывчатой смеси пламя представляет собой тонкую зону, отделяющую холодную, нереагировавшую смесь в ее исходном состоянии от продуктов реакции, в которых вся химическая энергия перешла в тепловую. Непосредственно нам задано состояние исходной смеси: состояние продуктов по окончании химических реакций, ограниченных подвижными равновесиями, может быть вычислено без принципиальных затруднений, хотя практически в случае значительной диссоциации расчет может быть трудоемким.

Как совершается в пламени переход от одного состояния к другому? Какова ширина переходной зоны, время пребывания в ней реагирующего вещества? Величины эти зависят от физических констант вещества, с которыми мы имеем дело, и от скорости распространения пламени относительно газа.

Начнем с определения порядка величины ширины зоны прогрева.

Уже давно Генрихом Герцем была решена задача о тепловой волне перед нагретой поверхностью, движущейся с постоянной скоростью. Решение это, впервые примененное к пламени Михельсоном, имеет вид

$$T = T_0 + N \exp(-ux/\kappa), \quad (I.2.1)$$

где T_0 — температура невозмущенного тепловой волной вещества; u — скорость поверхности (скорость пламени в данном случае); x — координата, перпендикулярная фронту пламени; κ — коэффициент температуропроводности, т. е. отношение теплопроводности η к объемной теплоемкости ρc_p

$$\kappa = \eta / \rho c_p; \quad (I.2.2)$$

N — константа, определяемая из граничных условий.

Само решение вида (I.2.1) применимо лишь к той области «пламени», в которой химическая реакция не идет и нет выделения тепла (рис. 1).

В качестве масштаба ширины зоны l можно принять то расстояние, на котором в $e \approx 2,7$ раза растет разогрев:

$$l = \kappa / u = \eta / \rho c_p u. \quad (I.2.3)$$

Вычислим эту величину для наиболее медленно горящих смесей с $u = 5$ см/с (6% метана—94% воздуха) и наиболее быстро горящих смесей с $u = 1000$ см/с (гремучая смесь $2H_2 + O_2$); подставляя константы для температуры около 500°C , где u и скорость больше, найдем

$$l = 0,06 \text{ см (CH}_4\text{)}; \quad l = 0,0003 \text{ см (2H}_2 + O_2\text{)}.$$

В обоих случаях ширина зоны во много раз больше длины свободного пробега. Так и должно быть, поскольку скорость мала по сравнению со скоростью звука; для доказательства достаточно подставить выражение кинетической теории

$$\kappa = \lambda c / 3, \quad (I.2.4)$$

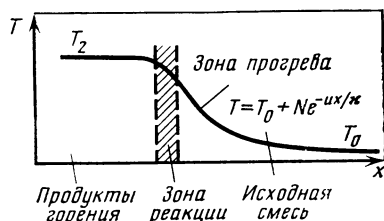


Рис. 1

где c — скорость молекул порядка скорости звука; λ — длина свободного пробега. Тем самым доказывается также существенная для дальнейшего применимость дифференциальных уравнений молекулярного переноса к пламени.

Порядок величины времени пребывания вещества в пламени $\tau_{пл}$ мы получим делением ширины зоны, найденной выше, на скорость пламени:

$$\tau_{пл} = 4 \cdot 10^{-3} c(\text{CH}_4); \quad \tau_{пл} = 10^{-7} c(2\text{H}_2 + \text{O}_2).$$

Это время также всегда во много раз превышает время свободного пробега молекул в газе в соответствии с тем, что всякая реакция, вследствие ли значительной теплоты активации или вследствие сложного механизма, требует большого среднего числа столкновений на одно эффективное, ведущее к реакции, столкновение.

Сопоставление уравнений теплопроводности и диффузии показывает, что температура и состав меняются одновременно в результате химической реакции. Но они меняются одновременно также и в той зоне, где химической реакции нет; температура меняется за счет теплопроводности, а состав за счет диффузии. В том случае, если физические свойства (молекулярный вес) реагирующих веществ и продуктов реакции близки между собой, кинетическая теория газов предсказывает, что коэффициент диффузии будет близок по величине к коэффициенту температуропроводности и связь между температурой и составом окажется особенно простой: в пламени эта связь окажется такой же, как если бы реакция шла адиабатически, без обмена теплом и без обмена веществом с соседними слоями.

В частности, очевидно, что при такой связи везде сохраняется полная энергия единицы массы вещества.

В зоне пламени увеличение энергии за счет прогрева смеси компенсировано потерей химической энергии с исходными веществами, носителями химической энергии, уведенными диффузией.

В виде гипотезы постоянства суммы тепловой и химической энергии это утверждение было высказано в 1934 г. Льюисом и Эльбе. Они, однако, связывали его с диффузией активных центров для цепной реакции. тогда как в действительности изменение суммы тепловой и химической энергии зависит не от механизма реакции, а от соотношения между теплопроводностью и диффузией основных принимающих участие в реакции компонентов.

Поэтому только теперь, зная смысл закона постоянства суммы энергии, мы знаем условия, в которых он выполняется, а также и отступления от него. Так, в бедной смеси водорода с воздухом коэффициент диффузии водорода (который естественно считать носителем химической энергии) превышает коэффициент температуропроводности смеси: диффузия уводит водород из тех слоев, которые еще не подверглись нагреванию; энергии начального и конечного состояния равны между собой по закону сохранения энергии (в этих состояниях тепловой и диффузионный потоки отсутствуют); в промежуточных состояниях в случае водородо-воздушной смеси полная энергия имеет минимум.

Напротив, в смеси высокомолекулярного углеводорода, например бензола, с воздухом температуропроводность больше коэффициента диффузии паров бензола, и нагревание смеси происходит интенсивнее, чем отвод бензола диффузией в зону пламени: энергия максимальна в зоне горения. Графически соотношение между концентрацией, температурой и энергией в

трех типичных случаях представлено на рис. 2, а — в (где 1 — энергия; 2 — температура; 3 — концентрация горючего).

Мы разбирали выше связь изменений температуры и состава между собой. По какому закону меняется каждая из этих величин в отдельности? В старой литературе широко дискутировался вопрос о распределении температуры в пламени. Михельсон рассматривал химическую реакцию, которая ниже определенной температуры T_B (температуры воспламенения) не идет вовсе, а начиная с этой температуры идет чрезвычайно быстро. Он полагал, что в случае такой реакции имеет место показанное на рис. 3 распределение температуры: смесь нагревается от T_0 до T_B , затем быстро реагирует и развивает при этом температуру, отвечающую горению нагретой до T_B смеси, т. е. температуру, более высокую, чем конечная температура горения T_r . С Михельсоном полемизирует Габер: подогрев от T_0 до T_B совершается за счет тепла реакции, поэтому при реакции нагретой смеси часть тепла в свою очередь тратится на нагрев следующего слоя смеси до T_B ; расход тепла на прогрев впереди лежащих слоев компенсирует выигрыш от горения предварительно нагретой смеси. По мнению Габера, превышение температуры горения не имеет места и распределение имеет вид рис. 4.

Габер прав в отношении максимальной температуры, и рис. 4 ближе к истине, чем рис. 3. Поправка, в которой нуждается распределение рис. 4, связана с тем, что быстрое выделение тепла приводит не к быстрому изменению теплового потока, т. е. не к большому значению градиента температуры, а к большому значению второй производной температуры. Примерное распределение показано на рис. 5. Место протекания быстрой реакции характеризуется изломом температурной кривой².

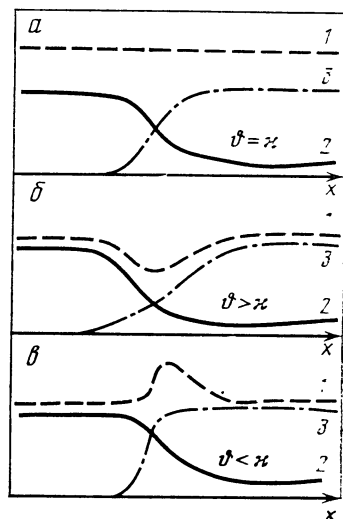


Рис. 2

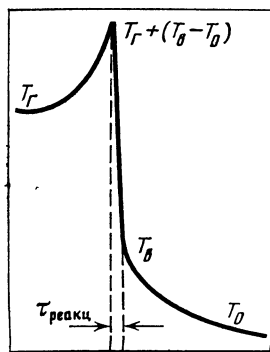


Рис. 3

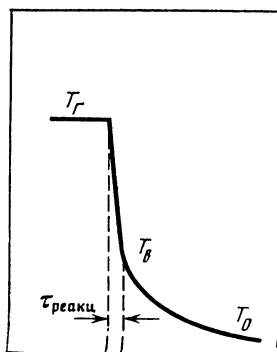


Рис. 4

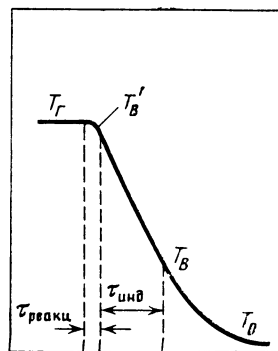


Рис. 5

² Ни Габер, ни Михельсон не учитывают того, что представление о «мгновенной» реакции, следующей сразу после достижения температуры воспламенения, при $T_B < T_r$ не-

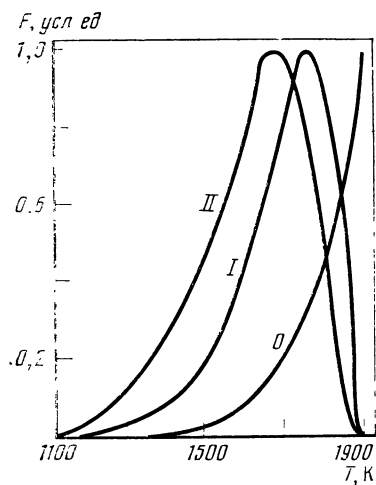


Рис. 6

в слой диффундируют активные центры. В пламени осуществляется весь интервал температур — от начальной температуры до температуры горения, причем одновременно с температурой изменяется и концентрация реагирующих веществ. Чрезвычайно существенно для нас проследить, как меняется при этом скорость химической реакции.

На рис. 6 представлена зависимость скорости реакции от температуры для типичного случая $T_0 = 300$ К, $T_r = 1900$ К, теплота активации $A = 50\,000$ кал/моль. Три кривые отвечают трем различным предположениям о зависимости скорости реакции от концентрации: независимость (0), прямая пропорциональность — мономолекулярная реакция (I) и пропорциональность квадрату концентрации — бимолекулярная реакция (II). Как видно из чертежа, во всех случаях скорость реакции велика при температуре, близкой к температуре горения. Это обстоятельство ляжет в основу теории скорости пламени.

В понимании основного для теории горения факта, что реакция всегда идет в основном при температуре, близкой к температуре горения, есть определенная трудность.

Рассматривая смесь, развивающую при горении 2000 К, мы утверждаем при определенном A , что заметная реакция идет в интервале 1700 — 2000 К. Путем, например, повышения начальной температуры мы добьемся повышения температуры горения до 3000 К и будем утверждать, что реакция теперь идет в интервале температуры 2300 — 3000 К, пренебрегая реакцией при температуре ниже 2300 К. На каком основании в смеси, развивающей 3000 К,

Таким образом, в пламени химическая реакция идет в смеси, которая уже подверглась нагреванию теплопроводностью и за счет диффузии из соседних слоев изменила свой состав — оказалась разбавленной продуктами горения.

Отличительной особенностью кинетики реакции в пламени является освобождение реакции от всех задерживающих стадий: в то время как при самовоспламенении стадия накопления в системе тепла и стадия накопления активных центров задерживают развитие процесса, в пламени нет места медленному накоплению тепла: в интервале температуры, в котором нагревание смеси за счет теплоты реакции шло бы медленно, в действительности тепловой поток из соседних слоев вызывает быстрый подъем температуры: так же, как тепло, из слоя

совместимо с конечной скоростью распространения пламени. На рис. 5 дано распределение температуры для быстрой химической реакции, полностью протекающей за весьма малое время $\tau_{\text{реакц}}$; для того чтобы совместить малое время реакции с конечной скоростью пламени, приходится предположить, что быстрая химическая реакция начинается лишь по истечении определенного периода индукции $\tau_{\text{инд}}$ после достижения температуры воспламенения T_v , либо что температура воспламенения T'_v весьма близка к температуре горения (см. рис. 5).

мы пренебрегаем химической реакцией при 1700—2000 К, которую раньше (для смеси, развивающей 2000 К) мы считали быстрой?

Более высокая температура горения, не уменьшая скорости реакции при 1700—2000 К, создает возможность еще более быстрой реакции при более высокой температуре. Благодаря этому значительно увеличивается скорость распространения пламени и время, в течение которого температура изменяется в интервале 1700—2000 К, резко сокращается; в медленно горящей смеси (при низкой температуре горения) время это было достаточно для превращения 100% смеси; в быстро горящей смеси время пребывания смеси при 1700—2000 К настолько сократилось, что реагирует лишь малая часть смеси: скорость пламени отвечает реакции с большей скоростью при более высокой температуре 2300—3000 К.

§ 1. 3. ТЕОРИЯ СКОРОСТИ ПЛАМЕНИ

Скорость движения пламени относительно газа представляет собой основную характеристику процесса горения, и вычисление скорости или выяснение связи скорости пламени со скоростью химической реакции и тепловыми свойствами смеси представляет важнейшую задачу теории.

Общее уравнение теплопроводности в системе координат, связанной с пламенем, может быть записано следующим образом:

$$-\rho u c_p dT/dx = d(\eta dT/dx)/dx + F, \quad (I.3.1)$$

где T — температура; η — коэффициент теплопроводности; F — объемная скорость тепловыделения. Связав концентрацию реагирующего вещества с температурой, мы сумеем представить скорость реакции и скорость тепловыделения как функцию одной температуры. При этом мы получим уравнение второго порядка, нелинейное в силу нелинейной зависимости $F(T)$: скорость горения u входит в уравнение как параметр, причем только при одном значении этого параметра возможно удовлетворить обоим граничным условиям при $x = \pm \infty$.

Имеющиеся в литературе попытки решения основаны на линеаризации уравнения; подбирали такое выражение скорости реакции, при котором уравнение становилось линейным и допускало простое решение. При этом приходилось отказываться от аррениусовской зависимости скорости реакции от температуры.

Мы пошли по другому пути и использовали для решения именно типичное для химической реакции свойство закона Аррениуса.

Как видно из рис. 6, быстрая химическая реакция идет в узком интервале температуры, примыкающем к температуре горения; обозначим ширину этого интервала θ . Таким образом, интересующий нас интервал простирается от T_r до $T_r - \theta$. Тепло, выделяющееся при химической реакции, частично расходуется на нагрев самой реагирующей смеси, частично на подогрев нереагирующей смеси от начальной температуры до температуры, при которой реакция начинается, т. е. от T_0 до $T_r - \theta$.

Два члена дифференциального уравнения соответствуют именно этим двум статьям расхода тепла: член $-\rho u c_p dT/dx$ представляет расход тепла на нагрев реагирующей смеси, член $d(\eta dT/dx)/dx$ — расход тепла, отводимого теплопроводностью. Благодаря тому что интервал температуры, в котором идет реакция, узок

$$\theta < (T_r - T_0), \quad (I.3.2)$$

мы вправе пренебречь расходом тепла на нагрев реагирующей смеси в зоне реакции и опустим соответствующий член в уравнении (I.3.1):

$$d(\eta dT/dx)/dx + F = 0; \quad T_r > T > T_r - \theta. \quad (I.3.3)$$

Решение этого уравнения (теплопроводность η можно считать практически постоянной в зоне реакции) дает выражение для потока тепла

$$\eta (dT/dx) = (2\eta \int F dT)^{1/2}. \quad (I.3.4)$$

Если расходом тепла на нагрев самой реагирующей смеси мы пренебрегаем, то все тепло реакции отводится теплопроводностью, и поток тепла мы должны приравнять общему количеству тепла, выделяющемуся в пламени в единицу времени, т. е. произведению объемной теплотворной способности смеси ρQ и скорости пламени:

$$u\rho Q = (2\eta \int F dT)^{1/2}; \quad u = (2\eta \int F dT)^{1/2}/\rho Q. \quad (I.3.5)$$

Интеграл скорости выделения тепла по температуре берется по всей области, в которой скорость реакции отлична от нуля. Фактически, вследствие быстрого спадания скорости реакции при падении температуры, основное слабое дает сравнительно узкий интервал температуры, примыкающий к температуре горения. Подставляя тот или иной закон скорости реакции (моно- или бимолекулярный и т. п.), получим соответствующие, довольно громоздкие выражения для скорости пламени, которые мы здесь не приводим. Основная формула (I.3.5) позволяет выяснить влияние на скорость различных параметров смеси.

На первый взгляд удивительно, что теплотворная способность смеси Q входит в знаменатель в формулу для скорости: мы знаем, что с увеличением теплотворной способности скорость пламени растет. Дело в том, что при постоянной начальной температуре рост теплотворной способности смеси вызывает повышение температуры горения; увеличение интеграла скорости выделения тепла при повышении температуры горения перекрывает увеличение Q .

В неопубликованных опытах покойного П. Я. Садовникова (Институт химической физики) сравнивались скорости горения взрывчатых смесей окиси углерода с воздухом, разбавленных продуктами горения; при этом разбавленные смеси предварительно нагревались, так что температура горения³ их не отличалась от температуры горения неразбавленной смеси. Опыт с удовлетворительной точностью подтвердил требуемое теорией соотношение

$$u\rho Q = \text{const} \quad (I.3.6)$$

при $T_r = \text{const}$.

Влияние начальной температуры смеси на скорость горения зависит от изменения температуры горения и теплоты активации реакции, идущей в пламени: если скорость выделения тепла зависит от температуры по закону Аррениуса

$$F = f \exp(-A/RT), \quad (I.3.7)$$

³ Поскольку мы находимся вдали от предела, влиянием теплоотдачи в процессе горения можно пренебречь; мы отождествляем температуру горения T_r с так называемой теоретической температурой горения $T_{\text{т}}$, вычисленной по термохимическим данным в предположении адиабатического горения. Подробно об этом см. § I.4 и I.5.

то для скорости пламени получим выражение

$$u = (G/\rho Q) \exp\{-A/2RT_r\}. \quad (I.3.8)$$

Эта рациональная формула заменяет предлагавшиеся в разное время формулы, исходящие из представления о температуре воспламенения T_v и расходящиеся с опытом:

$$u \sim (T_r - T_v)/(T_v - T_0) \quad (\text{Малляр и Ле Шателье}), \quad (I.3.9a)$$

$$u \sim [(T_r - T_v)/(T_v - T_0)]^{1/2} \quad (\text{Жуге}), \quad (I.3.9b)$$

и эмпирические

$$u \sim T^2 \quad (\text{Пассауэр}), \quad (I.3.9в)$$

$$u = hgT^{3/4} \quad (\text{Тамман и Тиле}). \quad (I.3.9г)$$

Опыты Беляева над горением метилнитрата подтвердили формулу (I.3.8) в широком интервале температур, причем теплота активации, вычисленная в зависимости скорости горения от температуры, совпала с теплотой активации, найденной Апиным при изучении кинетики распада метилнитрата при более низкой температуре.

Таблица 1. Влияние продуктов горения на скорость пламени

Продукты, %	Смесь, %	Скорость, см/с	Продукты, %	Смесь, %	Скорость, см/с
I смесь (50% CO, 50% воздуха, 2% H ₂ O)			II смесь (30% CO, 70% воздуха, 2% H ₂ O)		
0	100	62	0	100	40,5
10	90	50	10	90	32
20	80	40	30	70	13
30	70	25			
40	60	17			

Для газовых смесей методически удобный прием изменения температуры горения с целью определения теплоты активации реализуется разбавлением смеси продуктами горения этой смеси. При этом достигается изменение температуры горения без изменения состава продуктов горения. В табл. 1 приведены данные, полученные Садовниковым. Графически эти данные представлены на рис. 7.

Найденные теплоты активации равны 25 000 кал/моль (I смесь) и 38 000 кал/моль (II смесь). Зависимость активации от состава указывает на то, что мы имеем дело со сложной химической реакцией. Характерно, что применение продуктов реакции никакого специфического (положительного или отрицательного) каталитического влияния на скорость пламени не оказывает, хотя в опытах по самовоспламенению такие эффекты наблюдаются: дело в том, что в пламени реакция идет в зоне, где во всех случаях

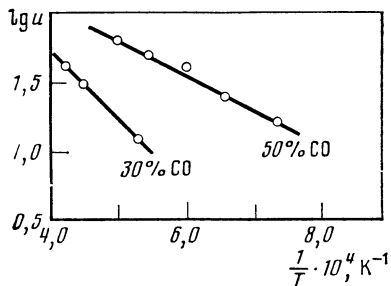


Рис. 7

(в том числе и при горении неразбавленной смеси) достигается высокая концентрация продуктов горения.

Знание теплоты активации позволяет определить температурный интервал, в котором идет химическая реакция и порядок величины объемной скорости выделения тепла в зоне наибольшей скорости реакции. Последняя величина представляет особенный интерес для теплотехники, так как мы определяем зависящий от скорости химической реакции верхний предел интенсификации аппаратов, сжигающих топливо. Барский и Зельдович определили величину для ряда смесей окиси углерода: теплонапряженность превышает 10^9 ккал/ч·м³. Для сравнения укажем, что в настоящее время в промышленных печах и котлах отнесенная ко всему объему топки теплонапряженность колеблется в пределах $2 \cdot 10^5$ — $5 \cdot 10^6$ ккал/ч·м³.

Наконец, наиболее интересна зависимость скорости пламени от состава смеси. В литературе встречаются простые формулы, авторы которых исходят из наивных представлений о химической кинетике реакций горения и не учитывают, что от состава зависит также температура горения: примером может служить формула Стивенса: $u \approx [\text{CO}]^2[\text{O}_2]$.

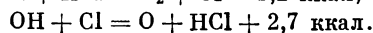
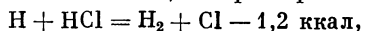
В действительности при исследовании зависимости скорости пламени от состава необходимо различать влияние компонентов, находящихся в недостатке и в избытке от стехиометрического количества.

Так, сравнивая скорость пламени в двух смесях — I: 50% CO, 10% O₂, 40% N₂ и II: 50% CO, 20% O₂, 30% N₂, — мы не сумеем определить влияние на скорость реакции концентрации кислорода, так как увеличение концентрации кислорода вызовет весьма сильное повышение температуры горения.

Влияние концентрации кислорода мы выявим, сравнивая смеси, в которых кислород не является недостающим компонентом, например I: 20% CO, 10% O₂, 70% N₂; II: 20% CO, 30% O₂, 50% N₂; III: 20% CO, 80% O₂; в такой серии составов температура горения постоянна, постоянно содержание окиси углерода в зоне реакции.

Проведенные Барским опыты показали, что скорость пламени, а значит и скорость реакции практически не зависят от концентрации кислорода: в этих опытах концентрация кислорода в зоне реакции менялась от 2% (I) до 72% (III), а скорость пламени менялась менее чем в 1,5 раза.

Аналогичные опыты со смесями одинаковой температуры горения, содержащими в избытке различные количества окиси углерода, показали, что скорость пламени пропорциональна $[\text{CO}]^{1/2}$, где $[\text{CO}]$ есть концентрация окиси углерода в зоне реакции. Отсюда следует, что химическая реакция в пламени имеет первый порядок по окиси углерода. Известна роль воды в горении окиси углерода. Обработка имеющихся данных показала, что скорость пламени пропорциональна $[\text{H}_2\text{O}]^{1/2}$, т. е. реакция имеет первый порядок по содержанию паров воды. Влияние на горение таких флегматизаторов, как CCl₄, можно было приписать связыванию водорода галогеном с образованием трудно диссоциирующей молекулы HCl. Однако последние опыты Кокочашвили в нашей лаборатории показали, что влияние галогенов более сложно: Кокочашвили показал, что добавка HCl также заметно снижает скорость пламени; в этом случае нельзя говорить о связывании водорода, роль HCl может заключаться лишь в переводе активных форм водорода в менее активные, например по реакции



С другой стороны, в смесях, в которых нет ни паров воды, ни водорода, HCl играет роль датчика водорода: без HCl смесь не горит, скорость горения при малом содержании растет с увеличением концентрации HCl. Теплота активации реакции горения таких смесей, определенная методом влияния продуктов на скорость пламени, оказывается увеличенной по сравнению со смесями, содержащими H_2O или H_2 , в соответствии с более трудной диссоциацией HCl.

Так, шаг за шагом измерение скорости пламени позволяет устанавливать кинетические закономерности химической реакции горения, а теория горения служит связующим звеном между измерением и кинетическим его истолкованием.

По сравнению с обычным кинетическим экспериментом исследование скорости пламени обладает недостатками: мы не можем одновременно независимо варьировать температуру и концентрацию всех реагирующих компонентов: своеобразные условия связывают между собой, например, температуру и концентрацию недостающего компонента. Однако эти недостатки искупаются огромным расширением области кинетических исследований: в пламени мы изучаем реакции, протекающие при 1500—3000 K и настолько быстрые, что время реакции находится в пределах 10^{-3} — 10^{-6} с. Такое расширение области кинетического эксперимента, несомненно, даст ряд новых закономерностей, особенно интересных в связи с тем, что при высокой температуре становится значительной равновесная концентрация активных центров реакции.

Отметим некоторые преобразования выражений для скорости распространения (3.5). Так как F экспоненциально, по закону Аррениуса, зависит от температуры, интеграл в (I.3.5) можно заменить — по порядку величины — произведением максимального значения F , которое мы обозначим $F_{\max}$, на эффективную ширину температурного интервала $\theta_{\text{эф}}$. Последняя в случае аррениусовской зависимости от температуры выражается формулой

$$\theta_{\text{эф}} = RT_{\tau}^2/A. \quad (\text{I.3.10})$$

Таким образом, получаем упрощенное уравнение

$$u\rho Q = T_{\tau} (2\eta F_{\max} R/A)^{1/2}. \quad (\text{I.3.11})$$

Пользуясь этой формулой, в совместной работе с Барским мы на основе измерений скорости пламени и теплоты активации, определенной методом разбавления продуктами реакции, нашли значение $F_{\max}$ для нескольких смесей окиси углерода (табл. 2).

Таблица 2

Состав смеси	u , м/с	T_{τ} , K	θ , град	η , ккал/ г·м·град	A , ккал/моль	$F_{\max}$, 10^9 ккал/г·м ³
$2CO + O_2$, 2% H_2O	0,74	3000	240	0,089	75	140
(29% CO , 71% воздуха, 2% H_2O)	0,26	2370	250	0,079	46	15
(50% CO , 50% воздуха, 2% H_2O)	0,27	2030	420	0,072	20	5

В расчете T_r и $F_{\max}$ стехиометрических смесей учтена диссоциация. Значения u , ρ , Q отнесены к исходной смеси; произведение $u\rho$ и величина Q не зависят от того, отнесены ли они к исходной смеси при комнатной температуре или к горячим и расширяющимся продуктам реакции. Величины η и $F_{\max}$ даны в технических единицах; они относятся к состоянию смеси в зоне реакции, т. е. к температуре, близкой к T_r . Для того чтобы представить себе найденную величину $F_{\max}$, отметим, что в современных котлах, сжигающих пылевидный уголь, в топке среднее значение теплонапряженности $F = 300\,000$ ккал/ч·м³, в наиболее форсированных котлах на жидком топливе достигается $F = (10 \div 20) \cdot 10^6$ ккал/ч·м³. Сопоставление этих значений показывает огромную интенсивность химических реакций в пламени; существующие устройства для сжигания топлива далеко отстают от этой интенсивности, в них лишь ничтожная часть топочного объема занята в действительности реагирующим газом. Химическая кинетика реакций горения дает теплотехникам практически неограниченную возможность интенсификации, которая в действительности лимитируется в основном другими факторами.

От техники горения перейдем к молекулярному механизму распространения пламени. Мы дадим молекулярно-кинетическое выражение для скорости выделения тепла (теплонапряженности), подсчитывая частоту столкновений молекул горючего с другими молекулами ν (пропорциональную молекулярной скорости и обратно пропорциональную длине свободного пробега) и учитывая, что лишь малая ($1/\nu$) часть всех столкновений является эффективной. Величина $1/\nu$ — вероятность реакции, отнесенная к одному столкновению, — зависит от теплоты активации элементарного акта реакции, а также от того, какую долю всех молекул составляют те радикалы или атомы, посредством которых идет реакция. Молекулярно-кинетическое выражение для коэффициента теплопроводности следует из формул (I.2.4) и (I.2.3).

После простых преобразований получим результат в следующем виде:

$$u = c\nu_{\min}^{-1/2}, \quad (I.3.12)$$

$$l = \lambda\nu_{\min}^{1/2}/3\varphi. \quad (I.3.13)$$

Напомним, что c есть скорость молекул. Индекс при ν означает, что число столкновений, необходимое для реакции, мы вычисляем в том месте зоны, где скорость реакции наиболее велика и условия наиболее благоприятны, так что $\nu_{\min}$ есть минимальное значение ν . Наконец, φ есть безразмерная величина порядка (но меньше) единицы, алгебраически (но не экспоненциально) зависящая от механизма реакции, теплоты активации, температур T_0 и T_r и концентраций реагирующих веществ. Из формулы явствует прежде всего, что u всегда во много раз меньше c , меньше скорости звука. Это обстоятельство будет важно для теории детонации (часть II).

Отвлекаясь от множителя φ , мы узнаем в (I.3.12) эйнштейново выражение средней скорости молекулы, испытывающей $\nu_{\min}$ столкновений, в (I.3.13) — эйнштейново выражение среднего пути, проходимого молекулой за $\nu_{\min}$ свободных пробегов. Этот результат находится в полном соответствии с молекулярной картиной распространения пламени. Молекула горючего испытывает в зоне горения $\nu_{\min}$ столкновений; за это время она проходит путь l со средней скоростью u . В конце этого пути молекула горючего реагирует

и тем самым создает повышение температуры, которое делает возможным реагирование следующих молекул горючего и т. д.

Средняя скорость движения определенного числа заданных «помеченных» молекул падает с течением времени, приближаясь к нулю, как $t^{-1/2}$, согласно Эйнштейну, так как неограниченно растет пропорционально t число испытанных данными молекулами столкновений.

При распространении пламени постоянная незатухающая скорость распространения обеспечивается эстафетной организацией процесса: каждая молекула горючего испытывает в зоне горения в среднем v_{min} столкновений, после чего реагирует и передает эстафету другим молекулам, начинающим пробег со свежими силами⁴.

Решающая количественная проверка теории скорости пламени была произведена в 1942 г. при обработке данных диссертационной работы Кокочавили, изучавшего в нашей лаборатории горение смесей водорода с бромом.

Механизм реакции водорода с бромом известен в настоящее время во всех деталях; известны все отдельные стадии реакции, их вероятность и теплота активации. Благодаря этому удалось вычислить скорость распространения пламени из кинетических данных после того, как термохимическими расчетами была найдена температура горения, а с помощью кинетической теории газов найдена теплопроводность реагирующей смеси.

Расчет дал скорость горения, отличающуюся на 15% от экспериментальной. Таким образом, впервые скорость горения была вычислена из независимых данных, впервые на этом примере была показана практическая возможность свести законы распространения пламени к законам явлений, лежащих в основе процесса, — законам химической кинетики и законам теплопроводности и диффузии.

§ 1. 4. ПРЕДЕЛЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ. КРИТИЧЕСКИЙ ДИАМЕТР.

ИСТОРИЯ СОВРЕМЕННОЙ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ

Наряду с теорией скорости распространения пламени стоит также весьма важный вопрос о пределах, т. е. о том, будет ли та или иная смесь в определенных условиях гореть и чем определяется горючесть смеси.

Анализ этого вопроса мы начнем с наиболее простого в принципиальном отношении явления критического диаметра. Одна и та же смесь горит в широких трубках, но не поддерживает распространения пламени в узких трубках, диаметр которых меньше определенного $k_{\text{крит}}$. Явление это было открыто Гемфри Дэви в 1816 г. и легло в основу конструкции безопасной шахтерской лампы, в которой медная сетка с мелкими отверстиями предупреждает возможность распространения пламени из внутреннего пространства лампы в атмосферу шахты. В данном случае смесь, находящаяся в узкой трубке, является горючей (в этом убеждает опыт в широкой трубке), и если все-таки горение невозможно, то это происходит вследствие увеличения тепловых потерь при уменьшении диаметра трубки. Под тепловыми потерями следует понимать тепло, отводимое в стенки трубки из зоны реакции и зоны подогрева смеси: тепло, передаваемое из зоны реакции в несгоревшую смесь, нельзя считать потерей (как это делает

⁴ В неопубликованной работе Скалова (Институт химической физики) аналогичные соображения были ранее применены к теории распространения автокаталитической реакции за счет диффузии активного продукта, без учета теплоты реакции.

Холъм), так как это тепло возвращается в зону реакции в виде тепловой энергии нагретой смеси.

Передача тепла от слоя к слою представляет собой естественный механизм распространения пламени. Последующее за горением охлаждение продуктов горения само по себе не препятствует горению.

Под тепловыми потерями, способными вызвать прекращение распространения, следует понимать те процессы, которые понижают температуру горения. Сюда относятся: 1) отдача тепла нагретой взрывчатой смесью в стенки трубки, 2) отвод тепла из самой зоны реакции в стенки сосуда и 3) отвод тепла из зоны реакции продуктам горения, зависящий от охлаждения продуктов реакции: охлаждение продуктов создает падение температуры при удалении от зоны реакции и соответствующий продольный (в направлении, обратном направлению распространения) поток тепла.

Исследование перечисленных источников тепловых потерь приводит к выводу, что понижение температуры горения T_{Γ} по сравнению с теоретической температурой горения T_{τ} зависит от скорости пламени; чем меньше скорость пламени, тем больше, при данной скорости теплоотдачи, падение температуры. Как оказывается,

$$T_{\Gamma} = T_{\tau} - a/u^2, \quad (I.4.1)$$

где u — скорость пламени; a — константа, зависящая от условий теплоотдачи (диаметр трубки, теплопроводности газа). Соединение (I.4.1) с известной нам зависимостью скорости пламени от температуры горения

$$u = b \exp(-A/2RT_{\Gamma}) \quad (I.4.2)$$

(вытекающей из представления о том, что химическая реакция протекает в основном при температуре, близкой к T_{Γ}) позволяет построить простую теорию предела распространения пламени. Оказывается, что два уравнения (I.4.1) и (I.4.2), с помощью которых мы должны определить две неизвестные величины — скорость горения и температуру горения T_{Γ} , — имеют вещественное решение только в том случае, если интенсивность теплоотдачи (характеризуемая коэффициентом a) не превосходит определенной величины

$$a < (RT_{\tau}^2/Ae) b^2 \exp(-A/RT_{\tau}) = a_{\text{кр}}. \quad (I.4.3)$$

Если неравенство (I.4.3) не выполнено, горение невозможно. Если (I.4.3) выполнено, решение уравнений (I.4.1) и (I.4.2) дает вполне определенное понижение температуры и скорость горения. Удобно внести теоретическую скорость горения — ту, которая осуществлялась бы при горении без потерь, при $a = 0$, при котором $T_{\Gamma} = T_{\tau}$,

$$u_{\tau} = b \exp(-A/2RT_{\tau}). \quad (I.4.4)$$

Оказывается, что во всей области изменения коэффициента a от 0 до критического значения $a_{\text{кр}}$ скорость горения падает от

$$u = u_{\tau} \quad (I.4.5a)$$

(при $a = 0$) до минимальной величины

$$u = u_{\tau} e^{-1/2} = 0,61 u_{\tau} \quad \text{при} \quad a = a_{\text{кр}}. \quad (I.4.5b)$$

Далее, раскрывая зависимость коэффициента a от диаметра трубки, получим зависимость критического диаметра от свойств взрывчатой смеси

$$d_{\text{кр}} = \text{const}/u_{\tau} p. \quad (I.4.6)$$

Выводы эти качественно согласуются с опытом: критический диаметр (как показали опыты, проведенные в нашей лаборатории Шауловым) меньше для быстро горящих смесей.

При увеличении теплоотдачи скорость пламени уменьшается, но раньше, чем уменьшение сделается значительным, происходит прекращение распространения. Количественной проверке мешают осложняющие факторы: конвективное движение газа, искривляющее фронт пламени, вызывает различие между теоретической скоростью движения пламени относительно газа и измеряемой скоростью движения пламени относительно стенок.

В настоящем физико-химическом исследовании мы не останавливаемся на наших результатах, относящихся к теории движения пламени при наличии конвекции.

Результаты, относящиеся к теории критического диаметра, в значительной мере содержатся в более ранних работах английских авторов. Несмотря на ошибочные предпосылки Холм получил правильную связь между критическим диаметром и скоростью пламени (I.4.6). Замечательная работа Даниэля по теории распространения пламени содержит анализ влияния тепловых потерь; потери вводятся непосредственно в уравнение, описывающее распределение температуры в зоне пламени; решение существует только при тепловых потерях, не превышающих определенный предел, причем в критических условиях (на пределе распространения) скорость пламени падает до определенной доли (40—50%) от теоретической скорости пламени. Даниэль также впервые определенно указал, что скорость пламени не может быть построена из одних тепловых величин и, по соображениям размерности, должна быть пропорциональна корню квадратному скорости реакции.

Общим недостатком всей работы Даниэля являются неучет диффузии и совершенно неправдоподобные предположения о скорости химической реакции: предполагается, что выше температуры воспламенения скорость реакции не зависит от температуры, а зависит только от времени реакции.

В действительности интервал изменения скорости реакции в пламени настолько велик, что формулы, в которые входит скорость реакции, не определяют даже порядка величины скорости пламени и критического диаметра до тех пор, пока не указано, к каким условиям — температуре и концентрации — относится скорость реакции. Вводя зависимость скорости реакции от температуры в уравнения Даниэля, мы делаем их неразрешенными.

Обращаясь к более старым работам, отметим мало известные замечательные исследования Таффанеля, проведенные в годы, предшествовавшие первой мировой войне, на экспериментальной горной исследовательской станции в Левене (Франция) и опубликованные в виде нескольких коротких заметок в «Докладах Французской академии».

В этих заметках мы находим условия самовоспламенения взрывчатой смеси, впущенной в нагретый сосуд. Таффанель сопоставляет скорость выделения тепла при химической реакции смеси со скоростью отдачи тепла газовой смесью стенкам сосуда. Обе величины зависят от температуры (теплоотдача пропорциональна разности температур газа и сосуда). Для того чтобы имело место самовоспламенение, необходимо, чтобы кривая выделения тепла на всем протяжении шла выше прямой теплоотдачи. Такую же трактовку, оставляющую далеко позади туманные представления Вант-Гоффа, приводит в монографии 1917 г. Жуге со ссылкой на лекции Ле Шателье, литографированные в 1912 г.

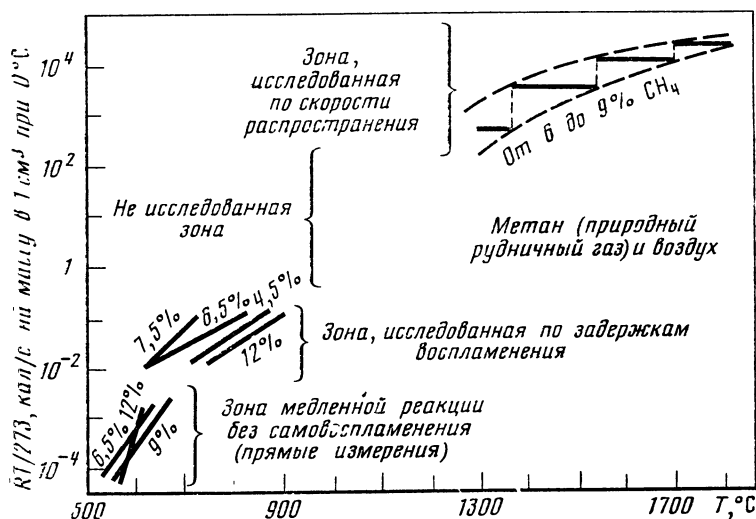


Рис. 8

К аналогичной трактовке самовоспламенения независимо пришел Семенов, отправлявшийся от созданной им тепловой теории электрического пробоя. Успех и широкий резонанс работы Семенова, которая стала исходной точкой советских работ по горению, зависели от того, что правильная принципиальная схема была соединена с общими кинетическими зависимостями (с законом Аррениуса скорости химической реакции) и с дальнейшей интенсивной работой школы Семенова над исследованием явлений самовоспламенения важнейших газовых систем.

Таффанель использует измерения скорости химической реакции при температуре, более низкой, чем температура самовоспламенения, и измерения времени самовоспламенения при температуре, более высокой, для того чтобы определить зависимость скорости выделения тепла от температуры и концентрации. Далее, Таффанель привлекает измерения скорости распространения пламени; он сопоставляет опытные данные с теоретическим расчетом, проведенным в предположениях постоянной скорости химической реакции в интервале от T_r до $T_r - \theta$ и отсутствия химической реакции при всех более низких температурах: при этом игнорируются аррениусовская зависимость скорости реакции от температуры и изменения концентрации.

Результаты Таффанеля подытожены на заимствованном из его работы рис. 8. По оси абсцисс отложена температура, по оси ординат в логарифмической шкале отложена величина, в наших обозначениях равная $RT/273$, где R — объемная скорость выделения тепла в реакции метана с кислородом; T — абсолютная температура реакции.

В последней заметке Таффанель аппроксимирует найденный закон скорости химической реакции экспоненциальным (не аррениусовским) выражением $\exp(T/a)$ и находит скорость распространения при такой кинетике реакции. Формулы его близки к нашим формулам § 1.3⁵. Таффанель отмечает, что благодаря быстрому падению экспоненциальной функции при интегрировании скорости реакции существенна лишь область высокой температуры. Невыясненным у Таффанеля остается вопрос о концентрации реагирующих

⁵ Работы Таффанеля автор нашел после опубликования [1].

веществ в зоне реакции, никак не поставлен вопрос о диффузии в пламени.

Таффанель стоит на той точке зрения, что предел распространения обусловлен наличием тепловых потерь, вследствие чего необходима определенная минимальная скорость химической реакции для того, чтобы имело место горение; далее он показывает, что в определенных аппаратных условиях при повышении начальной температуры способны гореть все более разбавленные смеси, причем во всех случаях на пределе температура горения практически одинакова. Мы не располагаем сведениями о внешних причинах прекращения работ Таффанеля. Внутренние коренные причины, помешавшие ему развить стройную и полную теорию процессов горения, заключались в неразвитости химической кинетики в эти годы.

Неоспоримой заслугой Таффанеля является постановка задачи о скорости пламени в смеси, характеризующейся определенной плавной зависимостью скорости реакции от температуры, тогда как и до и после Таффанеля многие авторы основывали свои расчеты на понятия температуры воспламенения, при которой будто бы происходит скачок скорости химической реакции. Эта заслуга есть следствие развитой Таффанелем теории самовоспламенения, в которой температура воспламенения зависит от соотношения между непрерывно меняющейся скоростью выделения тепла и условиями теплоотвода.

В 1934 г. Льюис и Эльбе снова прокламировали отказ от пользования температурой воспламенения в теории распространения пламени. Выше, в § 2, мы упоминали гипотезу этих авторов о распространении концентрации в пламени, правильную в случае смеси газов одинакового веса. Однако следующий за этим аналитический расчет для конкретного случая пламени распада озона проделан с ошибками и привел Льюиса и Эльбе к неправильному выражению для скорости пламени и к неправильному виду кривой распределения температуры в пламени.

Казалось бы, что понятие температуры воспламенения как основной кинетической характеристики смеси, решающей также и в распространении пламени, возрождается в развитой Семеновым теории реакций с разветвленными цепями. Напомним, что в этой теории ниже температуры воспламенения обрыв цепей преобладает над разветвлением и реакция совершенно отсутствует. Выше температуры воспламенения преобладает разветвление, количество активных центров и скорость реакции неуклонно нарастают и приводят к воспламенению. На так называемом верхнем пределе, где и разветвление, и обрыв цепей зависит от гомогенных химических реакций, температура воспламенения действительно является физико-химической (кинетической) константой взрывчатой смеси, не зависящей от аппаратных условий. Семенову удалось во всех деталях и количественно разъяснить замечательные явления при воспламенении серы, фосфора, водорода, окиси углерода и многих других веществ, которые наблюдались им и его сотрудниками.

При подробном рассмотрении оказывается, что выше температуры воспламенения нарастание концентрации активных центров происходит тем быстрее, чем мы дальше от предела, т. е. дальше от температуры воспламенения, при которой разветвление и обрыв точно скомпенсированы. В пламени время пребывания смеси в каждом определенном интервале температуры ограничено; поэтому не критические условия, при которых становится возможным медленное нарастание цепей, а условия при гораздо более высо-

кой температуре, близкой к температуре горения, при которой разветвление цепей идет с огромной скоростью, определяет скорость реакции в пламени и скорость распространения пламени.

Широкие исследования в области кинетики газовых реакций в разных странах, освещенные цепной теорией Семенова, показали, что подавляющее большинство реакций, и в особенности реакций в системах, где возможно горение, идет по цепному механизму. В самое последнее время Н. Н. Семенов простыми, убедительными доводами подтвердил, что цепной механизм большинства реакций не случаен, а лежит в природе вещей, зависит от самых общих и глубоких соотношений между энергией химической связи, теплотой и энергией активации реакций.

Отметим снова, что тезис, лежащий в основе развиваемой здесь теории горения, об определяющей роли химической реакции в зоне наиболее высокой температуры, остается полностью приложимым к цепным реакциям как с разветвленными, так и с неразветвленными цепями. Именно это обстоятельство позволило с успехом приложить общие закономерности теории горения к наиболее интересным, не надуманным, практически важным системам.

§ 1. 5. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПРЕДЕЛЫ

Мы рассматривали выше предел распространения, зависящий от теплоотдачи молекулярной теплопроводностью стенкам трубки, в которой изучается горение, и зависящий поэтому от диаметра трубки.

Опыт показывает, что при увеличении диаметра трубки распространение облегчается, но лишь до определенного предела, который уже не может быть расширен дальнейшим увеличением диаметра.

Таким образом, устанавливается понятие концентрационного предела⁶. Исследование пределов было проведено в широком масштабе в связи с запросами техники безопасности, так что область концентраций, в которой смеси газов и паров с кислородом и воздухом взрывчаты, установлена для большого числа веществ.

Однако теории концентрационного предела до последнего времени не существовало. Высказывалась точка зрения, что пределы отвечают составу, при котором скорость пламени обращается в нуль (Бунте, Ян), потому что температура горения равна температуре воспламенения (Жуге).

Развитая выше теория распространения пламени привела нас к выражению для скорости пламени, которое не обращается в нуль даже для очень разбавленных смесей; расчет для заведомо не способных гореть смесей приводит к весьма малой, но все же отличной от нуля скорости распространения.

Опыты Паймана показывают, что наиболее разбавленные смеси, которые еще способны гореть, дают скорость движения пламени по трубе порядка 12—20 см/с, эмпирическое правило Уилера дает скорость 15 см/с. Соответствующая скорость распространения пламени относительно газа (после учета влияния конвекции) порядка 3—8 см/с. Таким образом, наивные представления о концентрационных пределах опровергаются и теорией, и опытом.

⁶ При этом различают нижний предел, зависящий от недостатка горючего, и верхний предел, зависящий от недостатка кислорода в смесях с избытком горючего; для жидкостей дают также температуру, при которой упругость насыщающих паров становится достаточной, чтобы образовать взрывчатую смесь при атмосферном давлении.

В чем же причина, определяющая невозможность распространения более медленного пламени в более разбавленных смесях? По нашему мнению, такой общей для различных химических веществ причиной являются потери тепла излучением.

Излучение хемилюминесценции, как показывает спектроскопическое исследование пламени, настолько мало, что в расчете тепловых потерь им можно пренебречь⁷; нас будет интересовать термическое излучение, интенсивность которого определяется составом и температурой газа. Прозрачные бесцветные газы излучают в инфракрасной части спектра; значительное и хорошо исследованное излучение дают пары воды и углекислота.

В первом приближении при тех размерах излучающих слоев, с которыми приходится иметь дело, можно считать, что каждый элемент объема излучает независимо от других и таким образом осуществлены условия, к которым относятся расчеты предыдущего параграфа. Для смесей окиси углерода, в которых скорость пламени подробно исследована, мы произвели подробные расчеты влияния излучения на температуру горения.

Расчеты, по необходимости грубые, показали, что теплоотдача излучением делает невозможным распространение пламени со скоростью меньше 2 см/с. При оценке совпадения с правилом Уилера и данными Паймана (3—8 см/с) следует иметь в виду, что наш результат относится к определенной смеси: минимальная скорость зависит от тепловых и кинетических параметров реагирующей смеси. В смесях окиси углерода с воздухом мы смогли довести расчет до определения концентрационных пределов и получили (при влажности, отвечающей комнатной температуре): для нижнего предела 10—13,5% CO, для верхнего 81—87,5% CO. Приведенные в справочнике Ландольта значения колеблются в пределах 12,5—13,6% CO для нижнего и 70—85% CO для верхнего предела.

Таким образом, принимая во внимание малую точность расчетов и неточность экспериментального определения концентрационных пределов, совпадение следует признать удовлетворительным. При оценке характера совпадения следует иметь в виду, что мы рассчитываем концентрационные пределы из совершенно независимых данных о скорости горения, излучения газов и термохимических констант. Между тем до сих пор расчеты не шли дальше определения пределов для смесей нескольких горючих по пределам индивидуальных горючих (правило Ле Шателье).

Как интерпретируются с нашей точки зрения основные зависимости концентрационных пределов?

Известно и чрезвычайно подробно изучено влияние ряда химических веществ на пределы: наиболее активно влияют галоидопроизводные, примесь которых в небольшом количестве делает негорючими смеси окиси углерода, водорода и углеводородов с воздухом. Тепловые свойства смесей при этом меняются сравнительно мало. В нашей лаборатории было показано, что влияние примесей на пределы является результатом влияния этих примесей на скорость пламени: добавка четыреххлористого олова к водородовоздушным смесям (Садовников), добавка хлора или четыреххлористого углерода к смесям окиси углерода с воздухом и кислородом (Барский, Дроздов) в количестве, недостаточном для полной флегматизации смеси, значительно уменьшает скорость пламени.

⁷ Нас интересует горение обычных взрывчатых смесей при давлении порядка атмосферы. Мы не рассматриваем здесь разреженные пламена, например горение натрия в хлоре и т. п., где квантовый выход излучения может быть значительным.

Так, в стехиометрической смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$ с содержанием 2% воды скорость пламени 90 см/с; добавка 1,8% CCl_4 уменьшает скорость пламени до 40 см/с. На пределе, при содержании 4,5% CCl_4 , минимальная скорость составляет 4 см/с в хорошем соответствии с абсолютными расчетами и с минимальными скоростями в других смесях окиси углерода. Дроздов экспериментально показал, что всякий фактор, увеличивающий скорость пламени (повышение содержания окиси углерода и паров воды, температуры горения), увеличивает одновременно количество флегматизатора — четыреххлористого углерода, необходимое для того, чтобы сделать смесь негорючей.

Большой интерес представляет теория верхнего предела углеводородов. В смесях высших углеводородов, например пентана, гептана и т. п., с воздухом имеют место явления так называемого «холодного» пламени, связанного с образованием промежуточных продуктов окисления; мы не касаемся здесь этих явлений, подробно исследованных Нейманом с сотрудниками в Институте химической физики. Простейший углеводород — метан — не дает этих явлений и либо горит, развивая сравнительно высокую температуру, либо вовсе не горит.

Сопоставление имеющихся в литературе данных⁸ показывает, что на стехиометрическую смесь метана с воздухом добавка избыточного количества метана оказывает флегматизирующее влияние, гораздо более сильное, чем добавка инертного азота.

Предел ь н ы е с о с т а в ы:

I. 14,8% CH_4 + 85,2% воздуха состава (20,9% O_2 , 79,1% N_2);

II. 6,4% CH_4 + 93,6% смеси состава (13,7% O_2 , 86,3% N_2)

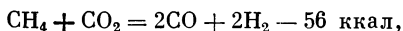
мы можем представить в следующем виде:

I. 94,1% стехиометрической смеси (9,5% CH_4 , 90,5% воздуха) + 5,9% CH_4 ;

II. 67,4% стехиометрической смеси (9,5% CH_4 , 90,5% воздуха) + 32,6% N_2 .

Флегматизирующее влияние избыточного метана в 5 раз сильнее действия азота; между тем теплоемкость метана не более чем вдвое превышает теплоемкость азота в интересующем нас интервале температур 300—1700 К.

Сильное действие метана можно объяснить только тем, что метан вступает при высокой температуре в эндотермические химические реакции с продуктами горения стехиометрической смеси, например, по уравнению



и в результате понижает температуру пламени гораздо сильнее, чем инертный разбавитель равной теплоемкости.

Расчеты, связывающие концентрационные пределы с потерями теплоизлучением, приводят к выводу, что с повышением давления минимальная возможная скорость распространения уменьшается пропорционально $p^{-1/2}$. К сожалению, мы не располагаем данными, нужными для сопоставления этого утверждения с опытом; редко встречаются надежные измерения ско-

⁸ Свойства смесей метана тщательно исследуются начиная с работ Дэви до настоящего времени, так как в каменноугольных шахтах опасность взрыва зависит именно от выделения метана.

рости пламени (особенно для медленных пламен) при давлении, отличном от атмосферного.

Смещение концентрационного предела с изменением давления связано с зависимостью от давления скорости пламени. В частности, в том случае, если при постоянном составе скорость пламени пропорциональна $p^{-1/2}$ (как это должно быть для химической реакции первого порядка по давлению), концентрация на пределе не зависит от давления.

Данные Бона показывают, что концентрационные пределы смесей водорода с воздухом в пределах ошибки опыта не зависят от давления в интервале 1—125 атм. Пределы смесей окиси углерода даже несколько суживаются, что может быть связано с уменьшением процентного содержания паров воды при увеличении давления: скорость горения смесей окиси углерода существенно зависит от концентрации воды или водорода. Нижний предел смесей метана с воздухом практически не зависит от давления. В этой связи особенно интересно чрезвычайно резкое облегчение горения при высоком давлении смесей, содержащих избыток метана. В табл. 3 приведены экспериментальные данные Бона, Нюитта и Смита.

Состав смеси на верхнем пределе при 125 атм можно представить в следующем виде:

III. 60% стехиометрической смеси (9,5% CH_4 , 90,5% воздуха) + 40% CH_4 .

Состав смеси на нижнем пределе (5,7% CH_4) можно представить в таком же виде:

IV. 60% стехиометрической смеси (9,5% CH_4 , 90,5% воздуха) + 40% воздуха.

При высоком давлении метан становится термодинамически устойчивым и не вступает в эндотермические реакции, идущие с увеличением числа молекул; в этих условиях флегматизирующее действие избытка метана оказывается слабым. По-видимому, повышенная теплоемкость метана компенсирована увеличением скорости химической реакции при увеличении концентрации метана.

Таким образом, нам удалось не только установить физическую природу концентрационного предела, но и связать его в ряде случаев с химизмом реакций горения.

§ 1. 6. ДИФфуЗИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА ПРЕДЕЛАХ РАСПРОСТРАНЕНИЯ

Опыт показывает, что вблизи концентрационных пределов распространения пламени в ряде случаев наблюдаются чрезвычайно любопытные особенности явлений распространения. Имеет место зависимость концентрационного предела от направления распространения пламени.

Впервые различие в пределах для распространения вверх и вниз было отмечено Уайтом в водородо-воздушных смесях.

Позже для ряда смесей различие в пределах вверх и вниз при прочих равных условиях (атмосферное давление, трубка диаметром 2 см) было определено Клузнусом и Кутшмидом.

Таблица 3

Давление, атм	Метан в смеси с воздухом, %	
	нижний предел	верхний предел
1	5,6	14,3 (14,8)*
10	5,9	17,2
50	5,4	29,4
125	5,7	45,7

* Вторая цифра (14,8) — среднее из данных Коварда, Паймана, Иориссена.

Таблица 4. Зависимость предельной концентрации горючего от направления распространения пламени в смесях с недостатком горючего

Состав смеси	Распространение пламени		Отношение предельных концентраций z	Состав смеси	Распространение пламени		Отношение предельных концентраций z
	снизу вверх	сверху вниз			снизу вверх	сверху вниз	
Концентрационный предел смесей водорода с различными газами				Концентрационный предел смесей дейтерия с различными газами			
100% O ₂	3,8	9,5	2,5	100% O ₂	5,6	11,1	1,98
20% O ₂ , 80% N ₂	3,9	9,6	2,46	20% O ₂ , 80% N ₂	5,6	11,0	1,96
20% O ₂ , 80% He	5,7	8,0	1,40	20% O ₂ , 80% He	7,4	8,3	1,12
20% O ₂ , 80% Ne	3,5	7,0	2,00	20% O ₂ , 80% Ne	4,2	7,7	1,83
20% O ₂ , 80% Ar	2,7	7,1	2,63	20% O ₂ , 80% Ar	3,7	7,7	2,08

В табл. 4 приведены данные для смесей водорода и дейтерия с различными газами, заимствованные из указанной работы.

В первом столбце дан состав смеси, во втором — предельная концентрация горючего для распространения вверх, в третьем — то же для распространения вниз; в последнем столбце дано отношение одного значения предельной концентрации горючего к другому. Как видим, это отношение достигает 2—2,5, причем для дейтерия отношение меньше, чем для водорода.

Напротив, в смесях с избытком водорода и недостатком кислорода отношение концентрации недостающего компонента (кислорода) на обоих пределах (сверху и снизу) близко к единице.

По определению Дроздова и Зельдовича, верхний предел для водородовоздушных смесей при распространении вверх 73,5% H₂, 26,5% воздуха и при распространении вниз 72,6% H₂, 27,4% воздуха; отношение $z = 27,4/26,5 = 1,03$.

В нашей лаборатории Кокочашвили показал, что поведение смесей водорода с бромом качественно носит такой же характер: в смесях с недостатком водорода отношение предельных концентраций весьма велико. В смесях с избытком водорода и недостатком брома оба предела практически совпадают.

При давлении 200 мм на верхнем пределе (при избытке водорода) состав смеси при распространении вверх — 50% H₂, 50% Br₂ и при распространении вниз — 60% H₂, 40% Br₂; $z = 1,2$.

На нижнем пределе, т. е. при недостатке водорода, состав смеси при распространении вверх 8% H₂, 92% Br₂ и при распространении вниз 40% H₂, 60% Br₂; $z = 5,0$.

Отношение $z = 5$, характеризующее влияние направления распространения, превышает все известные до сих пор значения z (см. ⁹).

Для того чтобы представить себе, насколько мала концентрация водорода на пределе распространения снизу вверх (92% Br₂, 8% H₂), достаточно вычислить максимальное повышение температуры, которое произойдет при

⁹ Заметим, что все данные о пределах, которые были приведены в предыдущем параграфе, относились к распространению сверху вниз. Мы увидим ниже, почему именно этот предел следует считать неискаженным.

полном сгорании такой смеси в отсутствие тепловых потерь:

$$T_T - T_0 = 8,2 \cdot 12000 / 100 \cdot 8,7 = 220^\circ.$$

Теоретическая температура горения составляет, таким образом, всего 240°C . Между тем минимальная температура самовоспламенения, зарегистрированная в опытах Кокочашвили, составляет 425°C .

При температуре 250°C и опытах Боденштейна и Линда имела место лишь весьма медленная химическая реакция, требующая долгих часов для завершения.

Сопоставление приведенных температур показывает, что наблюдавшееся распространение пламени снизу вверх в бедных водородом смесях требует специального объяснения. Совокупность данных по влиянию на эффект примеси различных инертных газов, от аргона до гелия, и по влиянию замены водорода дейтерием показывает, что для эффекта существенно отношение молекулярного веса горючего (водорода, дейтерия) к молекулярному весу смеси; большой молекулярный вес брома объясняет особую резкость эффекта в последнем случае.

Гартек и Гольдман связывают расширение концентрационного предела при распространении снизу вверх в бедных водородных смесях с тем, что «вследствие большого коэффициента диффузии водорода в смеси на поверхности частиц катализатора может достигаться высокая температура». Сравнение водорода и дейтерия подтверждает эту точку зрения. Вместе с тем ряд фактов показывает, что важно не абсолютное значение коэффициента диффузии, а отношение его к какой-то другой величине; замена кислорода гелием увеличивает коэффициент диффузии водорода, а замена кислорода бромом уменьшает его. Между тем отношение концентраций на пределе в этих смесях меняется в обратном порядке: оно наибольшее в смесях водорода с бромом и наименьшее в смесях, содержащих гелий. Коэффициенты взаимной диффузии газов попарно равны между собой: коэффициент диффузии водорода в кислород в бедных водородом смесях не больше, чем коэффициент диффузии кислорода в водород на верхнем концентрационном пределе. Между тем на верхнем пределе различия между пределами распространения вверх и вниз нет, z близко к 1. Таким образом, представления Гартека и Гольдмана в первоначальном их виде недостаточны.

Рассмотрим тепловой баланс шарика пламени, покоящегося относительно взрывчатой смеси, на поверхности которого идет химическая реакция. К поверхности такого шарика диффузия подводит реагирующие вещества, также диффузией отводятся от поверхности продукты реакции; теплота реакции отводится с поверхности пламени теплопроводностью.

В том случае, если мы имеем дело с взаимной диффузией газов, близких по молекулярному весу (например, окись углерода, воздух), можно показать, что температура такого шарика пламени окажется равной теоретической температуре горения смеси. Это равенство зависит от существования в кинетической теории газов простой связи коэффициента диффузии (от которого зависит подача реагирующего вещества, скорость выделения тепла) и коэффициента теплопроводности (от которого зависит отвод тепла).

Однако в случае смесей с малым содержанием водорода соотношение резко нарушается: коэффициент диффузии легкого водорода в такой смеси велик, а теплопроводность смеси, состоящей главным образом из тяжелых молекул, мала. За счет этого температура горения резко повышается. Грубо можно сказать, что шарик пламени в такой смеси собирает горючее — во-

дород — с большого объема, а тепло отдает малому объему. Поэтому и достигается подъем температуры, во много раз превышающий «теоретический»: при обычном расчете теоретической температуры мы полагаем, что теплота реакции горючего, содержащегося в определенном объеме, идет на нагревание всей массы продуктов горения, образовавшихся из смеси, находящейся в этом объеме. Таким образом, не коэффициент диффузии, а отношение коэффициента диффузии к коэффициенту температуропроводности¹⁰ определяет различие в пределах распространения вверх и вниз.

С этой точки зрения естественно объясняются все зависимости: в ряду смесей, содержащих гелий, кислород или азот, бром, коэффициент диффузии водорода падает от первой к последней, но коэффициент температуропроводности падает еще сильнее, θ/κ растет и поэтому растет отношение z концентраций на пределах распространения вниз и вверх.

На верхнем пределе, в смесях, содержащих избыток водорода, коэффициент диффузии кислорода велик, но еще больше коэффициент температуропроводности смеси, богатой водородом; отношение $\theta/\kappa < 1$ и заметного различия между пределами распространения вниз и вверх нет, z близко к единице.

Когда $\theta/\kappa < 1$, условия в шарике пламени, получающем горючее из окружающей среды диффузией, даже менее благоприятны, чем при нормальном распространении пламени относительно газа; поэтому и вверх и вниз пламя движется нормально относительно газа, одинаковый механизм дает практически одинаковые пределы, z близко к единице.

В бедных водородных смесях температура пламени при диффузионном горении выше, чем при нормальном распространении, поэтому в широкой области концентраций (от 4 до 9% H_2 в смеси водорода с воздухом) нормальное распространение невозможно, возможно только «диффузионное» горение. Наша точка зрения находится в соответствии с наблюдавшимися свойствами распространения пламени в этом интервале концентраций:

1. Если имеет место диффузионное горение и пламя относительно газа не движется, то конвективные потоки будут увлекать его вверх; вниз такое пламя распространяться не может; поэтому мы связываем зависимость пределов от направления распространения с возможностью диффузионного механизма, а теорию пределов нормального распространения (§ 1.4 и I.5) сопоставляем с данными, относящимися к распространению сверху вниз.

2. Повышенная температура достигается при диффузном горении за счет того, что сжигается часть горючего, но тепло распространяется по еще меньшей части смеси. По законам диффузии и теплопроводности, если бы диффузия извлекла все горючее, то и тепло оказалось бы распределенным на всю смесь, диффузионный механизм не дал бы повышения температуры по сравнению с нормальным распространением.

Опыт показывает, действительно, что при концентрации, такой, при которой пламя распространяется только вверх, полнота горения при зажигании снизу невелика. В подтверждение приводим данные Коварда и Бринсли:

H_2 в смеси, %	4,35	4,7	5,1	7,2	8,0	9,1	10,0
Доля сгорающего водорода	0,11	0,28	0,49	0,87	0,92	0,97	1,0

3. В покоящейся смеси диффузионное пламя приняло бы сферическую форму: конвективное движение газа приводит к тому, что пламя приобре-

¹⁰ Определение коэффициента температуропроводности см. в § I.2.

тает вид изогнутого колпачка; при зажигании бедной смеси электрической искрой образуются один или несколько таких колпачков, медленно поднимающихся вверх до конца трубки. Элементарный расчет диффузионного горения в покоящемся газе дает температуру горения, зависящую только от отношения ϑ/κ , но не от радиуса сферы; однако интенсивность горения, отнесенная к единице поверхности диффузионного пламени, обратно пропорциональна радиусу. Учет тепловых потерь на излучение и влияние конвекции приводит к выводу, что отдельные шарики или колпачки пламени не могут быть большими, и дает разумную величину их — от нескольких миллиметров до 1—2 см.

На основании развитой выше теории мы предвидели и осуществили экспериментально (в работе Дроздова в нашей лаборатории) новый тип смесей, показывающих значительную зависимость предела от направления распространения; смеси эти не содержат водорода, и диффузионный механизм в них облегчает горение за счет кинетических, а не тепловых факторов.

В воздушных и кислородных смесях окиси углерода флегматизирующая концентрация CCl_4 оказалась существенно различной для зажигания сверху и зажигания снизу.

Приводим таблицу для стехиометрических смесей (табл. 5).

Таблица 5. Флегматизирующая концентрация CCl_4

CO, %	O ₂ , %	N ₂ , %	CCl ₄ , %		Отношение концентраций z
			зажигание сверху	зажигание снизу	
20	10	70	0,36	0,58	0,62
23,5	11,7	64,8	0,58	1,03	0,57
29	14,8	56,2	1,16	2,05	0,57
40	20,4	39,6	2,14	3,75	0,58
48	24	28	2,72	4,73	0,56
66,7	33,3	0	4,55	— (см. *)	—

* Флегматизирующая концентрация превышает упругость пара CCl_4 при комнатной температуре. Отметим, что все смеси содержат также 1,8% паров воды сверх 100%.

Отношение z в этом случае меньше единицы, так как мы имеем дело с концентрацией вещества, препятствующего горению, тогда как раньше мы вычисляли z по концентрации горючего вещества.

Расчеты показывают, что добавка CCl_4 практически не влияет на температуру горения и флегматизирующее действие его зависит от влияния на скорость химической реакции.

Каким бы ни был конкретный механизм влияния CCl_4 , ясно, что сила флегматизирующего действия зависит от соотношения количеств поступающего в пламя флегматизатора и горючей смеси.

При нормальном распространении флегматизатор и реагирующие вещества поступают в пламя в том соотношении, в котором они взяты при составлении смеси.

В диффузионном механизме горения соотношение количеств флегматизатора и реагирующих компонент, поступающих в пламя, зависит также и от скорости диффузии их к поверхности пламени. Если молекулярный вес флегматизатора значительно больше молекулярного веса реагирующих

веществ (CCl_4 — 154, CO — 28; O_2 — 32), условия горения в диффузионном механизме оказываются более благоприятными, чем в нормальном механизме; таким образом объясняется наличие такого интервала концентрации флегматизатора, при котором нормальное распространение уже невозможно, тогда как диффузионный механизм дает возможность распространения пламени снизу вверх.

Распространение пламени в этом интервале концентраций во всех отношениях подобно горению бедных водородных смесей; пламя распространяется отдельными колпачками или шариками диаметром 5—8 мм, за которыми тянется в смесях, развивающих высокую температуру горения, суживающийся светящийся след длиной до 30—40 мм. Поверхность пламени не захватывает при этом всего сечения трубы, так что нельзя ожидать полного горения.

Наконец, в смесях водорода с бромом, в которых различие молекулярных весов особенно велико, Кокочашвили наблюдал новое, никем ранее не описанное явление распространения пламени сверху вниз отдельными колпачками. Пользуясь терминами войны (фронт пламени), можно сказать, что в этом случае происходит наступление отдельных изолированных колонн или «клиньев» вместо наступления сплошным фронтом в нормальном механизме. Это явление многократно и вполне воспроизводимо наблюдалось в смесях, содержащих 35—40% водорода и 65—60% брома при давлении выше 200 мм¹¹. Такую форму распространения пламени нельзя свести к диффузионному механизму, так как колпачки пламени движутся сверху вниз; движение сверху вниз нельзя объяснить конвекцией, пламя действительно движется относительно газа.

В связи с наблюдениями Кокочашвили возникает важный принципиальный вопрос об устойчивости нормального распространения сплошного плоского фронта пламени. Мы должны выяснить влияние выпуклости или вогнутости фронта пламени на скорость распространения. В смесях, в которых коэффициент диффузии равен или меньше коэффициента температуропроводности, выпуклость (в направлении распространения) уменьшает, а вогнутость увеличивает скорость пламени: увеличение скорости объясняется тем, что смесь, охваченная вогнутым пламенем со всех сторон, нагревается быстрее¹².

Очевидно, что в этом случае плоский фронт устойчив: представим себе волнообразно изогнутое пламя; если скорость движения вогнутых участков больше, чем выпуклых, фронт будет выравниваться, становиться более плоским.

В бедных водородных смесях, в которых коэффициент диффузии больше коэффициента температуропроводности, влияние кривизны на скорость пламени меняет знак: на выпуклом участке увеличение подачи горючего диффузией более значительно, чем увеличение теплоотдачи несгоревшей смеси, скорость горения увеличивается. Напротив, смесь, охваченная вогнутым фронтом, теряет горючее диффузией быстрее, чем нагревается; скорость пламени при этом падает. Плоский фронт пламени становится неустойчивым: при малом его искривлении скорость выдающихся вперед выпуклостей воз-

¹¹ Мы упоминали в § 1.3 достигнутое совпадение вычисленной и измеренной скорости пламени; это совпадение относится к смесям, содержащим 50—55% H_2 , в которых пламя распространяется сплошным фронтом.

¹² Увеличение скорости в вогнутом пламени отмечено давно в связи с теорией бунзеновской горелки: от этого зависит закругление вершины конуса пламени.

растает, скорость вогнутых областей уменьшается. Они еще более отстают от выпуклых частей, кривизна усиливается. Наконец, ушедшие вперед выпуклые языки пламени настолько обедняют смесь, остающуюся в промежутках между ними, что она становится негорючей, фронт пламени разбивается на отдельные не связанные между собой выпуклые участки, как показано на рис. 9 (где 1 — зона реакции; 2 — зона прогрева; 3 — зона обеднения; 4 — скорость горения). Именно такова картина распространения пламени в смесях 35—40% H_2 , 65—60% Br_2 .

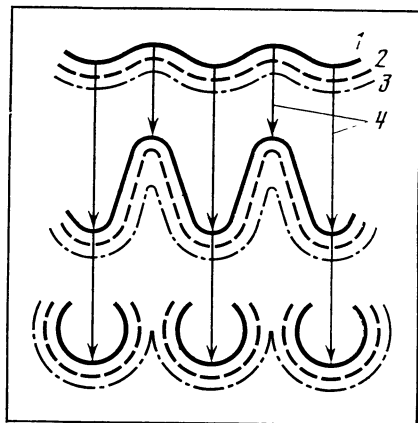


Рис. 9

Таким образом, нам удалось дать теоретическое объяснение своеобразным явлениям, возникающим при горении смесей газов различного молекулярного веса. Мы начали с анализа причин влияния направления распространения пламени на пределы бедных водородных смесей; аналогичные явления наблюдались в нашей лаборатории для взрывчатых смесей, флегматизованных веществами большого молекулярного веса. Наконец, в смесях водорода с бромом была найдена новая форма распространения пламени, свидетельствующая о неустойчивости в этом случае сплошного плоского фронта пламени.

ГЛАВА II. ТЕОРИЯ ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВ

§ II. 1. ВВЕДЕНИЕ

Явление детонации газов было открыто сравнительно поздно, в 1881 г., независимо Малляром и Ле Шателье, а также Бертело и Вьеем в ходе работ по распространению пламени в трубах по заданию горно-промышленного комитета. Работы эти последовали за ужасными катастрофами в шахтах Франции и Бельгии. Применением фотографического метода было открыто распространение горения с огромной скоростью (от 1,5—2 до 4—5 км/с). Первоначально детонация газовых смесей была открыта при поджигании их зарядом взрывчатого вещества (гремучей ртути), в то время как поджигание тепловое, искрой или пламенем, вызывает медленное горение смеси (так называемую дефлаграцию, нормальное распространение, теория которого дана была выше). Вскоре, однако, было показано, что при распространении пламени в достаточно длинных трубках пламя ускоряется, зачастую имеет место возникновение колебаний скорости движения пламени и, наконец, возникает детонационное горение смеси.

Уже первые опыты обнаружили отличительные особенности детонации:

1) устойчивость скорости; на движущейся фотобумаге детонация оставляет совершенно прямой отчетливый след, в противоположность изогнутому, часто колеблющемуся следу медленного распространения. Скорость детонации не только постоянна в данном опыте, но постоянна также для данной смеси в трубах различного диаметра, не зависит от способа зажигания,

весьма слабо зависит от начального давления взрывчатой смеси и от тех или иных примесей, в том числе и химически (каталитически) активных;

2) большие механические эффекты детонационной волны, указывающие на то, что в этом режиме достигаются значительные давления. Благодаря большой скорости детонации развиваемое давление не уменьшается в открытой трубе по сравнению с закрытой.

Предмет нашего исследования составляют прежде всего теория скорости детонации, механические действия детонационной волны и, наконец, самое важное — условия протекания химической реакции в волне. Краткая сводка полученных автором результатов дана в конце книги.

§ II. 2. КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ДЕТОНАЦИИ

Авторы, открывшие детонацию, отмечают, что по порядку величины скорость детонации близка к молекулярной скорости продуктов реакции, к скорости звука в продуктах, к скорости распространения мощных волн взрыва. В зародыше здесь заключены идеи, развитые различными учеными позже.

Чепмен развил гидродинамическую теорию детонации на тех путях, на которые ранее Римап, Ренкин, Гюгонно построили теорию ударных (взрывных) волн в химически инертном газе.

Опираясь на экспериментальный факт устойчивости и строгой стационарности процесса, Чепмен сопоставляет состояние исходной смеси и продуктов реакции. Сама зона реакции не рассматривается, но, как бы ни шла реакция внутри этой зоны, количество поступившей в зону смеси равно количеству выданных продуктов, энергия смеси, поступающей в зону реакции (и содержащей еще не высвобожденную химическую энергию), равна энергии продуктов реакции, покидающих зону реакции, а в продуктах химическая энергия перешла в основную в тепловую¹ (рис. 10). Наконец, по второму закону Ньютона, изменение скорости вещества зависит от разности давлений по обе стороны зоны реакции

$$D/v_0 = (D - w)v, \quad (\text{II.2.1})$$

$$E_0 + p_0 v_0 + D^2/2 = E + pv + (D - w)^2/2, \quad (\text{II.2.2})$$

$$Dw/v_0 = (D - w)w/v = p - p_0. \quad (\text{II.2.3})$$

Внутреннюю энергию E продуктов горения, которая входит во второе уравнение, мы должны рассматривать как известную функцию давления p и объема v .

При данном исходном состоянии смеси задание трех уравнений недостаточно для определения четырех переменных: скорости детонации, т. е. скорости движения самой зоны реакции относительно смеси D , удельного объема v , давления p продуктов, покидающих зону реакции, и приобретенной ими скорости w движения².

Однако достаточно нам задаться определенным значением одной из четырех переменных, p , v , w , D , чтобы определить остальные три переменные из трех уравнений.

¹ Баланс энергии включает также кинетическую энергию и работу сил давления. В системе координат, в которой покоится исходная смесь, скорость продуктов обозначена w ; в системе, в которой покоится зона реакции («волна»), скорость исходной смеси D , скорость продуктов $D - w$ (см. стрелки в верхней и нижней части рис. 10).

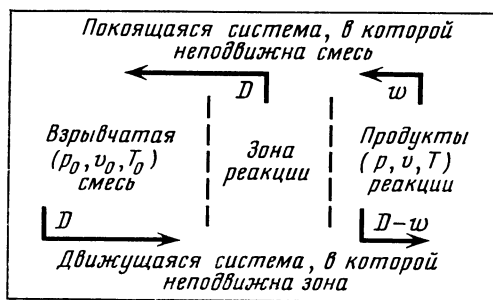


Рис. 10

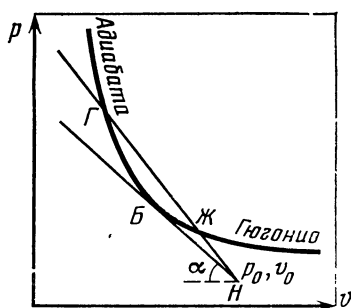


Рис. 11

Каждому значению v отвечает, таким образом, определенное p . В совокупности они образуют кривую в плоскости p, v — так называемую адиабату Гюгоньо (рис. 11). Соответствующее каждому v значение D находим по формуле

$$D^2 = v_0^2 (p - p_0)/(v_0 - v), \quad (\text{II.2.4})$$

имеющей простой геометрический смысл: D зависит от наклона прямой³, соединяющей точки p, v и p_0, v_0 :

$$D \sim (\operatorname{tg} \alpha)^{1/2}. \quad (\text{II.2.5})$$

Величина D достигает минимума для состояния B , которому на рисунке отвечает касание прямой HB , проведенной из H (p_0, v_0). Чепмен утверждает, что осуществляется на опыте именно это минимальное значение скорости детонации. Сопоставление с измерениями вполне подтверждает эту гипотезу. Тем самым устанавливаются определенные значения объема и давления продуктов. Вещество сжимается почти вдвое, достигается температура, несколько превышающая температуру взрыва; продукты реакции приобретают скорость, близкую к $D/2$.

Давление достигает удвоенного давления взрыва; резкое торможение в том случае, когда детонационная волна наталкивается на препятствие (перегородку, закрытый конец трубы), может привести к утроению давления, которое достигнет $6p_{\text{взр}}$. Так объясняется повышенное разрушительное действие детонации, даже по сравнению со взрывом в замкнутом объеме.

Кинетическая энергия продуктов достигает 15% теплоты реакции, а полная энергия 150% теплоты реакции. Возникает вопрос, откуда берется дополнительная, сверх 100%, энергия, нельзя ли ее использовать? В действительности избыточная энергия продуктов реакции в момент их образования получается за счет расширения, охлаждения и торможения ранее реагировавших слоев.

Для распространения детонации необходимо, чтобы и дальше часть энергии передавалась вперед; таким образом, первое начало не нарушено, и энергетическое использование детонации, если отвлечься от конструктивных вопросов, не сулит значительной выгоды.

³ Отметим, что пользование прямой, проведенной из точки H в одну из точек адиабаты Гюгоньо $ГБЖ$, например прямой HB , для геометрического определения скорости детонации D , не связано ни с какими предположениями о промежуточных состояниях вещества в волне и о траектории точки, изображающей состояние вещества в плоскости p, v . Об этом см. § II.4.1

Состояние, отвечающее минимальному значению скорости детонации, обладает рядом замечательных свойств; в этом состоянии достигается экстремум энтропии — минимум на адиабате Гюгонио, максимум на прямой, соединяющей соответствующую точку с начальной p_0, v_0 в плоскости p, v . Скорость детонации в этом состоянии равна сумме скорости движения продуктов и скорости звука в них.

§ II. 3. ДВИЖЕНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

Движение продуктов реакции по выходе их из зоны реакции подчиняется обычным уравнениям газодинамики. Сравнительно легко можно построить кривые распределения давления, скорости движения, плотности и других величин, характеризующих состояние продуктов реакции в одномерной задаче (распространение детонации в трубе) в пренебрежении потерями. На рис. 12, *а* показано решение при распространении детонации от закрытого конца трубы, притом как для состояния *Б*, с минимальной скоростью осуществляющегося в действительности (жирная линия), так и для двух других состояний *Г* и *Ж*, отвечающих большей скорости детонации (см. рис. 11). На оси ординат отложена плотность; плотность исходной смеси ρ_0 показана пунктиром. По оси абсцисс отложена координата x , отсчитанная от закрытого конца трубы.

На рис. 12, *б* по оси ординат отложена скорость движения вещества. Как видно из рис. 12, в том режиме, который осуществляется на опыте, повышенная почти вдвое плотность продуктов во фронте волны компенсируется пониженной приблизительно до 75% ρ_0 — плотностью у конца трубы. Разрежение и торможение начинаются сразу по окончании реакции; в движении находится около 60% всей массы прореагировавшего вещества, занимающих 50% пройденной волной длины.

С течением времени кривые распределения, не меняясь по форме, растягиваются по длине.

В волне разрежения *БП* скорость распространения каждого состояния равна сумме скорости движения газа и скорости звука в нем; это соотношение имеет место для продуктов реакции в момент их образования

$$D = w + c,$$

имеет место и впоследствии в ходе расширения:

$$x = (w + c) t$$

(под w и c разумеются текущие их значения).

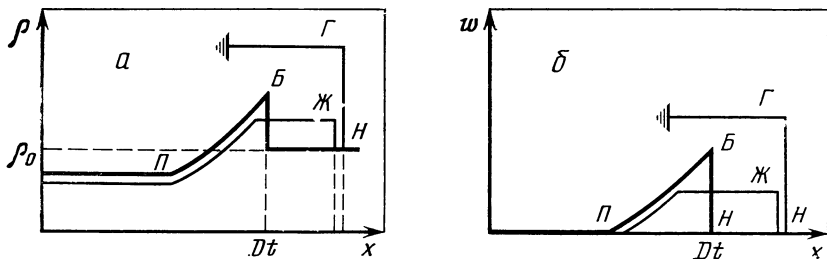


Рис. 12

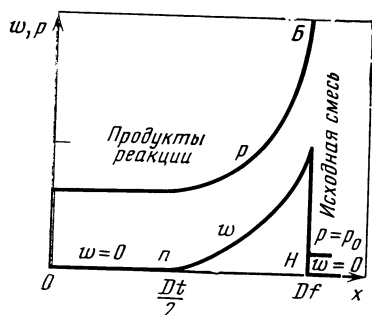


Рис. 13

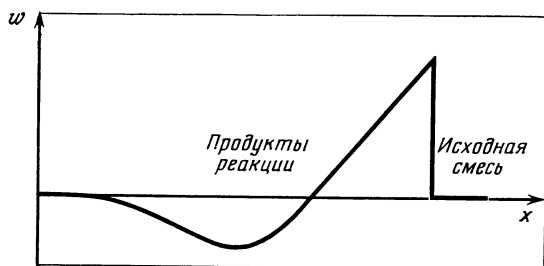


Рис. 14

При большей скорости детонации возможны два режима, соответственно двум точкам Ж и Г пересечения прямой НЖГ и адиабаты Гюгонно (см. рис. 11).

В первом режиме, отвечающем меньшему давлению $D > w + c$, уравнения газодинамики допускают решение, удовлетворяющее граничному условию. Во втором режиме единственное решение уравнений, $v = \text{const}$, $w = \text{const}$, не удовлетворяет граничному условию. Соответствующее состояние движения удовлетворяет только тому граничному условию, которое осуществляется на поршне, движущемся со скоростью ⁴ w .

Впервые автором было рассмотрено также сферическое распространение детонационной волны (1942 г.). На рис. 13 показано распределение давления и скорости в случае минимальной скорости детонации. Распределение это отличается любопытными конкретными особенностями: сразу после окончания реакции имеет место чрезвычайно резкое, замедляющееся потом расширение; в волне разрежения $x > (w + c)t$.

В движении находится 92% всего реагировавшего вещества.

Рассмотрение двух других режимов приводит к выводам, аналогичным одномерному случаю, в частности снова состояние Г дает решение, не удовлетворяющее условию $w = 0$ в центре сферы.

Автором было рассмотрено также распространение детонации в длинной трубе, в которой благодаря теплоотдаче и трению о стенки трубы достигается стационарное распределение, движущееся вместе с фронтом волны. На рис. 14 показано распределение скорости, найденное в случае минимальной скорости детонации. Обращает на себя внимание изменение знака скорости в ходе расширения.

Перемена направления движения отчетливо видна на фотографиях Диксона и ранее не имела объяснения.

Конечное состояние продуктов при учете трения и теплоотдачи естественно достигается тогда, когда продукты полностью заторможены и охлаждены до температуры стенок.

Расстояние, на котором достигается такое состояние, зависит от интенсивности теплоотдачи и трения; в соответствии с законами турбулентного потока оно достигает десятков диаметров трубы.

⁴ Картины движения (так же как и несовместимость состояния Г с волной разрежения) в линейном случае известны уже давно (см. Жуге, Крюссар). В последнее время они были снова рассмотрены Грибом в неопубликованной диссертации (Ленинградский горный институт, 1940 г.), как мне об этом любезно сообщил автор диссертации.

Снова исследование уравнений показывает, что режим Γ не совместим с условиями на бесконечности, тогда как решение для режима $\mathcal{J}$ мало отличается от решения для режима B , иллюстрированного рис. 14.

§ II. 4. МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ И ОТБОР СКОРОСТИ ДЕТОНАЦИИ

До сих пор мы исследовали состояние B , отвечающее минимальной скорости, считая осуществление его экспериментальным фактом. Очевидно, что строгое обоснование необходимости этого состояния является важнейшей задачей теории.

Исключение состояний, лежащих выше точки B , следует из показанной выше невозможности для них построить режим, удовлетворяющий граничным условиям; физическая причина заключена в том, что при $D < w + c$ волна разрежения в продуктах догоняет фронт детонации и ослабляет его.

Однако неубедительны, ошибочны все попытки, встречающиеся в литературе, с помощью гидродинамических или термодинамических аргументов исключить состояния типа $\mathcal{J}$. Принципиальная ошибочность их видна из построенных нами режимов, удовлетворяющих всем уравнениям и условиям. При последовательном поджигании одного слоя смеси за другим внешним источником зажигания со скоростью, превышающей минимальную, осуществляется именно режим типа $\mathcal{J}$. Обоснование того, что в распределении детонации (без какого-либо внешнего источника зажигания) режимы эти не осуществляются, должно в действительности следовать из рассмотрения механизма реакции. Обоснование это было дано впервые автором.

Взгляды на механизм реакции в волне, встречающиеся в литературе, отличаются большим разнообразием.

Существует общее убеждение о том, что большая линейная скорость распространения детонации, в тысячи раз превышающая нормальную скорость распространения пламени, указывает на большую скорость химической реакции.

Ряд авторов считает, что реакция вызывается сжатием исходного вещества ударной волной (Вьей, Нернст и Вендландт, Жуге, Соколик). Беккер, по аналогии с теорией ударной волны, полагает, что в переносе реакции от слоя к слою играет роль теплопроводность, и выступает против предположения о поджигании ударной волной.

В ударной волне, как известно, изменение состояния происходит на длине свободного пробега молекул в газе. Внешняя аналогия теории детонации и теории ударной волны наталкивала ряд авторов на мысль, что фронт детонации столь же резок, как и фронт ударной волны. В пользу «мгновенной» реакции высказывается Жуге.

Но протекание химической реакции на одной или даже нескольких длинах пробега весьма удивительно, и для объяснения такой большой скорости реакции и большой скорости распространения привлекались электроны и излучение, квантовомеханический резонанс коллективно движущихся частиц, прямой удар быстрых активных центров цепной реакции. В последнем объяснении Льюис подсчитывает кинетическую энергию и скорость центров и так получает «прекрасное совпадение с измеренной скоростью детонации». Цена такого совпадения станет понятна, если учесть, что, например, в смеси $C_2H_2 + NO$ Льюис рассчитывает скорости атома кислорода, молекулы азота и атома углерода (!). Среднее арифметическое (!) этих

трех значений скорости совпадает с измеренной скоростью с точностью 0,6% (1930 г.).

Иост признает необходимость по крайней мере тысяч столкновений молекул для реакции и делает отсюда поспешный вывод о невозможности стационарного распространения детонации (1939 г.).

Не вдаваясь в детальную критику приведенных точек зрения, изложим наши представления о ходе реакции.

Причиной, вызывающей химическую реакцию, является внезапный и энергичный нагрев смеси при сжатии ее ударной волной, которая является частью комплекса, называемого «детонационная волна». Сжатие ударной волной происходит настолько быстро, что за время сжатия химический состав совершенно не успевает измениться. В сжатом газе протекание химической реакции сопровождается расширением его и изменением давления.

Все происходящие в детонационной волне процессы мы подчиняем условию ее (волны) стационарности: структура должна быть такой, чтобы волна как целое перемещалась в пространстве, не деформируясь.

Выражение скорости распространения детонационной волны относительно неподвижной смеси дано было раньше (II.2.4). Это выражение не содержит теплоты реакции; оно следует из уравнений количества движения и сохранения вещества.

Выражение (II.2.4) применимо поэтому и к любому промежуточному состоянию, в котором выделилась лишь часть энергии реакции или вообще произошло только сжатие; в § II.2 мы применили (II.2.4) к окончательным продуктам реакции. Условие стационарного распространения обозначает равенство скоростей, с которыми распространяется всякое промежуточное состояние. Отсюда следует элементарная связь:

$$p = p_0 + (D/v_0)^2(v_0 - v). \quad (\text{II.4.1})$$

При постоянном (одинаковом для всех состояний) D последнее равенство представляет собой уравнение прямой линии в координатах p , v , проходящей через исходную точку p_0 , v_0 ; этому уравнению, как сказано, удовлетворяет не только конечное состояние продуктов реакции, но и всякое промежуточное состояние⁵.

⁵ Впервые Иришоу отметил, что акустическая волна произвольной формы сможет распространяться, не деформируясь (так, что все состояния распространяются с одинаковой скоростью, т. е. стационарно) только в случае линейной связи давления и удельного объема. В действительности адиабатическая связь давления и объема не линейна, и в этом заключается причина открытой Пуассоном и Стоксом и исследованной Раманом деформации акустических волн, приводящей к образованию ударных волн.

Ренкин полагает, что линейная связь между давлением и объемом имеет место при изменении состояния в ударной волне; отклонение от закона адиабаты $pv^\kappa = \text{const}$ зависит от действия теплопроводности во фронте ударной волны. В действительности в ударной волне имеет место одновременное действие и теплопроводности, и вязкости, так что закон изменения состояния отличается и от адиабаты Пуассона, и от линейной связи. К тому же сама постановка вопроса о связи давления и объема при сжатии в ударной волне допустима лишь в случае волн малой амплитуды; при большой амплитуде изменение состояния происходит за время порядка времени свободного пробега молекул в газе. Подробно об этом см. в монографии автора [9].

В теории детонации впервые предположение об изменении состояния в ходе химической реакции по линейному закону (II.4.1) высказал Михельсон. Не зная об его исследовании, эту же точку зрения высказали в неопубликованной работе Тодес и Измайлов. В обоих случаях предполагалось, что в плоскости p , v по прямой, проходящей через точку $H(p_0, v_0)$ и удовлетворяющей (II.4.1), движение начинается из точки H ; это означало бы химическую реакцию в начальном состоянии при комнатной темпера-

чении скорости. Но для того чтобы, следуя из точки *Ш*, попасть в *Ж*, необходимо было бы, после того как закончится реакция (*Г*), добавить еще некоторое количество тепла, чтобы дойти до середины отрезка *ГЖ*, и после этого отнять это тепло. Путь от *У* к *Б* или от *Ш* к *Г* целиком проходит через состояния, промежуточные по количеству выделявшейся энергии между исходной смесью и ее продуктами реакции; в ходе реакции все эти промежуточные состояния осуществляются. Путь от *Ш* к *Ж* частично (на участке *ГЖ*) лежит в области состояний, для осуществления которых нужно было бы выделение энергии в количестве, превышающем теплоту реакции смеси; соответствующие состояния недостижимы в ходе реакции, и поэтому состояние *Ж* неосуществимо при реакции смеси, сжатой ударной волной.

Только точка касания *Б* удовлетворяет сразу двум условиям: она может быть достигнута в процессе химической реакции газа, сжатого ударной волной (скачок *НУ* и спуск *УБ*), и в то же время состояние *Б* совместимо с условиями расширения продуктов детонации по окончании реакции (скорость детонации в состоянии *Б* в точности равна скорости распространения возмущения в продуктах реакции).

Таким образом, отбор одного определенного значения скорости детонации, одного возможного состояния продуктов реакции зависит от принятого механизма химической реакции, возбуждаемой сжатием в ударной волне.

Строгое аналитическое доказательство утверждений:

1) несовместимости состояний типа *Г* с граничными условиями,
2) неосуществимости состояний типа *Ж* при реакции вещества, сжатого ударной волной,

3) того, что состояние продуктов реакции, в котором скорость детонации минимальна, совместимо с граничными условиями движения продуктов реакции после ее окончания и что это состояние может быть достигнуто при химической реакции сжатого ударной волной вещества, — дано нами для трех типичных случаев: распространения детонации без потерь в трубе, распространения детонации в бесконечно длинной трубе при учете теплоотдачи и торможения продуктов реакции о стенки трубы и, наконец, для сферического распространения детонации при центральном зажигании в отсутствие потерь. Здесь мы останавливаемся на математических деталях доказательства, основные идеи и результаты которого изложены выше⁶.

Теперь мы в состоянии отчетливо представить себе соотношение между теорией ударной волны и теорией детонации.

В обеих теориях мы исходим из уравнений сохранения, которые применяем к сопоставлению начального состояния вещества (до сжатия, до реакции) и конечного состояния (сжатого или прореагировавшего) вещества.

Написание уравнений сохранения не предполагает само по себе мгновенности перехода из одного состояния в другое. Единственное условие за-

⁶ Тот факт, что в действительности при детонации газообразных смесей осуществляется именно состояние *Б*, был открыт одновременно с составлением уравнений сохранения для вещества, по которому распространяется химическая реакция (Чепмен, Жуге).

Чепмен полагал, что состояние *Б* отвечает максимуму энтропии, и считал это обстоятельство достаточным для обоснования отбора состояния *Б*. Жуге и Крюссар показали, что на кривой *ГБЖ* в точке *Б* энтропия минимальна. При этом вновь встал вопрос об отборе *Б*. Несовместимость состояний типа *Г* с граничными условиями — с волной разрежения — бросается в глаза и общеизвестна (Жуге, Беккер, Иост, Гриб).

Существенно новым является изложенное выше принадлежащее автору доказательство неосуществимости состояний типа *Ж*, завершающее теорию скорости детонации.

ключается в том, чтобы переход не был растянут на такое время, при котором внешние потери заметно уменьшат выделение энергии, уменьшат скорость; при распространении возмущения в трубе для выполнения уравнений сохранения нужно только, чтобы реакция не затягивалась больше, чем на время прохождения движущимся газом пути в несколько диаметров трубы.

В ударной волне сжатие сопряжено с изменением энтропии, единственным источником которого являются диссипативные силы — вязкость, теплопроводность; при расчете мы получаем ничтожную глубину фронта, ничтожное время сжатия в ударной волне. Подчеркнем здесь, что это есть результат расчета, а не предположение, необходимое для написания уравнений сохранения.

В детонационной волне изменение состояния — после столь же быстрого сжатия — зависит от протекания химической реакции и растягивается в соответствии с кинетикой реакции; единственное ограничение заключается в том, чтобы волна (зона реакции) не растягивалась на длину во много раз больше диаметра трубы; сравнение с ударной волной показывает только, что роль теплопроводности и диффузии активных центров в детонационной волне ничтожна⁷. Но они и не нужны: доведенная до высокой температуры смесь вступает в реакцию и реагирует под влиянием активных центров, созданных тепловым движением и умножившихся в ходе реакции, каждый собой реагирует, не обмениваясь теплом и центрами с другими слоями.

Существенно то, что во всей зоне реакции скорость передачи акустического возмущения $w + c$ превышает скорость детонации: расширение одного слоя, вызванное выделением тепла реакции, передается другому и дальше — исходной смеси. Механизм распространения детонации заключается именно в передаче давления от слоя к слою, так же, как механизм медленного горения заключается в передаче тепла от нагретых реакций слоев следующим.

Прямое экспериментальное доказательство возможности быстрого воспламенения газа при сжатии ударной волной было дано Лейпунским и автором. Сжатие ударной волной осуществлялось путем простреливания взрывчатой смеси быстрой пулей из специального мелкокалиберного ружья. Впереди тела, летящего со сверхзвуковой скоростью, образуется стационарная ударная волна, скорость которой относительно газа равна скорости тела; этим условием определяются амплитуды давления и температуры в волне. Время пребывания газа в сжатом состоянии не превышало 10^{-5} с. При скорости пули 1700—2000 м/с наблюдалось воспламенение смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 5 \text{Ar}$.

§ II. 5. УСЛОВИЯ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Если сравнивать детонацию с другими явлениями горения, то мы найдем больше сходства с самовоспламенением, нежели с распространением пламени: в детонационной волне в реакцию вступает исходная смесь, не разбавленная продуктами.

⁷ Тепловой поток пропорционален градиенту температуры, т. е. обратно пропорционален тому расстоянию, на котором меняется температура. Для весьма резкой ударной волны большой амплитуды тепловой поток — порядка энергии самой смеси. Ширина детонационной волны больше ширины ударной волны приблизительно в v раз, где v — среднее число столкновений, необходимое для реакции. Соответственно в v раз меньше тепловой поток. Так как обычно $v \gg 10^3$, то поток, переносимый теплопроводностью, составляет меньше одной тысячной доли энергии смеси, так что им полностью можно пренебречь.

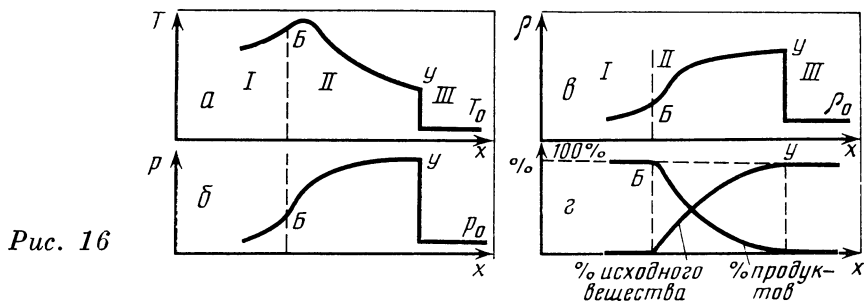


Рис. 16

Протекание реакции сопровождается изменением состояния по своеобразному закону: реакция идет не при постоянном объеме или постоянном давлении, а при постоянной скорости распространения, что приводит к линейной связи давления и объема.

Выделение тепла сопровождается расширением, притом расширением настолько значительным, что давление падает. На протяжении большей части реакции выделение тепла сопровождается ростом температуры.

Несколько ранее конца реакции температура достигает максимума, и выделение последних порций тепла сопровождается столь сильным расширением, что температура несколько (всего на $100\text{--}200^\circ$) падает: теплоемкость системы, взятая при постоянной скорости c_d (подобно тому, как мы говорим о c_p или c_v), меняет знак, отрицательна в узкой области состояний, близких к конечному.

Существенно, однако, то, что энтропия при выделении тепла неизменно возрастает, достигая максимума как раз в момент окончания реакции⁸.

В результате роста температуры и накопления активных центров мы можем ожидать роста скорости реакции в начальной стадии; скорость реакции уменьшается, приближаясь к нулю лишь тогда, когда концентрация реагирующего вещества приближается к нулю или термодинамически равновесной (в случае значительной диссоциации).

На рис. 16 (где I — продукты реакции; II — зона реакции; III — исходная смесь) показаны построенные с учетом сделанных замечаний примерные кривые распределения температуры (а), давления (б), плотности (в) и процентного содержания исходных и конечных продуктов реакции (г).

Изменение состояния в ударной волне У можно считать абсолютно резким (отметим, что состав при этом не меняется). Изменение состояния от У до В, сопровождающее химическую реакцию, занимает в пространстве глубину, равную произведению скорости движения сжатого газа относительно волны и времени химической реакции. Время химической реакции определяется в основном наиболее медленной ее стадией начального разгона и зависит, следовательно, от способности смеси к самовоспламенению и от температуры, достигаемой в ударной волне.

⁸ Возвращаясь к рис. 15, подчеркнем, что энтропия максимальна в точке В в состоянии, отвечающем окончанию реакции, сравнительно с другими состояниями, распространяющимися с той же скоростью (точки на прямой НБУ), т. е. сравнительно со всеми другими состояниями в данной детонационной волне, в которых часть тепла еще не выделялась или уже рассеяна в окружающую среду. Жуге и Беккер отмечают, что сравнительно с состояниями продуктов реакции, удовлетворяющими уравнениям сохранения (точки на адиабате Гюгонио ГВЖ), энтропия в В минимальна. Но другие точки отвечают в этом случае другой скорости, другому режиму (а не другим состояниям в том же режиме), и сравнение с ними не позволяет сделать какие-либо физические выводы.

Учет потерь (§ II.7) приводит к тому, что время химической реакции в волне не может быть произвольным; для того чтобы детонация смеси была возможной, время реакции не должно превышать определенной величины, максимально допустимое время реакции тем больше, чем меньше внешние потери. Таким образом, в заданных условиях период индукции самовоспламенения определяет способность смеси к распространению детонации. Последнее утверждение в сочетании с неправильными представлениями о величине T_y (температуры, при которой происходит самовоспламенение) и о допустимой величине периода индукции имеется в работах Соколика, Ривина и др. (Институт химической физики). Их расчеты абсолютных величин не имеют ценности, но сравнительные данные по влиянию малых концентраций примесей на способность к детонации и на самовоспламенение инертных смесей окиси углерода, метана представляют выдающийся интерес и являются ценным подтверждением взглядов, изложенных выше. Весьма показательно, что примеси, никак не влияющие на скорость детонации, заметно расширяют пределы (концентрационные, по давлению), в которых возможно распространение детонации. Эти же примеси расширяют пределы и ускоряют тепловое самовоспламенение смесей, как справедливо отмечают цитированные авторы.

§ II. 6. ПРИЛОЖЕНИЕ К ХИМИИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Скорость распространения детонации, в отсутствие потерь и после отбора определенного состояния продуктов реакции, оказывается зависящей от термодинамических свойств исходной смеси: теплоты реакции, изменения числа молекул при реакции, теплоемкости и диссоциации при развивающихся температурах.

Первые исследования поведения газов при высокой температуре были сделаны Бунзеном и Ле Шателье взрывным методом. При этом, не имея количественных сведений о диссоциации, Ле Шателье пришел к выражениям теплоемкости, значительно отличающимся при высокой температуре от известных нам сейчас истинных значений (например, для CO_2 при 3000 К $c_v = 26,7$ кал/моль вместо истинного 13,1).

Первые расчеты Жуге, проведенные с помощью этих значений теплоемкости, дали удовлетворительные совпадения. Причина этого заключается как раз в том, что теплоемкость и диссоциация, ошибочные каждая в отдельности, были подобраны Ле Шателье в соответствии с максимальным давлением взрыва в тех же смесях, в которых измерялась скорость детонации. Согласие скорости с вычисленной Жуге не доказывает правильности всех предпосылок его расчета в отдельности; примерно такое же согласие можно получить применением формулы, непосредственно связывающей скорость детонации с давлением взрыва данной смеси в замкнутом объеме:

$$D^2 = 4,44 p_{\text{взр}} v_0$$

(все величины в абсолютных единицах: D — в см/с, p — в дин/см², v_0 — в см³/г).

В настоящее время наши познания о теплоемкости и диссоциации газов при высокой температуре чрезвычайно подвинулись вперед, главным образом трудами американских ученых. Однако и сейчас для решения ряда вопросов химии высоких температур необходим анализ опытных данных, относящихся к явлениям горения, взрыва и детонации.

Определение скорости детонации представляет ряд преимуществ, практических и принципиальных, по сравнению с измерением давления взрыва: проще аппаратура, не требуется механической системы, выше точность эксперимента.

Правда, расчеты, относящиеся к детонационной волне, сложнее элементарного расчета взрыва, но в действительности явление взрыва осложнено неравномерностью температуры продуктов взрыва.

Мы использовали имеющиеся в литературе данные о скорости детонации для решения нескольких вопросов химии высоких температур (расчеты произведены совместно с аспирантом Ратнером).

При детонации смеси дициана с кислородом вследствие экзотермичности дициана развиваются чрезвычайно высокие температуры: по приближенной оценке Михельсона (1920 г.), температура превышает 6000 К.

Вычисление скорости детонации смеси $C_2N_2 + O_2$ связано с учетом диссоциации окиси углерода с образованием свободного атома углерода. Химические постоянные веществ, принимающих участие в реакции (CO , C , O , O_2), известны достаточно хорошо. Однако до сих пор существует большая неопределенность в величине энергии диссоциации окиси углерода, причем дискуссия продолжается до настоящего времени *. Величина теплоты диссоциации окиси углерода представляет большой интерес также потому, что она связана простыми термохимическими соотношениями с теплотой испарения углерода и энергией, необходимой для расщепления любых органических молекул на составляющие их атомы.

В литературе приводятся следующие значения теплоты диссоциации окиси углерода (ккал/моль): 166 — Шмид (1938 г.), 210 — Герцберг (1937 г.), 256 — Кон (1920 г.), Кинч и Пенни (1941 г.). В последней заметке Герцберг приходит к выводу, что теплота диссоциации не больше 221 ккал/моль.

Покажем, как то или иное предположение о теплоте диссоциации влияет на состав продуктов реакции при одинаковой температуре (табл. 6).

Таблица 6. Влияние теплоты диссоциации на состав продуктов реакции (в %)

Q_d , ккал/моль	CO	N ₂	C	O	N	NO	CN	CO ₂
$T = 4000 \text{ K}$								
166	59,0	32,3	4,1	0,8	0,7	0,6	0,0	2,5
$T = 5000 \text{ K}$								
166	45,6	26,3	12,8	8,1+1% O ₂	3,9	2,2	0,1	1,1
210	52,6	29,6	1,2	1,2	4,3	0,3	0,6	0,2
256	64,0	29,7	0,0	0,8	4,3	0,2	1,0	0,0
$T = 6000 \text{ K}$								
210	51,4	21,0	5,9	5,5	13,7	1,3	1,1	0,1
256	57,8	20,5	0,4	2,7	14,9	0,6	3,1	0,0

Результаты расчета скорости детонации в трех предположениях сведены в табл. 7 (в первой графе дано принятое значение теплоты диссоциации Y , во второй — температура продуктов реакции и в третьей — скорость детонации D).

* См.: Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. М.: Наука, 1979, т. 2, кн. 1, с. 25.— *Прим. ред.*

Экспериментально Диксон определил скорость детонации эквимолекулярной смеси в 2728 м/с (1903 г.). В более поздней работе Кемпбелла (1922 г.) найдена скорость 2667 м/с.

Наилучшим образом наблюдавшееся значение скорости детонации согласуется именно с предположением о максимальном значении теплоты диссоциации, минимальном количестве атомного углерода в продуктах реакции. Следует отметить, что, чем меньше количество атомного углерода, тем меньше чувствительность скорости детонации к выбору теплоты диссоциации: изменение Y на 44 ккал (с 166 до 210) меняет скорость на 170 м/с, изменение Y на 46 ккал (с 210 до 256) меняет скорость всего на 50 м/с.

Таблица 7. Расчет скорости детонации

Y , ккал/моль	T , К	D , м/с
166	4640	2440
210	5420	2610
256	6610	2660

Таблица 8

Состав смеси	Предположение	T , К	Вычисленное D , м/с	Измеренное D , м/с	
				Диксон	Кемпбелл
$C_2N_2 - 3O_2$	Первое	3655	2040	2110	—
	Второе	4095	2135		
$C_2N_2 \div O_2 \div 2N_2$	—	4395	2265	2166	2230

Реально оценивая точность расчета и эксперимента, можно сделать вывод, что данные по скорости детонации во всяком случае исключают возможность теплоты диссоциации, меньшей 210 ккал. Таким образом, эти данные оказываются ценным дополнением к соображениям Герцберга и в совокупности определяют

$$Y = 220 \text{ ккал/моль}, \quad L = 134 \text{ ккал/ат}$$

(L — теплота сублимации углеродного атома).

Мы подробно остановились на этом примере в связи с естественным интересом к предельно высоким температурам, которые развиваются при химической реакции. Не менее интересны результаты исследования разбавленных смесей дициана с кислородом. Данные Диксона, согласно которым в смесях, разбавленных азотом, скорость больше, чем в смесях, разбавленных кислородом, везде приводятся как доказательство того, что окисление CO до углекислоты не успевает пройти в волне.

Наши расчеты опровергают эту точку зрения. Дело в том, что при высокой температуре кислород интенсивно потребляет энергию на диссоциацию; не будь реакции окиси углерода с кислородом, скорость в смеси, содержащей избыток O_2 , была бы еще ниже экспериментальной. С другой стороны, диссоциация углекислоты ограничивает полноту реакции окиси углерода.

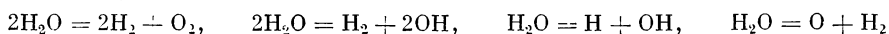
В табл. 8 сопоставлены с опытом скорости детонации, вычисленные: 1) в предположении, которое обычно делается, что скорость реакции $2CO \div + O_2 = 2CO_2$ настолько мала, что CO_2 в волне совершенно не образуется и не должен учитываться при расчете скорости; 2) в обратном предположении, что обратимая реакция $2CO + O_2 = 2CO_2$ настолько быстро идет, что в волне устанавливается термодинамическое равновесие, отвечающее давлению и температуре продуктов.

Параллельно приведены данные для смеси, разбавленной азотом, в которой образование CO_2 не может иметь места за недостатком кислорода, и оба предположения дают один результат.

Предположение второе дает совпадение с опытом значительно лучшее, чем первое.

Итак, опытные данные при количественной их обработке приводят к выводам, диаметрально противоположным тем, которые сделал сам экспериментатор, а за ним и другие авторы.

Как механизм реакции отражается на скорости детонации, видно из следующего сравнения двух реакций: водорода с кислородом и водорода с хлором. Скорость детонации, вычисленная в предположении установления полного химического равновесия, в обоих случаях одинаково зависит от давления. В случае водорода с кислородом диссоциация H_2O при любом направлении реакции



протекает с увеличением числа молекул и, следовательно, подавляется при повышении давления.

В случае водорода с хлором, казалось бы, диссоциация по уравнению



приводит к независимости состава, температуры и скорости от давления. В действительности в основном диссоциация идет по уравнению



и, следовательно, зависит от давления. Так, при атмосферном начальном давлении расчет с учетом всех возможных реакций приводит к такому равновесному состоянию: температура 3130 K, давление 21 атм, состав — HCl 80,4 %, H_2 5,8 %, Cl_2 2 %, H 1,4 %, Cl 12,5 %.

Концентрация молекулярного хлора, получающегося по реакции (I), мала по сравнению с концентрацией атомного хлора, образовавшегося из HCl по реакции (II) и частично по реакции $\text{HCl} = \text{H} + \text{Cl}$ с еще большим увеличением объема.

В табл. 9 сопоставимы результаты термодинамических расчетов и измеренные значения скорости детонации при начальном давлении 200 и 760 мм (данные Диксона (1903 г.) и Института химической физики (1934 г.).

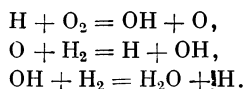
Таблица 9

Состав смеси	p_0 , мм	Вычисленное		Измеренное			
		D , м/с	Δ , % *	Диксон		ИХФ	
				D , м/с	Δ , % *	D , м/с	Δ , % *
$\text{H}_2 + \text{O}_2$	200	2760	2,5	2627	6,9	2685	7,1
	760	2820		2821		2835	
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2$	200	1680	2,3	—	—	1729	0,7
	760	1720		—	—	1741	

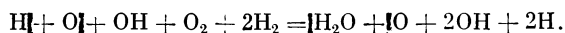
* Δ , % = $\frac{(D_{760} - D_{200})}{D_{760}} 100\%$.

В то время как зависимость от давления вычисленной скорости в обеих смесях одинакова, зависимость, найденная на опыте, существенно различна. Как можно объяснить это различие?

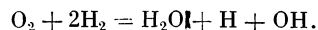
Реакция водорода с кислородом идет по механизму разветвляющихся цепей:



Если мы просуммируем эти три реакции, то получим



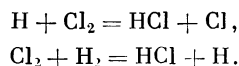
Сокращая общие для обеих сторон члены, найдем



Таков итог одного полного звена цепи: ценой образования одной молекулы воды получены два новых активных центра. Реакция практически термонейтральна. В первой стадии реакции накапливаются огромные количества центров, при рекомбинации которых и выделяется теплота реакции. Рекомбинация прекращается при достижении равновесной концентрации центров; скорость рекомбинации пропорциональна кубу давления.

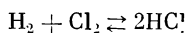
В реакции водорода с кислородом подход к равновесию происходит со стороны избытка атомов и радикалов, количество выделившегося тепла реакции асимптотически, постепенно подходит к термодинамическому пределу; замедленное выделение тепла при низком давлении увеличивает потери, вызывает дополнительное (сверх зависящего от равновесной диссоциации) падение скорости (см. ниже, § II.7).

Иначе обстоит дело в смеси водорода с хлором. Известен механизм реакции — цепь Нернста, побочные реакции с примесями и рекомбинация отступают на второй план при высокой температуре в детонационной волне:



Итогом является образование двух молекул HCl из H_2 и Cl_2 без изменения числа активных центров H и Cl.

Таким образом, реакция



может пройти до равновесия при любой концентрации активных центров и, обратно, само образование хлористого водорода не вызывает увеличения числа центров.

Теплота активации реакций $\text{Cl} + \text{H}_2$ и $\text{H} + \text{Cl}_2$, составляющих существо цепи, весьма мала: теплота активации реакции диссоциации хлора, поставляющей активные центры, значительно больше. Поэтому вполне возможно образование большого количества хлористого водорода раньше, чем образуется равновесное количество атомов хлора.

Выделение тепла в первой стадии реакции сменится эндотермической реакцией диссоциации Cl_2 с образованием атомного хлора. Наша теория приводит к выводу, что в общем случае скорость детонации определяется не конечным состоянием полного равновесия, а тем состоянием, в котором выделилось максимальное количество тепла. Для водорода с кислородом

тепловыделение, вначале малое, продолжается до достижения равновесия. Для водорода с хлором выше показана возможность выделения избыточного количества тепла с последующим поглощением его (подход к равновесию с другой стороны).

Таким образом, открывается принципиальная возможность объяснения наблюдаемой для водорода с хлором независимости скорости от давления и некоторого превышения скорости над вычисленной⁹.

Приведенные материалы не содержат ни полного анализа кинетики отдельных химических реакций в волне, ни, тем более, доказательства того или иного механизма реакции с привлечением данных по детонации соответствующих смесей. Нашей целью было выяснение на приведенных примерах того, какого рода осложнений и особенностей детонации можно ожидать в сложных реакциях, т. е. в подавляющем большинстве реакций горения.

§ II. 7. ПОТЕРИ И ПРЕДЕЛ РАСПРОСТРАНЕНИЯ

В начале исследования детонации усилия ученых были направлены на доказательство общего согласия вычисленной скорости детонации с измеренной. Позже интерес был сконцентрирован именно на малых различиях вычисленных и измеренных значений скорости. Интерес этот основан на представлении, что отставание измеренного значения от вычисленного зависит от того, что часть энергии реакции не успевает выделиться в волне, выделяется где-то позже и уже не влияет на скорость детонации.

Однако сформулировать условие, от выполнения которого зависит использование той или иной части тепла в детонационной волне, не удавалось: его и нельзя было сформулировать до установления механизма протекания реакции в волне и принципиального выяснения всех вопросов теории скорости детонации.

Согласно нашей теории, при стационарном распространении детонации в трубе сжатое ударной волной и реагирующее вещество движется так, что скорость распространения возмущения в нем превышает скорость детонации (отрезок $УВ$ линии $НБУ$ рис. 15)

$$D < w - c, \quad (II.7.1)$$

где w — скорость вещества; c — скорость звука в нем; D — скорость детонации.

По окончании реакции происходят торможение и охлаждение продуктов реакции. Однако эти процессы идут уже в том состоянии, в котором

$$D > w + c. \quad (II.7.2)$$

Ход диссипативных процессов после реакции поэтому уже не оказывает никакого влияния на процесс в волне, в частности на скорость детонации.

⁹ Если бы мы рассматривали реакцию водорода с хлором в сосуде постоянного объема, максимальное давление было бы достигнуто не в равновесной смеси, а в смеси, в которой произошло образование хлористого водорода, но не прошла еще до равновесия диссоциация его до атомов хлора; значение максимального давления превысило бы рассчитанное для равновесного состояния давление. Мы отмечали связь давления и скорости детонации в начале параграфа. Сравните также условия в системе $H_2 + Cl_2$ с теми, которые необходимы для осуществления состояния $Ж$ (см. рис. 15, § II.4) с повышенной скоростью детонации.

Таким образом, границей «волны» следует считать как раз то состояние B , в котором

$$D = w + c. \quad (\text{II.7.3})$$

В весьма общем виде нам удалось показать, что такое состояние достигается в тот момент, когда вещество содержит максимальное количество тепла, т. е. когда выделение тепла реакции как раз уравновешено теплоотдачей и торможением, так что дальше теплоотдача ¹⁰ уже перевешивает над тепловыделением.

Так мы отвечаем на поставленный вопрос о том, при какой скорости реакции тепло реакции используется в волне: для этого необходимо, чтобы скорость выделения тепла превышала скорость теплоотдачи.

Таким образом, искомая скорость реакции не постоянна, и, например, в очень широких трубах (подземных галереях) может быть использована в волне энергия горения угольной пыли, хотя в лабораторной аппаратуре горение пыли оказывается настолько медленным, что о детонации не может быть и речи.

Вернемся к скорости детонации. Условие на границе волны в состоянии B требует поддержания определенной скорости реакции, чему отвечает некоторый недожог, непрореагировавший остаток, который пропорционален интенсивности теплоотдачи и обратно пропорционален удельной скорости реакции. Таков первый источник потери энергии. Более существенными в действительности являются потери в первой стадии, во время реакции на линии UB . Потери здесь меньше выделения тепла, но все же они должны быть учтены в энергетическом балансе. Для нахождения скорости детонации мы составляем уравнения, определяющие состояние B ¹¹. При этом потери должны быть учтены при составлении уравнения количества движения (в нем надо учесть силы трения о стенку) и при составлении уравнения энергии, где, кроме остатка химической энергии в продуктах реакции в состоянии B , надо учесть потери тепла в стенку трубы за время от сжатия элемента газа до достижения им состояния B .

Абсолютная величина потеря и зависящее от потерь падение скорости детонации обратно пропорциональны скорости реакции. В узкой трубке, где интенсивность теплоотдачи больше, больше падение скорости детонации и т. д.

Чрезвычайно ценным подтверждением представлений о характере потерь являются данные Щелкина (Институт химической физики), исследовавшего детонацию газовых смесей в трубках, внутренняя поверхность которых была сделана весьма шероховатой.

¹⁰ Точнее, теплоотдача и торможение трением о стенки трубки; влияние торможения с определенным коэффициентом перехода эквивалентно влиянию теплоотдачи, как показывает подробный математический анализ. Ниже, говоря о теплоотдаче, мы разумеем оба фактора. С другой стороны, наряду с выделением тепла реакции в выражении входит и изменение числа молекул при реакции (приблизительно в той же комбинации, в которой теплота реакции и число молекул входят в выражение для давления взрыва).

¹¹ Вследствие потерь осуществляемое состояние в действительности отличается от точки B , лежащей на адиабате Гюгонио, вычисленной без потерь; мы должны были бы называть его B ; при учете сопротивления линия изменения состояния при реакции UB отличается от прямой. Однако в состоянии B сохраняется основное свойство, которое отличало состояние B в теории без потерь: именно условие равенства скорости детонации и скорости возмущения $D = w + c$.

Опыты эти были поставлены в связи с представлением Щелкина о роли турбулизации газа в возникновении детонации. Однако они дали одновременно ценный материал по влиянию внешних условий на стационарное распространение детонации. Скорость детонации заметно падала в шероховатых трубках по сравнению с гладкими, что доказывает роль гидравлического сопротивления трубы, роль потерь на торможение газа в процессе реакции в детонационной волне ¹².

Учет потерь открывает возможность понять, в зависимости от каких факторов в одних взрывчатых смесях может распространяться детонационная волна, в то время как в других она не распространяется и, будучи вызвана, затухает, т. е. построить теорию предела распространения детонации.

Чем больше время химической реакции, тем больше уменьшение скорости детонации.

В свою очередь от скорости детонации зависят давление и температура, достигаемые при сжатии газа ударной волной данной скорости (положение точки $У$). Понижение скорости детонации влечет за собой понижение температуры, при которой должна начаться реакция; для реакции, которая идет наиболее медленно именно вначале, температура, достигаемая в ударной волне, и определяет в основном время реакции. Таким образом, в элементарной формулировке теория предела сводится к трем уравнениям)

$$D = D_t - \beta\tau, \quad (II.7.4)$$

$$\tau = \gamma \exp(A/RT_y), \quad (II.7.5)$$

$$T_y = MD^2, \quad (II.7.6)$$

где D — скорость детонации; D_t — «теоретическая» скорость детонации, вычисленная в отсутствие потерь; τ — время реакции; β — коэффициент, характеризующий потери, вычисляется из теории турбулентного теплообмена и сопротивления, обратно пропорционален диаметру трубы; γ — постоянная, зависящая от состава смеси, характеризует скорость реакции;

¹² Мы говорим о потерях (конвективной теплоотдаче и трении о стенки трубы) для очень быстрого процесса, заканчивающегося раньше, чем вещество успеет пройти вдоль трубы расстояние, равное нескольким диаметрам трубы: это расстояние мы считываем от места, в котором ударная волна резко приводит газ в движение и нагревает его, до места, в котором данный элемент газа достигает состояния B . Известно, что на малом расстоянии непосредственно охлаждающее и тормозящее действие стенки распространяется на сравнительно узкий, прилегающий к стенке слой газа и не захватывает всего сечения трубы. Не опровергает ли это наши представления? Нет, так как изменение скорости и плотности (зависящей от температуры) газа, находящегося в слое, прилегающем к стенке трубы, неизбежно повлияет и на скорость в центральном ядре потока, потому что задан по величине и не может измениться общий поток вещества через все сечение трубы. Для того чтобы удовлетворить условию постоянства потока и соответственно изменить скорость в центральном ядре, должно будет измениться давление в данном сечении. В потоке, в котором скорость распространения возмущения превышает скорость детонации (как это имеет место для состояний в волне), изменение давления в одном сечении вызовет некоторую перестройку всего течения, в частности также изменение амплитуды и скорости самой волны. Таким образом, локальное непосредственное действие стенки на вещество, находящееся в волне, не противоречит влиянию соответствующих потерь тепла и количества движения на весь режим и на скорость распространения детонации. По сравнению с упрощенным одномерным расчетом, в котором предполагается, что теплоотдача и трение равномерно распределены по всему сечению, достаточно сложный расчет действительной картины с учетом неравномерного распределения по сечению дает для скорости детонации результаты, отличающиеся только численными множителями.

A — теплота активации реакции; T_y — температура сжатия в ударной волне скорости D ; M — постоянная, зависящая от молекулярного веса, теплоемкости смеси, вычисляется из теории ударной волны.

Первое уравнение описывает падение скорости детонации, зависящее от потерь в ходе реакции. Второе уравнение представляет собой зависимость времени реакции от начальной температуры. Третье уравнение есть предельная зависимость температуры газа, сжатого ударной волной, от скорости ударной волны; простой вид формула приобретает для случая мощной ударной волны $D \gg c_0$ (c_0 — скорость звука), $p_y \gg p_0$; в случае детонации соотношения эти выполняются.

Исследование системы показывает, что она отнюдь не всегда имеет вещественное решение; условие, необходимое и достаточное для существования решения, может быть записано так:

$$(2e\beta\gamma MRD_T/A) \exp(A/RMD_T^2) \leq 1. \quad (\text{II.7.7})$$

При этом оказывается, что для всех возможных режимов характерно сравнительно малое изменение скорости, тем меньшее, чем сильнее зависимость скорости реакции от температуры, чем больше теплота активации:

$$(D_T - D)/D_T \leq RT_y/2A = RMD_T^2/2A. \quad (\text{II.7.8})$$

Этот вывод действительно находится в удовлетворительном согласии со всей совокупностью опытного материала; во всех случаях мы имеем дело либо со сравнительно медленным или нестационарным распространением пламени, либо с детонацией, скорость которой мало отличается от расчетной. По мере изменения условий в направлении, затрудняющем детонацию (уменьшение диаметра трубки, понижение давления, разбавление взрывчатой смеси инертными газами), происходит падение скорости; разность между вычисленной и измеренной скоростью детонации растет. Однако раньше, чем эта разность станет значительной и превысит 10—15% D , наступает предел и стационарное распространение детонации прекращается вовсе (Вендландт, Бретон). Таким потерям в трубе диаметром 10—20 мм отвечает время реакции, не превышающее $(2 \div 3) \cdot 10^{-4}$ с.

Величина эта, малая по сравнению с периодами индукции, измеренными обычными методами при более низкой температуре, весьма велика по сравнению с временем сжатия в ударной волне: 10^{-10} — 10^{-11} с.

§ II. 8. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ДЕТОНАЦИИ В ШЕРОХОВАТЫХ ТРУБАХ

Мы упоминали опыты Щелкина: в стеклянные трубы внутрь вставлялись спирали, свитые из проволоки. Спирали прилегали к внутренним стенкам трубки так, что поверхность трубки становилась шероховатой, причем величина шероховатости задавалась диаметром проволоки, из которой свита спираль. В этих опытах наблюдалось значительное падение скорости детонации по сравнению с расчетной скоростью и скоростью, наблюдавшейся при прочих равных условиях в гладкой трубе. Падение скорости естественно в том отношении, что при равном времени реакции потери увеличиваются вследствие увеличенного коэффициента сопротивления. Однако с точки зрения теории предела мы должны теперь считать удивительным

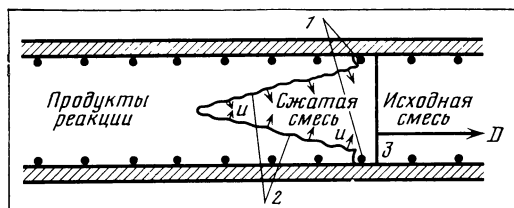
и искать специального объяснения тому, что увеличение потерь не приводит к прекращению детонации¹³.

В опубликованных опытах Щелкина скорость падала до 60—50% D_T , что несовместимо с развитой выше теорией предела; поведение детонации в шероховатых трубах в этом отношении разнится от поведения детонации в гладких трубах; мы могли бы увеличить потери и в гладкой трубе путем уменьшения ее диаметра, но в этом случае вместо стационарного распространения с пониженной скоростью мы наблюдаем прекращение распространения детонации.

В чем объяснение особого поведения шероховатых труб? С одной стороны, в шероховатой трубе, в которой сопротивление преобладает, после сжатия исходной смеси в ударной волне продолжается повышение давления и температуры; в этом отличие шероховатой трубы от гладкой меньшего диаметра, в которой увеличены и сопротивление и теплоотдача. Время реакции в шероховатой трубе должно быть отнесено не к температуре в ударной волне $T_y = MD^2$, а к другой, более высокой, температуре; в результате время реакции слабее зависит от скорости, что и дает качественное объяснение большему возможному понижению скорости.

С другой стороны, в шероховатой трубе можно представить себе принципиально иной механизм распространения детонации (сокращенно ВМ — второй механизм или воспламенения механизм). Пусть скорость детонации невелика, температура, достигаемая в ударной волне данной скорости, недостаточна для того, чтобы вызвать химическую реакцию, воспламенение сжатой смеси. В гладкой трубе этого достаточно, чтобы прекратить детонацию. В шероховатой трубе отражение ударной волны от каждой неровности сопровождается местным повышением давления и температуры, создает местные очаги воспламенения смеси. Воспламенение у поверхности дает начало распространению пламени от периферии к центру трубы. В то время

Рис. 17



как идет такое горение, ударная волна продвигается вперед, так что горение заканчивается с определенным отставанием на определенном расстоянии после прохождения ударной волны; поверхность пламени (рис. 17) образует конус, примыкающий основанием к плоской поверхности ударной волны и обращенный вершиной в сторону, обратную направлению распространения (1 — очаги воспламенения; 2 — фронт пламени; 3 — фронт ударной волны).

¹³ Если детонация не распространяется с расчетной скоростью D_T , значит реакция при соответствующей температуре MD_T^2 идет недостаточно быстро. Но тогда удивительно протекание реакции при гораздо более низкой температуре $T_y = MD^2$, отвечающей пониженной скорости D .

Сравним макроскопическую теорию такого режима с теорией нормального механизма (НМ) детонации, изложенной в § II.4 и II.5. В обоих случаях в реакцию вступает вещество, сжатое ударной волной, параметры которой определяются ее скоростью.

В нормальном механизме реакция одновременно идет во всем сечении трубы: приведенные в § II.5 кривые иллюстрируют изменение давления, температуры, состава. Вполне оправданно рассмотрение, в котором мы считаем все величины, характеризующие состояние, зависящими только от расстояния точки от фронта ударной волны. В случае ВМ в том механизме, который мы выдвинули здесь для шероховатых труб, в каждом промежуточном сечении часть вещества не реагировала вовсе (ядро потока), часть вещества полностью прореагировала (периферические слои); состояние обеих частей — состав, температура, удельный объем — резко различно; общим является только давление, практически одинаковое в данном сечении в обеих частях потока (в сжатой, но не реагировавшей смеси и в продуктах горения), но меняющееся по мере хода горения от одного сечения к другому.

Математическая формулировка теории резко осложняется; однако физические выводы в части кривой изменения давления по мере хода реакции, принципа отбора и вычисления скорости детонации и влияния на скорость детонации внешних потерь остаются практически неизменными. Как и следовало ожидать, основанная на общих законах сохранения теория давления и скорости детонационной волны оказывается мало чувствительной к механизму протекания химической реакции.

Выясним другую сторону вопроса и сравним сами условия протекания реакции. В изложении НМ мы подчеркивали, что при огромных скоростях движения ни теплопроводность, ни диффузия не играют роли, каждый элемент вещества реагирует адиабатически, связан с другими только давлением. Между тем в случае ВМ мы полагаем, что вступление в реакцию смеси обусловлено распространением пламени, т. е. процессом, зависящим от теплопроводности и диффузии. Почему в этом случае роль теплопроводности и диффузии становится заметной и существенной? Результат зависит от отказа от одномерности теории.

В одномерной теории НМ мы можем представить себе только плоский фронт пламени, температура меняется только в зависимости от координаты, вдоль которой распространяется волна, направление градиента температуры совпадает с направлением распространения; мал градиент, мала (равна сечению трубы) поверхность, сквозь которую переносится тепло.

В теории ВМ мы отказываемся от одномерности; наибольшие разности температуры имеют место в каждом сечении между сгоревшим и несгоревшим веществом.

Локальный градиент температуры в зоне пламени теперь гораздо больше, чем это отвечает продольному изменению средней температуры.

Вместе с тем резко увеличилась и поверхность, через которую идет поток тепла, в отношении поверхности конуса к поверхности его основания¹⁴. Эти причины вполне объясняют роль теплопроводности в ВМ; такие же соображения относятся и к диффузии.

¹⁴ Сюда добавляется еще влияние неровности поверхности конуса, зависящее от турбулентности потока сжатого газа.

Почему ВМ неосуществим в гладкой трубе? В этом случае после сжатия в ударной волне, одинакового по всему сечению, происходит охлаждение вещества в периферическом слое. Поэтому либо температура сжатия достаточна и реакция идет сразу во всем сечении (НМ), либо реакция вовсе не идет. В теории ВМ распространение пламени обеспечивает сгорание смеси во всем сечении трубы после воспламенения ее у стенок; однако необходим еще и механизм воспламенения, которое следовало бы за распространением ударной волны; для этого скорость распространения пламени недостаточна; в шероховатых трубах таким механизмом является воспламенение при отражении ударной волны от неровностей.

Общее время реакции, которым определяются потери, для ВМ есть время распространения пламени от периферии к центру; время это лишь слабо зависит от температуры, достигаемой в ударной волне, откуда следует возможность (с точки зрения теории предела детонации) значительных потерь, значительного падения скорости детонации для ВМ.

§ II. 9. ТЕОРИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ДЕТОНАЦИИ

До самого последнего времени возникновение детонации при тепловом воспламенении смеси, т. е. переход медленного горения в детонацию, оставалось совершенно необъяснимым.

Детонация представляет собой распространение реакции, которому предшествует сжатие газа ударной волной огромной амплитуды; давление в этой ударной волне достигает десятков атмосфер. Как создается такая волна при распространении пламени, когда скорость пламени относительно газа в самых быстро горящих смесях не превышает 10 м/с? Переход горения в детонацию происходит через ускорение пламени, скорость которого проходит через промежуточные значения 300, 500 м/с. Каков механизм движения пламени с такой скоростью, слишком большой для распространения теплопроводности и слишком малой, чтобы можно было предположить воспламенение ударной волной?

При распространении пламени в трубах, как правило, наблюдается определенная стадия равномерного распределения пламени («uniform movement» английских авторов) с небольшой скоростью. Каковы причины ускорения пламени?

Наряду с трудными физическими вопросами имелись и формальные трудности. Три уравнения стационарного распространения реакции по смеси, находящейся в данном начальном состоянии, — уравнение сохранения вещества, уравнение количества движения и баланса энергии — имеют две группы решений: одна группа отвечает скорости распространения, меняющейся от 0 до 100—200 м/с, причем горение сопровождается расширением и незначительным падением давления, другая группа описывает детонационное распространение со скоростью 2000—4000 м/с с уменьшением удельного объема и многократным повышением давления.

Прежде всего нужно представить себе механическую картину распространения пламени с промежуточной скоростью, не уменьшающейся в теории адиабаты Гюгонио, созданной Чепменом и Жуге.

Рассмотрим ту или иную конкретную постановку опыта, например распространение пламени в длинной трубе постоянного сечения при воспламенении у закрытого конца. Горение смеси и зависящее от него расширение газа вызывают движение взрывчатой смеси перед фронтом пламени. Если

средняя скорость пламени относительно исходной смеси равна $\bar{u}$, то в единицу времени сгорает объем $\bar{u}S$ смеси, где S — сечение трубы; объем образовавшихся продуктов горения равен $n\bar{u}S$, где n — коэффициент, характеризующий изменение объема при горении, зависит от отношения температуры и числа молекул до и после реакции; обычно n лежит в пределах от 5 до 10.

Когда объем $\bar{u}S$ исходной смеси замещается объемом $n\bar{u}S$ горячих продуктов реакции, несгоревшая смесь должна передвинуться так, чтобы освободить объем, равный $(n - 1)\bar{u}S$. Таким образом, движение пламени от закрытого конца со скоростью $\bar{u}$ вызывает движение исходной смеси со скоростью $(n - 1)\bar{u}$, т. е. в 4—11 раз большей. Пламя действует так, как действует движущийся поршень, приводя в движение находящийся перед ним (пламенем) газ.

Такое движение не охватывает сразу весь газ: возмущение распространяется при малой амплитуде со скоростью звука. На рис. 18 показано распределение давления через t с после зажигания (пренебрегая потерями — теплоотдачей, торможением). Отрезок $0 - I$ занят покоящимися продуктами горения, отрезок $I - II$ — исходной смесью, движущейся со скоростью $(n - 1)\bar{u}$; справа от II простирается покоящаяся невозмущенная исходная смесь; I представляет собой фронт пламени, движущийся со скоростью $n\bar{u}$ относительно неподвижной системы координат и со скоростью $\bar{u}$, согласно условию, относительно движущейся смеси; II представляет собой фронт ударной волны.

В такой постановке задачи мы можем построить режим с любой скоростью пламени относительно невозмущенной — вдали от фронта пламени — смеси. В частности, возможны и все промежуточные между медленным горением и детонацией значения скорости. Почему они стали возможными теперь, тогда как в уравнениях адиабаты Гюгонио промежуточным значениям скорости не отвечали никакие вещественные решения?

Рассматривая в описанном режиме рис. 18 распространение пламени относительно покоящейся исходной смеси, видим, что оно стало нестационарным: с течением времени растет зона, занятая сжатым, но неореагировавшим газом $I - II$ рис. 18. С другой стороны, мы видим, что непосредственно пламя распространяется теперь не по неподвижной смеси, состояние

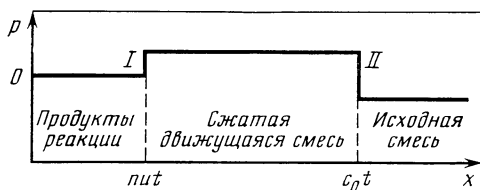


Рис. 18

которой была задано, а по смеси, движущейся и сжатой, состояние которой само зависит от скорости пламени¹⁵. По мере увеличения $\bar{u}$ уменьшается различие скорости ударной волны и скорости распространения реакции и, наконец, при скорости детонации они совпадают, реакция стационарна, не

¹⁵ Автором были прослежены с аналогичными результатами режимы распространения при всех промежуточных значениях скорости также для других случаев, в частности — для случая стационарного распространения при учете потерь на теплоотдачу и трение в цилиндрической трубе.

отставая, следует за сжатием в ударной волне, образуя стационарный, не расплывающийся комплекс. Так обстоит дело с механической возможностью промежуточных скоростей и картиной движения при промежуточных между медленным горением и детонацией режимах. Мы подготовлены теперь к выяснению физических причин, обуславливающих быстрое горение и ускорение пламени.

Пламя, как поршень, движет и сжимает перед собой газ. Нормальной скорости распространения пламени в гремучей смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ (около 10 м/с) отвечает скорость движения газа до 70 м/с; скорость эта мала по сравнению со скоростью звука в этой смеси (500 м/с). В ударной волне, вызванной распространением пламени, давление повышается с 1 до 1,5 ата, температура растет на 12° . Такое изменение состояния горячей смеси лишь незначительно меняет скорость пламени, не может объяснить ускорения пламени.

Важнейший вывод заключается в том, что ускорение пламени зависит от самого движения газа; пока весь газ движется как целое, с постоянной во всем сечении скоростью, распространение пламени по движущемуся газу не отличается от распространения пламени по покоящемуся газу. Но по мере движения газа, заключенного в трубе с неподвижными стенками, прилегающие к стенке слои газа тормозятся и соответственно ускоряется движение газа в центре трубы; распределение скорости по сечению становится неравномерным. Появляются струи газа, скорость движения которых меньше средней скорости, и струи, движущиеся быстрее.

В этих условиях скорость движения пламени относительно газа (разность скорости пламени и средней скорости газа) повышается; увеличивается количество сгорающего в единицу времени газа: движение пламени определяется максимальной скоростью газовой струи

$$\bar{u} = u_n + w_{\max} - \bar{w},$$

где $\bar{u}$ — скорость пламени относительно среднего движения газа; u_n — нормальная скорость пламени (относительно неподвижного газа); $w_{\max}$ — максимальная и $\bar{w}$ — средняя скорость газа. Соответствующее увеличение общего количества сгорающего в единицу времени газа объясняется тем, что в струе с переменной по сечению скоростью фронт пламени изгибается; в результате увеличивается его поверхность и пропорционально увеличивается количество сгорающего вещества.

К. И. Щелкин приписывает ускорение пламени турбулизации движущегося газа. Однако оценки, основанные на теории турбулентного горения, показывают, что влияние турбулизации меньше влияния профиля скорости, которое следует считать основным.

Таким образом, картина возникновения детонации сводится к следующему: горение вызывает движение газа перед фронтом пламени; торможение прилегающего к стенкам слоя газа приводит к перестройке профиля скорости; изменение профиля вызывает увеличение скорости горения, которое в свою очередь приводит к увеличению скорости движения газа; увеличенной скорости движения отвечает увеличенная скорость пламени и т. д. По мере ускорения пламени растет и амплитуда ударной волны; наконец, температура сжатия достигает температуры самовоспламенения смеси; окончена самая трудная для объяснения фаза начального ускорения пламени; легко можно доказать, что дальнейшее развитие явления после самовоспламенения приводит к распространению детонации. Действительно, само-

воспламенение характеризуется определенным значением периода индукции каждая частица газа через определенное время после сжатия ударной волной будет вступать в реакцию. Режим движения будет меняться до тех пор, пока скорость ударной волны не достигнет стационарной скорости детонации. При этом состояние сжатой смеси во время периода индукции описывается точкой *У*, состояние продуктов реакции точкой *В* (см. рис. 15). Только в таком режиме распространение ударной волны и следующей за ней с определенным постоянным отставанием по времени химической реакции станет стационарным.

В какой мере изложенная концепция согласуется с основными фактами

Наша концепция приписывает существенную роль торможению газом стенками трубы. Опыт показывает, что с увеличением диаметра трубы увеличивается расстояние, на котором детонация возникает. В сферических бомбах с центральным зажиганием возникновение детонации до сих пор не наблюдалось.

Расстояние, на котором совершается переход горения в детонацию, достигает нескольких десятков диаметров трубы. Это расстояние совпадает по порядку величины с той длиной, на которой по данным гидродинамики происходит выработка профиля скорости¹⁶.

Чрезвычайно яркий факт облегчения перехода горения в детонацию в шероховатых трубах открыт Щелкиным, который руководствовался при этом представлениями о роли турбулизации газа.

Чтобы интерпретировать этот недавно открытый, но совершенно фундаментальный факт, рассмотрим внимательнее условия движения газа. Пламя функционирует, как поршень, и написанная ранее зависимость скорости газа от скорости пламени $w = (n - 1)\bar{u}$ правильна постольку, поскольку продукты горения не охлаждаются. Поэтому для возникновения детонации особенно важно отношение сопротивления и теплоотдачи; именно в шероховатых трубах условия наиболее благоприятны, повышенное сопротивление ускоряет выработку профиля скорости, тогда как теплоотдача практически не изменяется при введении шероховатости.

Мы изложили теорию применительно к воспламенению смеси у закрытого конца трубы. Воспламенение на некотором расстоянии от закрытого конца увеличит количество сгорающего в единицу времени вещества (так как горение будет распространяться в обе стороны от места воспламенения), ускорит движение газа, зависящее от расширения его при горении. И действительно опыт показывает некоторое уменьшение расстояния возникновения детонации.

Напротив, при воспламенении у открытого конца трубы расширяющиеся продукты горения вытекают в атмосферу и создают во много раз меньшее сжатие и движение газа перед фронтом пламени. Однако по мере того, как пламя проходит дальше внутрь трубы, отток продуктов горения затрудняется вследствие гидравлического сопротивления пройденного отрезка трубы; увеличиваются сжатие и скорость движения смеси, вызванного горением. Мы приближаемся к условиям стационарного распространения пламени в длинной трубе (см. подстрочное примечание 16). Таким образом, при за-

¹⁶ Изменение давления и температуры в волне сжатия, отвечающее изменению скорости горения, происходит чрезвычайно быстро. Если бы это изменение было причиной ускорения пламени, переход горения в детонацию происходил бы на расстоянии, всего в несколько раз превышающем ширину зоны реакции в пламени, т. е. на расстоянии не более нескольких миллиметров.

жигании у открытого конца возникновения детонации затрудняется, но не становится невозможным. Вывод этот согласуется с опытом; вполне естественно также, что и в случае зажигания у открытого конца введение шероховатости облегчает переход горения в детонацию.

Для возникновения детонации необходимо, чтобы по достижении определенной амплитуды ударной волны произошло самовоспламенение смеси: такое самовоспламенение на некотором расстоянии впереди фронта пламени, т. е. там, где исключено непосредственное тепловое или диффузионное воздействие пламени, отмечено Боном и Беккером в некоторых случаях.

Однако мы знаем, что кинетические характеристики, от которых зависит скорость пламени, отличны от факторов, определяющих условия самовоспламенения: в частности, самовоспламенение относительно затруднено, а распространение пламени облегчено в случае автокаталитической реакции или реакции с разветвленными цепями.

Начальное ускорение пламени, определяющее невозможность распространения его с постоянной малой скоростью, зависит, как мы видели, от скорости пламени и гидродинамических условий распространения.

При этом вполне возможно, что при ускорении пламени, несмотря на увеличение амплитуды ударной волны, предшествующей пламени, условия самовоспламенения не будут достигнуты, самовоспламенение не наступит. Мы получим своеобразный стационарный режим быстрого распространения пламени; скорость его относительно неподвижного (далеко впереди) газа может превышать скорость звука; в действительности пламя распространяется в этом случае по смеси, сжатой ударной волной, так что скорость пламени относительно сжатого газа — подзвуковая, хотя и того же порядка, что и скорость звука. Истинная (нормальная) скорость распространения пламени относительно газа всегда составляет лишь малую часть скорости звука (см. § 1.3); в соответствии с развитой выше теорией ускорения пламени высокая скорость пламени возможна лишь за счет торможения прилегающих к стенке струй газа и связанного с этим ускорения центральных струй, несущих пламя вперед. На рис. 19 представлено расположение ударной волны (I) и пламени (2); в нижней части рисунка показан вид профиля скорости в трех сечениях. Мы назовем такой режим распространения ТМ (третий механизм или торможения механизм). Точное вычисление свойств ТМ требует трудного детального анализа конкретных гидродинамических условий.

Общие утверждения, которые можно высказать относительно ТМ, сводятся к следующим.

1. Для того чтобы возможно было распространение с большой скоростью, во много раз превышающей нормальную скорость пламени, необходимо,

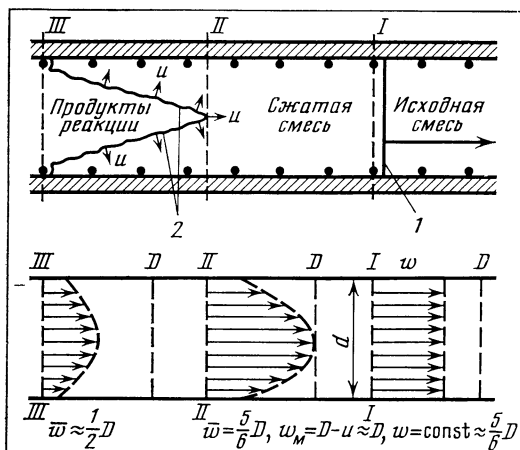


Рис. 19

чтобы торможение (трение газа о стенки) было значительно интенсивнее теплообмена газа со стенкой; такое соотношение имеет место как раз в шероховатых трубах.

2. Скорость распространения ТМ не превышает 85—87% теоретической скорости детонации D_T . Вычисление D_T производится в предположении химической реакции, протекающей после сжатия ударной волной без каких-либо тепловых или гидродинамических потерь. Между тем в случае ТМ сама возможность распространения быстрого пламени со скоростью ударной волны зависит от перераспределения скоростей в результате торможения прилегающих к стенке слоев. При составлении уравнений для всего движения в целом торможение играет роль потери, уменьшающей скорость. В действительности скорость будет еще меньше приведенного значения; к потерям в зоне гидродинамической подготовки (зоне перераспределения скорости между фронтом ударной волны и передней точкой фронта пламени, зона I—II на рис. 19) добавятся потери в зоне горения (от передней точки фронта пламени до сечения, в котором горение закончилось, зона II—III рис. 19).

3. По внешним проявлениям — развиваемому давлению, разрушительному действию, температуре продуктов и тому подобным признакам — ТМ мало отличается от детонации в собственном смысле, т. е. от НМ.

Представление о ТМ необходимо для описания экспериментальных (наблюдались Дицентом и Щелкиным¹⁷) режимов распространения пламени в смесях окиси углерода с воздухом и смесях эфира с воздухом в длинных трубах с крупной шероховатостью. В этих опытах наблюдалось устойчивое, стационарное распространение пламени с постоянной скоростью порядка 300—500 м/с (в зависимости от состава смеси, диаметра и шероховатости трубы). При такой скорости ни сжатие в ударной волне, ни дополнительное сжатие при отражении ударной волны от шероховатостей недостаточны для того, чтобы вызвать воспламенение смеси.

Загадочное явление представляет собой детонационный спин — распространение детонации по спиральному пути, открытое Кемпбеллом в 1922 г.¹⁸ Теоретические попытки описать спин как периодическое распространение находятся в противоречии с наблюдаемой картиной явления. По-видимому, мы имеем дело с явлением того же характера, что и ВМ или ТМ, при котором не происходит одновременного самовоспламенения по всему сечению. Более благоприятные условия воспламенения или распространения имеют место в определенной точке, движущейся по спирали; причины этого в настоящее время не известны. Можно утверждать лишь, что эти причины являются внутренними, зависящими от своеобразного распределения давления и движения газа, а не от взаимодействия со стенкой, которое было решающим в случае ВМ и ТМ в шероховатых трубах. В этом убеждают также результаты расчета Дицента и Ратнера¹⁹, показавших, что скорость распространения детонации в смеси $2CO + O_2$ при наличии резко выраженного спина не

¹⁷ Неопубликованная работа Института химической физики, 1940 г.

¹⁸ Диксон в 1903 г. отметил «периодическое распределение свечения, слишком правильное для того, чтобы быть случайным». Рядом изящных опытов, например одновременным фотографированием в двух перпендикулярных плоскостях и фотографированием с торца трубки, Кемпбелл показал, что в действительности имеет место именно винтовое, спиральное движение, которое только кажется периодическим в одной проекции.

¹⁹ Неопубликованная работа Института химической физики, 1940 г.

отличается от вычисленной теоретически в элементарных предположениях, без учета потерь.

Мы заканчиваем изложение результатов работы в области теории пространства и возникновения детонации. Сформулированные кратко результаты сводятся к завершению классической теории Чепмена и Жуге, выяснению условий протекания химической реакции в волне и связи механизма реакции с теорией скорости детонации; выяснены роль потерь и условия, определяющие возможность детонационного горения той или иной смеси; дана теория возникновения детонации; теория детонации приложена к ряду вопросов химии высоких температур. Такое развитие теории произошло в период, когда особенно интенсивно появлялись новые экспериментальные факты, не укладывающиеся в рамки классических представлений, когда расширение узких рамок классической теории, игнорирующей все вопросы химической кинетики, стало насущной необходимостью.

В свою очередь развитие в настоящем труде представления связывают явление детонации с широкими областями газовой динамики и химической кинетики и выдвигают новые экспериментальные задачи, решение которых принадлежит будущему.

Основные идеи предлагаемой монографии зародились, были развиты теоретически и подверглись экспериментальной разработке в процессе творческой работы коллектива лаборатории горения Института химической физики, и я считаю своим приятным долгом особенно отметить участие гг. Г. А. Барского, Н. П. Дроздова, В. И. Кокочавили, О. И. Лейпунского, П. Я. Садовникова, Д. А. Франк-Каменецкого и К. И. Щелкина и поблагодарить их здесь за разрешение использовать полученные ими результаты.

Заканчивая этот труд, выражаю искреннюю признательность директору Института химической физики АН СССР академику Н. Н. Семенову за его живой интерес и ценные дискуссии, в значительной мере определившие направление работы в период обрастания тепловых, диффузионных и гидродинамических принципиальных построений живой плотью исследования конкретных химических систем, и академику А. Ф. Иоффе за его внимание к работе автора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Теория горения газов

- Беляев А. Ф. — Журн. физ. химии, 1938, т. 12, с. 92; 1940, т. 14, с. 1000.
Кокочавили В. И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: Ин-т хим. физики АН СССР, Тбилис. ун-т, 1942.
Мизельсон В. А. Собр. соч. М.: Новый агроном, 1930, т. 1, с. 56.
Садовников П. Я. — Науч.-тех. бюл. Ин-та хим. физики АН СССР, 1941, № 32.
Семенов Н. Н. Ценные реакции. Л.: Госхимтехиздат, 1934. 555 с.
Clusius K., Cutschmid G. — Ztschr. Elektrochem., 1936, Bd. 42, S. 498.
Coward H. F., Brinsley F. — J. Chem. Soc., 1914, vol. 105, p. 1859.
Daniell P. — Proc. Roy. Soc. London A, 1930, vol. 126, p. 393.
Goldmann R. — Ztschr. phys. Chem. B, 1929, Bd. 5, S. 307.
Haber F. Thermodynamik technischer Gasreaktionen. Leipzig, 1905. 263 S.
Holm J. — Philos. Mag., 1932, vol. 14, p. 18.
Jahn G. Der Zündvorgang in Gasgemischen. B., 1934.
Jouguet E. Mécanique des explosifs. P., 1917.
Lewis B., Elbe G. — J. Chem. Phys., 1934, vol. 2, p. 537.
Mallard E., Le Chatelier A. — Ann. Mines, 1883, t. 4, p. 274.
Passauer H. — Gas. und Wasserfach., 1930, Bd. 73, S. 313.
Payman W. — Industr. and Eng. Chem., 1928, vol. 20, p. 1026.

- Stevens B.*— *Industr. and Eng. Chem.*, 1928, vol. 20, p. 1028.
Taffanel J.— *C. r. Bull. chim. Soc.*, 1913, t. 157, p. 714; 1913, t. 158, p. 42.
Taffanel J., Le Floch B.— *C. r. Bull. chim. Soc.*, 1912, t. 156, p. 1544.
Tamman G., Thiele H.— *Ztschr. anal. Chem.*, 1930, Bd. 192, S. 68.
White A.— *J. Chem. Soc.*, 1922, vol. 121, p. 1268.

II. Теория детонации газов

- Аппин А. Я., Харитон Ю. Б.*— В кн.: Сборник рефератов работ хим. отд. АН СССР 1940.
Гриб А. А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: Ленинградский горный ин-т, 1940.
Михельсон В. А. Собр. соч. М.: Новый агроном, 1930, т. 1, с. 115.
Ривин М. А., Соколик А. С.— Журн. физ. химии, 1936, т. 7, с. 571.
Соколик А. С.— Успехи химии, 1938, т. 7, с. 976.
Соколик А. С., Щелкин К. И.— Журн. физ. химии, 1934, т. 5, с. 1459.
Тодес О. М., Измайлов С. В.— Докл. Научн.-тех. совета Ин-та хим. физики АН СССР 1935.
Щелкин К. И.— Докл. АН СССР, 1939, т. 23, с. 636; Журн. эксперим. и теорет. физики 1940, т. 10, с. 823.
Berthelot E., Vieille P.— *C. r. Bull. chim. Soc.*, 1881, t. 93, p. 18.
Becker R.— *Ztschr. Phys.*, 1922, Bd. 8, S. 321.
Campbell C.— *J. Chem. Soc.*, 1922, vol. 121, p. 2483.
Chapmann D.— *Philos. Mag.*, 1899, vol. 47, p. 90.
Dixon H. D.— *Philos. Trans. Roy. Soc. London A*, 1893, vol. 184, p. 27; 1903; vol. 200 p. 315.
Herzberg G.— *Chem. Rev.*, 1937, vol. 20, p. 145; *J. Chem. Phys.*, 1942, vol. 10, p. 306.
Jost W.— *Ztschr. phys. Chem. B*, 1939, Bd. 42, S. 136.
Jouguet E. *Mécanique des explosifs*. P., 1917.
Kinch B., Penney K.— *Proc. Roy. Soc. London A*, 1941, vol. 179, p. 214.
Kohn H.— *Ztschr. Phys.*, 1920, Bd. 3, S. 145.
Lewis B.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, vol. 52, p. 3120.
Mallard E., Le Chatelier A.— *C. r. Bull. chim. Soc.*, 1881, t. 93, p. 145.
Schmid P.— *Proc. Phys. Soc.*, 1938, vol. 50, p. 283.
Wendtlandt R.— *Ztschr. phys. Chem.*, 1924, Bd. 110, S. 637; 1925, Bd. 116, S. 227.

ЦИТИРОВАННЫЕ РАБОТЫ АВТОРА

I. Теория горения газов

1. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А. Теория теплового распространения пламени.— Журн. физ. химии, 1938, т. 12, с. 100; наст. кн., ст. 19.
2. Зельдович Я. Б., Семенов Н. Н. Кинетика химических реакций в пламенах.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1940, т. 10, с. 1116.
3. Зельдович Я. Б. Теория предела распространения тихого пламени.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1941, т. 11, с. 159; наст. кн., ст. 20.
4. Барский Г. А., Зельдович Я. Б. Теплонапряженность химической реакции в пламени.— Науч.-техн. отчет Ин-та хим. физики АН СССР, 1941.
5. Барский Г. А., Зельдович Я. Б., Орлова Л. И., Юдин Ф. Е. Теплота активации горения окиси углерода.— Науч.-техн. отчет Ин-та хим. физики АН СССР, 1941.
6. Дроздов Н. П., Зельдович Я. Б. Диффузионные явления у пределов распространения пламени.— Журн. физ. химии, 1943, т. 17, с. 134; наст. кн., ст. 21.

II. Теория детонации газов

7. Зельдович Я. Б. К теории распространения детонации в газообразных системах.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1940, т. 10, с. 542; наст. кн., ст. 27.
8. Зельдович Я. Б. Об энергетическом использовании детонационного горения.— Журн. техн. физики, 1940, т. 10, с. 1454.
9. Зельдович Я. Б., Ратнер С. Б. Расчет скорости детонации в газах.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1941, т. 11, с. 170.
10. Зельдович Я. Б. О распределении давления и скорости в продуктах детонационного взрыва.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1942, т. 12, с. 389.
11. Зельдович Я. Б., Лейпунский О. И.— Журн. физ. химии (в печати) [*Acta physicochim. URSS*, 1943, vol. 18, p. 167].
12. Зельдович Я. Б. Теория ударных волн и введение в газодинамику (в печати) [М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1946. 186 с.].

КОММЕНТАРИЙ

Данная монография была одной из первых в советской научной литературе, в которой рассматривались фундаментальные вопросы горения и детонации. Вместе с книгой Н. Н. Семенова¹ она явилась отправной базой для современных объемных изданий по горению. Сам ЯБ впоследствии написал несколько книг. Вместе с В. В. Воеводским был обработан в виде монографии лекционный курс «Тепловой взрыв и распространение пламени в газах»², с Д. А. Франк-Каменецким «Турбулентное и гетерогенное горение»³. В содружестве с А. С. Компанеецем была подготовлена и увидела свет «Теория детонации»⁴. В 1980 г. издана «Математическая теория горения и взрыва»⁵. Перечисленные книги непосредственно развивают идеи монографии 1944 г. Кроме них, ЯБ написал монографии по горению порохов и конденсированных взрывчатых веществ, по окислению азота (см. комментарии к соответствующим статьям).

Современная советская научная литература отмечена прекрасными книгами К. И. Щелкина, Я. К. Трошина⁶, Е. С. Щетинкова⁷, Д. А. Франк-Каменецкого⁸, К. К. Андреева⁹, Л. Н. Хитрина¹⁰, Р. И. Солоухина¹¹, Л. А. Вулиса¹², А. С. Соколика¹³ и др. На них всех оказала непосредственное влияние маленькая монография ЯБ 1944 г. Многие разделы книги прокомментированы ниже в связи с соответствующими статьями.]

Остановимся на пламени как объекте физико-химического эксперимента, позволяющем получать сведения о кинетике экзотермических химических реакций при высоких температурах. Начало этому направлению, подробно отраженному в комментируемой книге, положено работами ЯБ и Д. А. Франк-Каменецкого¹⁴, и в особенности ЯБ и Н. Н. Семенова¹⁵, в которых была рассмотрена кинетика химических реакций в пламенах, в частности для горючей смеси окиси углерода с воздухом. Позже совместно с Г. А. Барским ЯБ продолжил исследование этой горючей смеси¹⁶. Другой композицией, привлекавшей пристальное внимание, была смесь водорода с кислородом. А. Б. Налбандян и В. В. Воеводский опубликовали монографию «Механизм окисления и горения водорода»¹⁷,

¹ Семенов Н. Н. Цепные реакции. Л.: Госхимтехиздат, 1934. 555 с.

² Зельдович Я. Б., Воеводский В. В. Тепловой взрыв и распространение пламени в газах. М.: Моск. мех. ин-т, 1947. 294 с.

³ Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А. Турбулентное и гетерогенное горение. М.: Моск. мех. ин-т, 1947. 251 с.

⁴ Зельдович Я. Б., Компанеец А. С. Теория детонации. М.: Гостехиздат, 1955. 268 с.

⁵ Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 484 с.

⁶ Щелкин К. И., Трошин Я. К. Газодинамика горения. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 256 с.

⁷ Щетинков Е. С. Физика горения газов. М.: Наука, 1965. 739 с.

⁸ Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 2-е изд. М.: Наука, 1967. 491 с.

⁹ Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966. 346 с.

¹⁰ Хитрин Л. Н. Физика горения и взрыва. М.: Изд-во МГУ, 1957. 442 с.

¹¹ Солоухин Р. И. Ударные волны и детонация в газах. М.: Физматгиз, 1963. 175 с.

¹² Вулис Л. А. Тепловой режим горения. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1954. 288 с.

¹³ Соколик А. С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 427 с.

¹⁴ Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А. — Докл. АН СССР, 1938, т. 19, с. 693—698; Журн. физ. химии, 1938, т. 12, с. 100—105; наст. кн., ст. 19; Acta physicochim. URSS, 1938, vol. 9, p. 341—350.

¹⁵ Зельдович Я. Б., Семенов Н. Н. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1940, т. 10, с. 1116—1136, 1427—1440.

¹⁶ Барский Г. А., Зельдович Я. Б. — Журн. физ. химии, 1951, т. 25, с. 523—537.

¹⁷ Налбандян А. Б., Воеводский В. В. Механизм окисления и горения водорода. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1949. 180 с.

для экспериментального исследования промежуточных продуктов реакции были с успехом применены методы электронно-парамагнитного резонанса ¹⁸.

Работы по взаимосвязи детального химического механизма и свойств пламен вошли составной частью в химическую монографическую литературу ¹⁹. В докладе Т. Кармана ²⁰ было показано, что формула Я. Б. Зельдовича и Д. А. Франк-Каменецкого является предельным значением скорости пламени для одной химической реакции с большой энергией активации. В сложных случаях предложенный ЯБ и Г. И. Баренблаттом метод решения задачи установления режима является наиболее экономным. В 1961 г. ЯБ распространил методы аналитического исследования пламен с одной простой необратимой химической реакции на многостадийные цепные неразветвленные и разветвленные превращения ²¹. А. Г. Истратов и В. Б. Либрович применили эти методы для расчета скорости пламени в смесях водорода с хлором ²², Д. Б. Сполдинг и П. Л. Стефенсон выполнили численное интегрирование системы уравнений теории горения для смеси водорода с бромом ²³, для этих же смесей подробное исследование провел В. И. Головичев ²⁴.

Развитие численных методов позволило сделать расчеты структуры и скорости распространения плоского ламинарного пламени для самых сложных схем превращения, включающих в себя до семи десятков элементарных химических актов. Отметим работы Г. Диксона-Льюиса в соавторстве с С. М. Исламом ²⁵ и с Ф. Крамароссой ²⁶, в которых исследовались смеси водорода с воздухом, метана с воздухом, пламя разложения озона.

Теоретические расчеты хорошо согласуются с экспериментальными наблюдениями. Среди советских исследований отметим работу В. Я. Басевича, С. М. Когарко, В. С. Посвянского по метано-кислородному пламени ²⁷. Упомянем еще работы по распространению холодного пламени в смесях сероуглерода с воздухом, которые были инициированы идеями цепных реакций Н. Н. Семенова и экспериментальными исследованиями В. Г. Воронкова и Н. Н. Семенова ²⁸. Б. В. Новожилов и В. С. Посвянский ²⁹ выполнили подробный численный расчет скорости пламени в этих смесях, интерес к которым в последнее время возрос в связи с применением сероуглерода в химических лазерах на горении ³⁰.

Как говорилось в научно-биографическом очерке, в целом область применения процессов горения чрезвычайно расширилась. Новые направления технологического использования горения — для получения химических соединений, сажи, для интенсификации химико-энергетических процессов — хорошо освещены в сборнике статей «Процессы

¹⁸ Балазнин В. П., Гершензон Ю. М., Кондратьев В. Н., Налбандян А. Б.— Докл. АН СССР, 1964, т. 154, с. 1142—1144.

¹⁹ Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. 558 с

²⁰ Karman T. von.— In: 6th Intern. Symp. on combustion. N. Y.: Reinhold; L.: Chapman and Hall, 1957, p. 116.

²¹ Зельдович Я. Б.— Кинетика и катализ, 1961, т. 2, с. 305—318.

²² Истратов А. Г., Либрович В. Б.— Докл. АН СССР, 1962, т. 143, с. 1380—1388; Журн. прикл. механики и техн. физики, 1962, № 1, с. 68—75.

²³ Spalding D. B., Stephenson P. L.— Proc. Roy. Soc. London A, 1971, vol. 324, p. 315—337.

²⁴ Головичев В. И.— В кн.: Аэрофизические исследования. Новосибирск, 1975, вып. 5, с. 80—81.

²⁵ Dixon-Lewis G., Islam S. M.— In: 19th Intern. Symp. on combustion. Haifa, 1982, p. 314—330.

²⁶ Dixon-Lewis G., Gramarossa F.— Combust. and Flame, 1971, vol. 16, p. 243—251.

²⁷ Басевич В. Я., Когарко С. М., Посвянский В. С.— Физика горения и взрыва, 1975, т. 11, с. 242—247.

²⁸ Воронков В. Г., Семенов Н. Н.— Журн. физ. химии, 1939, т. 13, с. 1695—1727.

²⁹ Новожилов Б. В., Посвянский В. С.— Физика горения и взрыва, 1973, т. 9, с. 225—230; 1974, т. 10, с. 94—98.

³⁰ Дудкин В. А., Либрович В. Б., Рухин В. Б.— Физика горения и взрыва, 1978, т. 14, с. 141—142.

горения в химической технологии и металлургии»³¹. Упомянем еще об исследовании волн горения в водороде, поддерживаемых лазерным излучением в условиях камеры сгорания ракетного двигателя, перспективной для будущих космических аппаратов³². Изучение сложных химических превращений в пламенах повлекло за собой совершенствование приближенных асимптотических методов исследования^{33–35}.

³¹ Процессы горения в химической технологии и металлургии: Сб. статей/Под ред. А. Г. Мержанова. Черноголовка, 1975. 215 с.

³² *Kemp N. H., Ruth R. G.*— *J. Energy*, 1979, vol. 3, p. 133–141.

³³ *Fendell F. E.*— *J. Fluid Mech.*, 1972, vol. 56, pt 1, p. 81–89.

³⁴ *Берман В. С., Рязанцев Ю. С.*— *ПММ*, 1972, т. 36, с. 659–666; 1973, т. 37, с. 1049–1058; 1975, т. 39, с. 306–315.

³⁵ *Margolis S. B., Matkowsky B. J.*— *SIAM J. Appl. Math.*, 1982, vol. 42, p. 314–321.

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ

17

К ТЕОРИИ ТЕПЛОНАПРЯЖЕННОСТИ. ПРОТЕКАНИЕ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В СТРУЕ. I *

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

В 1908 г. в работе Боденштейна и Вольгаста [1] была дана элементарная теория химических реакций в струе.

Лишь в том случае, когда реакционный сосуд представляет длинную трубку, закономерности химической реакции в струе приближаются к законам химической кинетики в замкнутом сосуде, не осложненной диффузионным обменом, т. е. к законам, которые получаются при интегрировании уравнений химической кинетики вида

$$W = dc/dt = f(c). \quad (1)$$

Для простейших случаев, например мономолекулярной реакции,

$$f(c) = kc, \quad (2)$$

$$c = c_0 \exp(-kt), \quad (3)$$

они найдены в интегральном виде [например, (3)], еще в 1850 г. Вильгельми.

Напротив, Боденштейн и Вольгаст рассматривают другой предельный случай реакционного сосуда, в котором перемешивание и диффузионный обмен протекают весьма энергично и внутри реакционного сосуда невозможно образование заметных разностей концентрации, таких, какие возникали по ходу струи в реакционном сосуде, осуществленном в виде трубы.

В рассмотренном Боденштейном и Вольгастом случае концентрация (объемная) реагирующего вещества в сосуде, совпадающая с концентрацией в поступающем газе, определяется алгебраическим (а не дифференциальным, как раньше) уравнением

$$uc_0 = uc_1 + vf(c_1). \quad (4)$$

В уравнении (4) v есть объем сосуда (см^3); u — объемная скорость струи ($\text{см}^3/\text{с}$). Левая часть (4) представляет скорость поступления интересующего нас вещества (реагирующего) в реакционный сосуд; в правой части скорость приравнена сумме скорости потребления вещества в ходе химической реакции в сосуде заданного объема при концентрации c_1 и скорости выдачи вещества с отходящими газами (мы пренебрегли изменением объема при реакции).

Отношение объема сосуда к объемной скорости струи представляет время пребывания вещества в реакционном сосуде

$$t = v/u. \quad (5)$$

* Журнал технической физики, 1941, т. 11, вып. 6, с. 493—500.

При заданной кинетике химической реакции соотношение между концентрациями на входе и выходе (т. е. до и после химической реакции) зависит только от времени t . Однако самый вид зависимости, получаемый при решении уравнения (4), существенно отличается от интеграла уравнения (1) при одинаковом законе химической кинетики (одинаковой функции $f(c)$). Так, для мономолекулярной реакции вместо (3) найдем

$$c = c_0/(1 + kt). \quad (6)$$

Соответственно для бимолекулярной реакции Боденштейн и Вольгаст находят

$$c_0 = c + ktc^2; \quad c = [(1 + 4kct_0)^{1/2} - 1]/2kt \text{ при } ktc_0 \gg 1; \quad c \cong (c_0/kt)^{1/2} \quad (7)$$

вместо обычного, классического выражения

$$dc/dt = -kc^2; \quad c = c_0/(1 + ktc_0) \text{ при } ktc_0 \gg 1, \quad c \cong 1/kt. \quad (8)$$

В последние 10—15 лет значительно усилился интерес к кинетике реакций горения и взрывных реакций, отличающихся наличием того или иного механизма ускорения реакции. Такое ускорение, приводящее к воспламенению, может быть связано либо с накоплением активных катализирующих реакцию продуктов, носителей цепи (автокатализ, цепной взрыв), либо с повышением температуры смеси за счет выделения тепла при экзотермической химической реакции (тепловой взрыв).

Фундаментальные теоретические и экспериментальные исследования способных к воспламенению систем проделаны Семеновым и его школой. При этом прежде всего исследованы критические условия теплового и цепного воспламенения. В более поздних работах исследовано протекание во времени цепного (Семенов [2]) и теплового (Тодес [3]) воспламенения путем интегрирования уравнений и систем вида (1).

В предлагаемой работе мы теоретически исследуем протекание реакций воспламенения и горения в условиях струи в реакционном сосуде с полным перемешиванием, т. е. в условиях, к которым относятся уравнения вида (4).

Отчасти предвосхищая результаты нижеследующих расчетов, укажем, что такое исследование представляет интерес с нескольких точек зрения:

1. Проведение реакции в струе представляет наиболее удобный и естественный способ экспериментального изучения весьма быстрых химических реакций.

2. Большая скорость взрывных реакций является результатом длительного накопления в системе активных продуктов или тепла; поэтому осуществление реакции в условиях полного перемешивания, заменяющего также длительное накопление, является для этих реакций наилучшим способом проведения реакции с максимальной интенсивностью, за минимальное время в минимальном объеме, что в ряде случаев представляет практический интерес.

3. Исследование реакции в стационарной струе с перемешиванием логически принципиально проще исследования однократного протекания химической реакции во времени в случае проведения ее в замкнутом объеме. В нашем случае удастся совершенно строго ввести ряд важнейших понятий (таких, как предел взрыва), которые в случае замкнутого объема носят приближенный характер, хотя обычно приближение и было весьма хорошим.

4. В исследуемых нами условиях можно предвидеть своеобразное явление потухания, срыва режима энергичного горения при уменьшении времени реакции, аналогичное потуханию гетерогенной реакции (Франк-Каменецкий [4]); напротив, в кинетике реакции в замкнутом объеме это явление не находит близкой аналогии.

§ 2. АДИАБАТИЧЕСКОЕ ГОРЕНИЕ И АВТОКАТАЛИЗ КОНЕЧНЫМИ ПРОДУКТАМИ (В СЛУЧАЕ ОДНОЙ ПЕРЕМЕННОЙ)

Скорость химической реакции, естественно, связана с концентрацией реагирующего вещества, причем в большинстве случаев скорость реакции падает с уменьшением концентрации. В большинстве случаев ускорение взрывной реакции происходит не потому, что уменьшилась концентрация реагирующего вещества: взяв меньшую начальную концентрацию, мы не получили бы большей скорости. Саморазгон реакции происходит, как правило, вследствие изменения других условий, например повышения температуры, накопления активных центров, лишь косвенно связанных с расщеплением исходного реагирующего вещества.

Для описания взрывной реакции, в которой указанные факторы существенны, нужна система по меньшей мере из двух уравнений (для концентрации исходного вещества и для ускоряющего фактора). Однако по крайней мере в двух важнейших случаях ускоряющий фактор оказывается тождественно связанным с концентрацией исходного вещества, и можно обойтись рассмотрением только одного переменного, одного уравнения.

Этими случаями являются:

1. Автокатализ устойчивыми, конечными продуктами рассматриваемой химической реакции. Концентрация таких катализирующих продуктов связана стехиометрическим уравнением реакции с уменьшением концентрации исходного вещества. Так, при уравнении реакции



при заданных во втекающей струе

$$C = c_0; \quad A = 0 \quad (10)$$

получим при любом времени реакции, объеме, скорости и т. п.

$$A = (n/m)(c_0 - c). \quad (11)$$

2. Важнейший случай адиабатического протекания экзотермической реакции — условие постоянства энтальпии

$$J = E + pv \quad (12)$$

при простейших предположениях дает связь температуры с концентрацией:

$$c_p (T - T_0) = Q (c_0 - c), \quad (12a)$$

где c_0 , T_0 — концентрация и температура в поступающем газе; c , T — то же в реакционном сосуде и отходящем газе; Q — теплота реакции; c_p — теплоемкость.

При этом мы везде предполагаем наличие одной только химической реакции, отсутствие параллельных реакций с различными стехиометрическими уравнениями и теплотами и т. п.

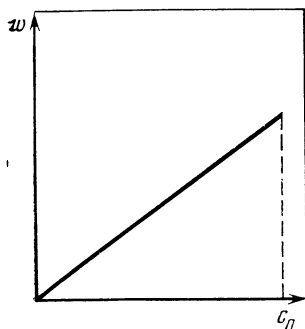


Рис. 1

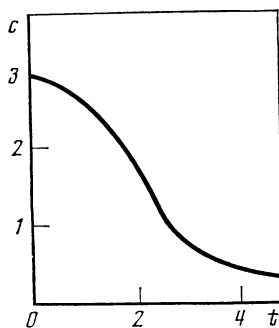


Рис. 2

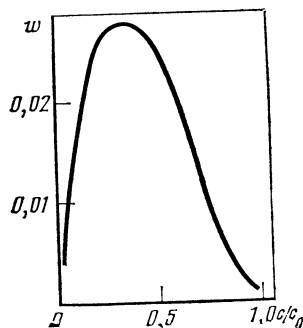


Рис. 3

При наличии одной реакции, в которую вступают несколько исходных веществ (а не одно только С, как мы писали выше), концентрации всех их тождественно связаны и число переменных не увеличивается.

Тождественная связь концентрации катализирующего продукта или температуры с концентрацией исходного вещества или продукта позволяет скорость химической реакции, зависящую от нескольких переменных (c , A или T), выразить в функции одной только концентрации исходного вещества при заданной начальной концентрации.

На рис. 1—5 сплошными линиями представлены несколько таких кривых:

$$W = f[c, T(c_0, c)]; \alpha(c_0, c) = \psi(c, c_0). \quad (13)$$

Рис. 1 относится к классической изотермической мономолекулярной реакции:

$$W = kc. \quad (14)$$

Рис. 2 — автокатализ первого порядка:

$$W = kca; W = kc(c_0 - c). \quad (15)$$

Рис. 3 — автокатализ второго порядка:

$$W = kca^2 = kc(c_0 - c)^2. \quad (16)$$

В обоих случаях автокатализа начальная концентрация катализирующего продукта принята равной нулю.

Рис. 4 — мономолекулярная реакция с тепловым эффектом 7000 кал/моль смеси, поднимающим (при полном сгорании) температуру с 1000 до 2000 К. Теплота активации реакции 30 000 кал/моль:

$$W = k_0 c \exp(-30\,000/RT); 7(T - 1000) = 7000(c_0 - c)/c_0. \quad (17)$$

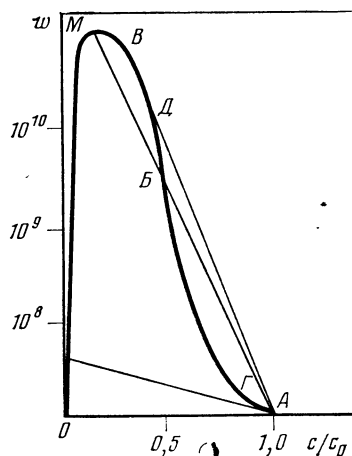


Рис. 4

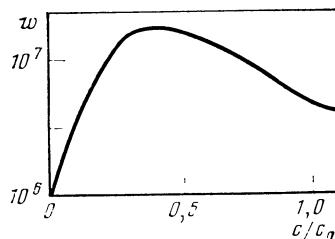


Рис. 5

Рис. 5 — мономолекулярная экзотермическая реакция с той же тепловой активации, при той же начальной температуре поступающей струи 1000 К, но с меньшим тепловым эффектом — 1400 кал/моль смеси:

$$W = k_0 c \exp(-30\,000/RT); \quad 7(T - 1000) = 1400(c_0 - c)/c_0^1. \quad (18)$$

Теперь нетрудно графически исследовать различные случаи решения условного кинетического уравнения (4), которое представляется в виде

$$W = (c_0 - c)/t = f(c). \quad (19)$$

Графическое решение сводится к отыскиванию в плоскости c, W пересечений кривых ψ (13) с проведенными из точки $(c_0, 0)$ прямыми, наклон которых зависит от среднего времени пребывания вещества в сосуде, т. е. от отношения объема к скорости струи.

В случае классической изотермической реакции (см. рис. 1) при любом времени пребывания найдем одно и только одно решение, отвечающее (как будет видно из приведенных ниже критериев) устойчивому режиму реакции; концентрация исходного вещества в выходящей из сосуда струе монотонно падает при увеличении времени пребывания. Рассмотрим теперь типичный случай неизотермической реакции [формула (17), рис. 4].

В широком диапазоне изменения наклона пересекающей прямой, зависящей от времени пребывания t , каждая прямая имеет по три точки пересечения с кривой скорости реакции; уравнение (19) имеет три решения.

Вопрос об устойчивости режима, отвечающего данному решению, легко поддается анализу. При этом оказывается, что две крайние точки пересечения A и B отвечают устойчивым режимам, в то время как средняя точка B отвечает неустойчивому режиму, который при малых отклонениях в ту или иную сторону переходит в соответствующий устойчивый режим A или B . Область $A-B$, ближайшая по составу и температуре к поступающему в сосуд газу, напоминает о теории теплового взрыва Семенова. Так же, как и в теории теплового взрыва, мы встречаемся здесь со стационарным устойчивым режимом при малом разогреве, не превышающем характеристическую разность температур

$$\theta_0 = RT_0^2/E \quad (20)$$

и с неустойчивым режимом B , ниже которого система возвращается в стационарное состояние A с малым разогревом, выше которого (при данном времени пребывания) происходит быстрый рост температуры вплоть до точки B (см. рис. 4).

При увеличении времени пребывания (что эквивалентно в теории Семенова уменьшению теплоотдачи) происходит сближение точек A и B , наконец, после касания в точке Γ наступает полное отсутствие стационарного режима с малым разогревом, иными словами — происходит самовоспламенение. Точка касания Γ описывает состояние на пределе самовоспламенения. Наряду с этим сходством есть и существенные отличия самовоспламенения в струе и в замкнутом сосуде. В теории Семенова наличие или отсутствие самовоспламенения обуславливается теплоотдачей реагирующего вещества вовне. В случае же струи собственная теплоемкость реагирующего вещества (отвод тепла с выходящими из сосуда продуктами реакции) обус-

¹ В выражениях (17) и (18) коэффициент при скобке $(T - 1000)$ — величина T — теплоемкость одного моля (кал/моль·град).

ловливает отсутствие самовоспламенения при большой скорости струи (малом времени пребывания) даже в рассматриваемом случае адиабатической реакции. Вследствие этого найденные условия на пределы не содержат аппаратных констант. В теории Семенова выгорание вещества по мере хода реакций, выделения тепла, повышения температуры не было учтено.

Учет выгорания был проведен Тодесом и Мелентьевым [5] в работе, рассматривающей протекание самовоспламенения во времени. Принципиально при учете выгорания переход от реакции с малым разогревом (под пределом) к воспламенению, т. е. к реакции, в ходе которой развиваются высокие температуры, оказывается постепенным; практически, при значительной теплоте активации и теплоте реакции, переход совершается при весьма малом, но все же конечном изменении параметров.

В нашем рассмотрении выгорание уже учтено заранее при построении кривой скорости в виде связи (12), (12а) между концентрацией и температурой. Как бы мало мы ни перешли предел, в струе произойдет самовоспламенение. Граница между самовоспламенением и стационарным режимом абсолютно резка; физически это связано с тем, что в струе с непрерывной подачей вещества мы можем предоставить системе неопределенно долгое, не лимитированное выгоранием время для выявления стационарности или нестационарности режима.

Перейдем к рассмотрению третьей точки пересечения B , расположенной в области высоких температур², т. е. того стационарного режима, который получается в результате воспламенения. При увеличении времени пребывания в реакционном сосуде непрерывно увеличивается полнота горения и температура приближается к теоретической температуре горения. На ветви, к которой принадлежит точка B , находится также и точка M , отвечающая максимальной (при данных начальных условиях и адиабатической связи температуры и концентрации) скорости химической реакции.

При мономолекулярной реакции с большой теплотой активации E и теплотой реакции Q в точке M

$$T_M - T_{т.г} = -RT_{т.г}^2/E, \quad (21)$$

$$c_M = RT_{т.г}^2 c_0/E (T_{т.г} - T_0) = c_p RT_{т.г}/EQ, \quad (22)$$

где $T_{т.г}$ есть теоретическая температура горения.

Скорость химической реакции в точке M весьма велика, и работа в этом режиме даст наилучшее использование объема. Так, в примере рис. 4, если мы примем за единицу объем, необходимый для осуществления точки M при заданной скорости струи, то объем, необходимый для достижения состояния в струе без продольного перемешивания, окажется равным 4 (см. уравнения (1) и (13), а также статью Тодеса «Адиабатический тепловой взрыв» [8]).

Физически это обозначает, что перемешивание с продуктами реакции является весьма эффективным способом преодоления задержки автокаталитической или экзотермической реакции, связанной с накоплением в системе активного продукта или с разогревом. При этом, как легко показать, в случае экзотермической реакции максимум скорости отвечает весьма значительному разбавлению продуктами реакции — до 70—80%.

² Она ничего общего не имеет с третьей точкой пересечения в теории Семенова. Ср. работу [6] и ответ Семенова [7 с. 119].

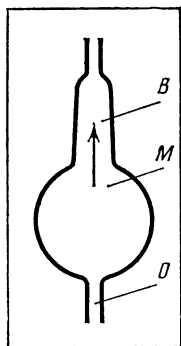


Рис. 6

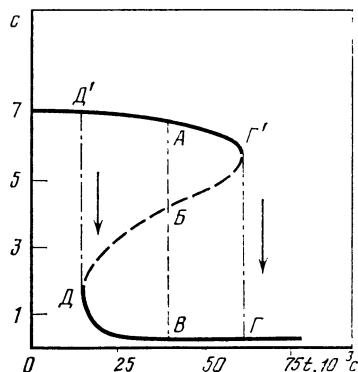


Рис. 7

Напротив, для классических реакций с падающей по мере протекания реакции скоростью объем используется лучше в отсутствие перемешивания, так как в этом случае средняя концентрация всегда превышает концентрацию на выходе. Наиболее выгодный способ осуществления заданной полноты горения представлен схемой рис. 6: свежая смесь поступает в реакционный сосуд с перемешиванием, заполненный веществом в состоянии *М*; дальнейшая реакция от *М* до *В* проводится в удлиненном сосуде.

Классический прием химической технологии заключается в использовании тепла реакции в обратном теплообменнике; для реакций, увеличение скорости которых связано с разогревом, но не с накоплением химически активных катализирующих продуктов, нагрев смеси без разбавления даст еще лучшие результаты. Однако для таких важнейших химических реакций, как горение топлива, подбор материала для теплообмена при высокой температуре весьма труден. Во всех случаях теплообменник усложняет и утяжеляет конструкцию. Имея в виду также вероятный цепной характер этих реакций, следует считать сознательное осуществление перемешивания поступающей смеси с горячими продуктами горения наиболее простым и эффективным способом напряженного сжигания. Мы не можем здесь останавливаться на анализе существующих топочных конструкций с этой точки зрения.

Отметим, наконец, тесную связь между условиями протекания химической реакции на ветви *МВД* (см. рис. 4) и условиями в распространяющемся пламени.

Как было показано в работе Франк-Каменецкого и автора [9], одновременная диффузия и теплообмен между свежей смесью и горячими продуктами реакции приводят в простейших предположениях к той же связи между температурой и концентрацией, что и прямое их перемешивание. Так как в распространяющемся пламени осуществляется одновременно весь диапазон температур от начальной до температуры горения данной смеси, очевидно, что основная часть вещества реагирует именно в области температур, в которой скорость химической реакции близка к максимальной.

Таким образом, изучение в струе химической кинетики на участке *МВД* кривой рис. 4 будет чрезвычайно существенным для теории распространения пламени.

Весьма замечателен срыв режима горения при повышении скорости дутья, уменьшении времени пребывания реагирующего вещества в сосуде. Очевидно, что этот срыв происходит при перемещении точки пересечения *В* до точки касания *Д* (см. рис. 4) в непосредственной близости от точки *М*.

Изучение кинетики при высоких температурах следует начинать именно с определения минимального времени реакции, отвечающего срыву режима горения («потуханию», ср. [4]). Откладывая концентрацию исходного вещества в продуктах реакции в зависимости от времени реакции, мы получим для типичной экзотермической реакции зависимость вида рис. 7.

В широком интервале t_1-t_2 существует три стационарных режима: например, $A-B-B$, из которых осуществляются только A и B . Который из двух режимов A, B осуществится в данных условиях, зависит от истории системы. При изменении времени изображающая точка системы описывает гистерезисную петлю $D'D'G'G$; направление скачков вдоль линий GG' и DD' указано стрелками. При уменьшении теплового эффекта реакции площадь петли уменьшается; наконец, в достаточно разбавленной смеси мы вовсе не имеем многозначности кривой $c(t)$, не имеем более конечного (GG' или DD') изменения режима при малом изменении параметра (например, времени t , см. рис. 5).

Тем самым определяется абсолютный концентрационный предел воспламеняемости смеси. Вместе с Тодесом мы определяем воспламенение (и противоположное ему потухание) именно как конечное изменение при бесконечно малом изменении параметра. В простейших предположениях для мономолекулярной реакции найдем на концентрационном пределе

$$\Delta T = Q_{\text{пред}}/c = R(T_r + T_0)^2/E.$$

Заметим, что принципиальные трудности, связанные с выгоранием, не позволили Тодесу в теории взрыва в замкнутом объеме определить концентрационный предел.

Аналогичный разбор реакций с автокатализом конечными продуктами [уравнения (15) и (16), см. рис. 2 и 3] значительно проще, и мы предоставляем его читателю. Более простая, но в то же время более слабая алгебраическая (вместо экспоненциальной, согласно закону Аррениуса) зависимость скорости реакции от концентрации в изотермической автокаталитической реакции обусловит значительно больший недожог на пределе потухания.

Лаборатория горения. Институт химической физики
Академии наук СССР. Ленинград

Поступила в редакцию
26 октября 1940 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bodenstein M., Wolgast K.— Ztschr. phys. Chem., 1907, Bd. 61, S. 722.
2. Semenov N. N.— Ztschr. Phys. B, 1929, Bd. 42, S. 571; 1930, Bd. 11, S. 464.
3. Todes O. M.— Acta physicochim. URSS, 1930, vol. 5, p. 785; 1939, vol. 11, p. 153.
4. Франк-Каменецкий Д. А.— Журн. техн. физики, 1939, т. 9, с. 1457.
5. Todes O. M., Melentyev P. K.— Acta physicochim. URSS, 1939, vol. 11, p. 153.
6. Gururaja D.— J. Ind. Chem. Soc., 1933, vol. 10, p. 57.
7. Семенов Н. Н. Цепные реакции. Л.: Госхимтехиздат, 1934. 555 с.
8. Тодес О. М.— Журн. физ. химии, 1933, т. 4, с. 71, 78.

17a

К ТЕОРИИ ТЕПЛОНАПРЯЖЕННОСТИ. ПРОТЕКАНИЕ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В СТРУЕ.

II. УЧЕТ ТЕПЛООТДАЧИ В ХОДЕ РЕАКЦИИ *

Совместно с Ю. А. Зысиным

Развитая в предыдущей статье теория адиабатического протекания реакции обобщается на случай наличия теплоотвода. Учет теплоотвода приводит к возникновению новых особенностей кинетических кривых «выгорание—время», как то: к возможности потухания при увеличении времени пребывания и самовоспламенения при уменьшении времени реакции (в предыдущей статье в адиабатическом случае имело место только потухание при уменьшении времени реакции и самовоспламенение при увеличении его).

В ряде областей значений начальной концентрации и константы, характеризующей теплоотдачу, кинетические кривые получают весьма своеобразный вид. Находятся условия осуществления того или иного вида кинетических кривых.

Подробно исследуются свойства и пределы режима горения; составлены выражения максимальной и минимальной теплонапряженности.

§ 1. ТИПЫ КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ

В предыдущей статье [1] при адиабатическом протекании реакции уравнение теплового баланса привело к тождественной связи выгорания и температуры реакции. Напишем сейчас уравнение теплового баланса с учетом теплоотвода:

$$u c_p T_0 + u c_0 Q = u c_p T + u c Q + \alpha S (T - T_0), \quad (1)$$

где α — коэффициент теплоотдачи; S — поверхность сосуда, остальные обозначения см. в [1].

Задаваясь определенным значением концентрации, т. е. процентом выгорания при определенном времени пребывания, при определенной скорости струи, мы легко найдем достигаемую температуру:

$$\begin{aligned} T &= T_0 + u (c - c_0) Q / (u c_p + \alpha S) = T_0 + (c_0 - c) Q / [c_p + (\alpha S / v) (v / u)] = \\ &= T_0 + (c_0 - c) Q / [c_p + (\alpha S / v) t]. \end{aligned} \quad (2)$$

Как видно из формулы, температура снова связана линейно с процентом выгорания. При данном времени пребывания учет теплоотдачи вполне эквивалентен увеличению эффективной теплоемкости реагирующего вещества в том случае, если температура поступающей смеси не отличается от температуры окружающего пространства, как мы предположили при написании (1). Это вытекает из того, что как расход тепла на нагревание реагирующего вещества, зависящий от истинной теплоемкости реагирующего газа, так и расход тепла на тепловые потери при данной скорости струи

* Журнал технической физики, 1941, т. 11, вып. 6, с. 501—508.

пропорциональны разности температур $T - T_0$, что и позволяет объединить оба члена, вводя понятие эффективной теплоемкости.

Входящая в (2) эффективная теплоемкость оказывается зависящей от скорости струи. Чем больше скорость струи, тем меньше роль тепловых потерь и тем ближе эффективная теплоемкость к теплоемкости истинной. Однако при данной скорости струи, при данном значении времени реакции эффективная теплоемкость постоянна, и мы можем полностью воспользоваться результатами предыдущей статьи. В частности, так же, как и в предыдущей статье, мы можем утверждать, что при данном времени пребывания возможно либо одно решение уравнений, либо три решения, из которых одно в этом случае оказывается неустойчивым, а два других будем называть соответственно «медленная реакция» и «горение».

Новое обстоятельство возникнет при переходе от одного времени пребывания к другому; изменение эффективной теплоемкости при этом будет приводить к изменению максимальной температуры, достижимой при полном выгорании, т. е. будет эквивалентно непрерывному изменению теплового эффекта.

При адиабатической реакции мы нашли два вида особенностей кривых зависимости процента выгорания от времени химической реакции. В устойчивых режимах увеличение времени способствует увеличению процента прореагировавшего вещества и повышению температуры. При увеличении времени пребывания возможно, при достаточной начальной концентрации, самовоспламенение смеси; напротив, потухание происходит только при уменьшении времени реакции.

При наличии теплоотдачи мы можем ожидать наличия новых особенностей. Понижение температуры при увеличении времени реакции вследствие возрастающей относительной роли теплоотдачи может привести к потуханию. Возможно также, по тем же причинам, самовоспламенение при уменьшении времени вследствие улучшения теплового баланса.

Соответствующие особенности кривых графически показаны на рис. 1, а, б, в, г, где а и б представляют соответственно адиабатическое воспламенение и потухание, а в и г — описанные только что новые типы особенностей (ось абсцисс — время, ось ординат — процент реагирующего вещества, падающий с увеличением выгорания).

Комбинируя различными способами все четыре возможных типа особенностей кривых а, б, в, г и учитывая высказанное выше условие, что при одном определенном времени реакции мы должны иметь всегда либо одно, либо три решения, мы получим возможные типы кинетических кривых, изображенных на рис. 2—6. Пунктиром на всех кривых нанесена область неустойчивых решений.

Заметим, что указанная зависимость температуры от времени реакции, связанная с теплоотдачей, может привести также к падению выгорания с ростом времени на устойчивых линиях устойчивого режима; конкретный расчет кривых рис. 2—6 приводится в § 2.

Особенно любопытны кривые рис. 5. Такой вид отвечает наиболее обычному случаю, когда температура T_0 настолько низка, что при наличии даже

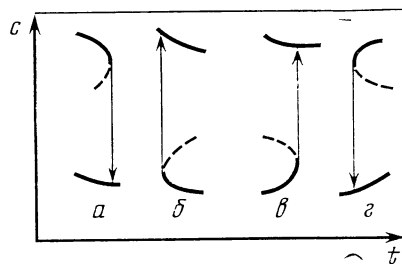


Рис. 1

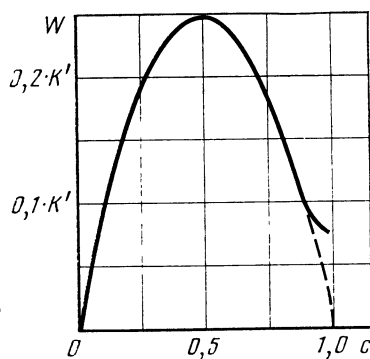


Рис. 2

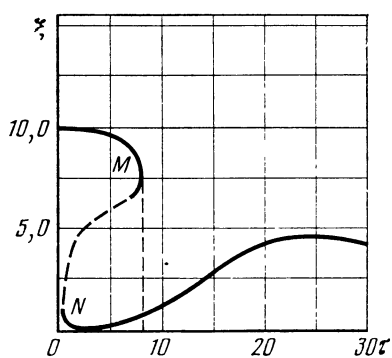


Рис. 3

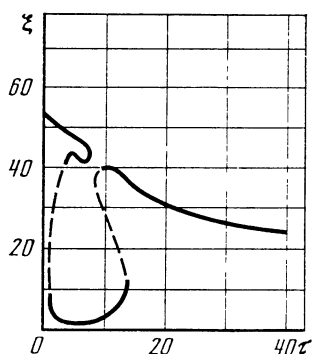


Рис. 4

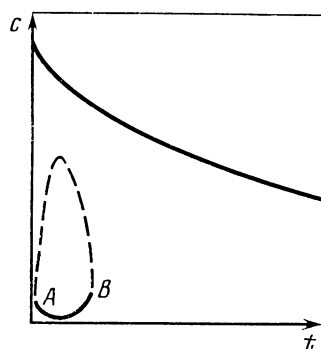


Рис. 5

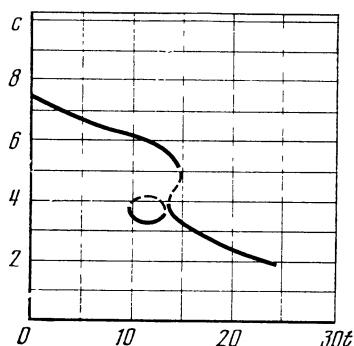


Рис. 6

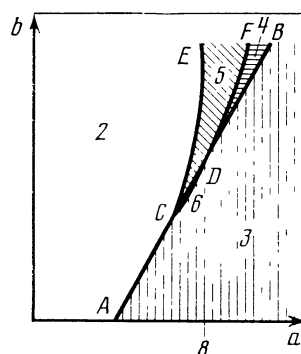


Рис. 7

очень малого теплоотвода ни о каком самовоспламенении не может быть и речи. Для всех обычных взрывчатых смесей водорода, окиси углерода, метана и других технических горючих газов с воздухом при начальной комнатной температуре самовоспламенение совершенно невозможно. Однако при достаточной концентрации горючего, при достаточной теплотворной способности смеси развиваемая при горении температура может быть достаточно большой для того, чтобы обеспечить весьма быструю химическую реакцию, для того, чтобы обеспечить возможность стационарного горения (ветвь AB кривой).

Изображенное на ветви AB стационарное горение может быть потушено как увеличением скорости струи, уменьшением времени пребывания (точка A), так и уменьшением скорости струи, увеличением времени пребывания, приводящим к росту тепловых потерь (B).

На рис. 7 по оси абсцисс отложена начальная концентрация, а по оси ординат — величина, пропорциональная теплоотдаче. Цифрами показано, в каких условиях, при какой начальной концентрации, при какой теплоотдаче осуществляется тот или иной вид кинетических кривых рис. 2—6.

При малой начальной концентрации на оси ординат всегда осуществляется реакция, близкая к изотермической, т. е. кривая типа 2. Увеличивая начальную концентрацию при малой теплоотдаче, мы перейдем в область кривых типа 3, разобранных раньше в теории адиабатической реакции.

При увеличении теплоотдачи наряду с адиабатическим типом самовоспламенения и потухания появится самовоспламенение и потухание нового типа. Вдоль линии DB мы перейдем в область, где осуществляется кривая, изображенная на рис. 4. При уменьшении начальной концентрации, переходя линию CD , мы устраним возможность самовоспламенения и перейдем в область 5 кривых типа 5 с двумя потуханиями, но без самовоспламенения. Наконец, при дальнейшем уменьшении начальной концентрации при постоянной теплоотдаче горение станет вовсе невозможным, замкнутая линия рис. 5 стянется в точку, и мы снова вернемся к изотермической кривой рис. 6.

В следующем параграфе мы изложим математическую часть работы, все вычисления, которые привели к построению диаграммы рис. 7.

Наконец, в § 3 мы подробно остановимся на режиме горения и его градациях и, переходя обратно от безразмерных переменных к обычным общепонятным величинам концентраций, температуры, времени, сформулируем основные количественные результаты расчетов.

§ 2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Положим коэффициент теплоотдачи α независимым от скорости струи, от времени пребывания газа в сосуде. Физически такое предположение вместе с предположением о полном перемешивании вещества в реакционном сосуде и о постоянной средней температуре по всему сосуду отвечает представлению о том, что для теплоотдачи определяющим является тепловое сопротивление от внутренней стенки сосуда в наружное пространство, в котором поддерживается температура T_0 . Иным словами, наше предположение отвечает представлению о теплоизолированном снаружи реакционном сосуде.

Рассмотрим для определенности мономолекулярную реакцию:

$$W = ck(T); \quad k = A \exp(-E/RT). \quad (3)$$

Аррениусовскую зависимость скорости реакции от температуры разложим по методу Франк-Каменецкого [2] в ряд (в экспоненте)

$$k = A \exp\{-E/R [T_0 + (T - T_0)]\} = A \exp(-E/RT_0) \exp[E(T - T_0)/RT_0^2] = k(T_0) \exp[E(T - T_0)/RT_0^2]. \quad (4)$$

Введем безразмерные переменные:

$$\begin{aligned} a &= c_0 E Q / c_p R T_0^2; & \xi &= c E Q / c_p R T_0^2; \\ b &= \alpha S / v c_p k (T_0); & \tau &= t k (T_0) = (v/u) k (T_0). \end{aligned} \quad (5)$$

За единицу концентрации мы выбираем при этом ту концентрацию, которая, реагируя адиабатически, приведет к повышению температуры, увеличивающему скорость химической реакции в e раз. Безразмерная начальная концентрация обозначена a , текущая ξ . За единицу времени выбрано характеристическое время протекания реакции при начальной температуре, безразмерное время обозначено τ . Наконец, за единицу теплоотдачи принято при составлении безразмерных параметров то значение теплоотдачи, которое при времени пребывания, равном характеристическому времени протекания реакции, вдвое уменьшает разогрев. Безразмерная теплоотдача обозначена b .

В безразмерных переменных основное уравнение рассматриваемой мономолекулярной реакции записывается следующим образом:

$$a - \xi = \xi \exp[(a - \xi)/(1 + b\tau)], \quad (6)$$

$$\xi \tau (a - \xi)^{-1} \exp[(a - \xi)/(1 + b\tau)] - 1 = \varphi(\xi, \tau, a, b) = 0. \quad (6a)$$

Это трансцендентное уравнение не может быть решено в элементарных функциях¹. Однако мы легко можем построить интересующие нас кривые зависимости ξ от τ при заданных значениях a и b , вводя параметр θ , имеющий простой физический смысл температуры:

$$\theta = (a - \xi)/(1 + b\tau); \quad T = T_0 + (R T_0^2 / E) \theta. \quad (7)$$

Интересующие нас величины ξ и τ могут быть найдены в зависимости от θ решением квадратного уравнения.

Приводим окончательные формулы:

$$\tau = (a - b - \beta \pm \sqrt{\gamma}) / 2b\theta; \quad \xi = (a - \theta + \beta \pm \sqrt{\gamma}) / 2, \quad (8)$$

где мы обозначили

$$\beta = b\theta \exp(-\theta); \quad \gamma = a^2 + \theta^2 + \beta^2 - 2a\theta - 2a\beta - 2\theta\beta. \quad (8a)$$

С помощью этих формул, заставляя θ пробегать все значения от 0 до a ($T_0 < T < T_0 + c_0 Q / c_p$), мы исчерпаем все точки на кривой $\xi - \tau$. При этом в случае кривой типа рис. 5 при некоторых средних значениях θ нет никаких вещественных решений (при $\gamma < 0$).

При расчете по формулам (8) и (8a) необходимо рассматривать оба решения квадратного уравнения соответственно двум знакам $\pm$ формул (8) и (8a).

Для того чтобы построить диаграмму рис. 7, на которой показаны области осуществления кривых того или иного типа, необходимо найти уравнение линий, разделяющих эти области, т. е. линий, на которых совершается переход от одного типа к другому. Для этого мы рассмотрим сейчас вид самих переходных кинетических кривых в плоскостях $\xi - \tau$. Первый тип переходных кривых отвечает одновременному возникновению или уничтожению одного потухания и одного зажигания; при этом в момент возникновения

¹ В адиабатическом случае уравнение (19) предыдущей статьи всегда элементарно решается относительно времени $t = c_0 - c/f(c)$, и построение кривых $c - t$, соответствующих $\xi - \tau$, не представляет труда.

точка потухания и точка зажигания находятся на бесконечно малом расстоянии друг от друга. В пределе сливающиеся максимум и минимум кривой $\tau(\xi)$ образуют перегиб кривой, характеризующийся условиями [ср. (6)]:

$$\tau = \tau(\xi); \quad d\tau/d\xi = 0; \quad d^2\tau/d\xi^2 = 0. \quad (9)$$

Имеем ли мы дело с возникновением «адиабатических» потухания и воспламенения (см. рис. 1, а, б) или самовоспламенения и потухания, существенно связанных с теплоотдачей типа рис. 1, в, г, зависит, очевидно, от знака третьей производной $d^3\tau/d\xi^3$ в точке перегиба.

В плоскости a, b нетрудно найти, что условия (9) дают уравнение прямой

$$b = (a - 4)e^2 = 7,39(a - 4). \quad (10)$$

На рис. 7 прямая (10) изображается линией ADB . При этом на отрезке AD , примыкающем к оси абсцисс, третья производная отрицательна (адиабатический случай), на отрезке от точки D и выше третья производная положительна, что отвечает возникновению другого типа потухания и воспламенения.

Второй тип переходных кривых связан с возникновением или исчезновением замкнутой линии. Замкнутая линия может исчезнуть либо стягиваясь в точку, либо соединяясь с остальной кривой. В первом случае искомым промежуточным типом будет кинетическая кривая вида рис. 8. Как в случае изолированной особой точки, так и в точке самопересечения кривой имеют место условия ² [ср. вид уравнения (6а)]

$$\varphi = 0; \quad \partial\varphi/\partial\tau = \varphi'_\xi = 0, \quad \partial\varphi/\partial\tau = \varphi'_\tau = 0. \quad (11)$$

Для того чтобы различить, с чем именно мы имеем дело, следует найти знак величины $\varphi''_{\xi\xi}\varphi''_{\tau\tau} - \varphi''_{\xi\tau}^2$. В изолированной особой точке эта величина положительна, в точке самопересечения — отрицательна. Три уравнения (11)

$$\begin{aligned} \xi\tau \exp \theta + \xi - a &= 0, \\ \xi \exp \theta - \xi\tau(a - \xi)(1 + b\tau)^{-2} \exp \theta &= 0, \\ \tau \exp \theta - \xi\tau(1 + b\tau)^{-1} \exp \theta + 1 &= 0 \end{aligned} \quad (11a)$$

могут быть решены относительно a в параметрическом виде введением параметра $y = b\tau$:

$$a = (1 + y)^3/y; \quad b = y^2 \exp(1 + 1/y). \quad (11б)$$

При этом получается кривая в плоскости a, b (см. рис. 7) с точкой возврата в C : $a = 6,75$, $b = 5$ при $y = 0,5$.

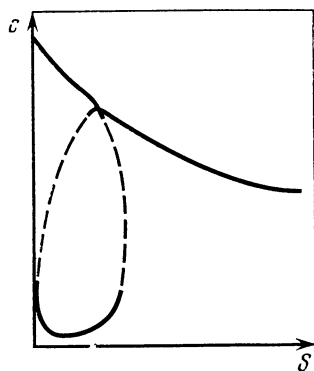


Рис. 8

² См., например: Курант Ф. Курс дифференциального исчисления. М.: ГНТИ, 1931. Т. 2. 349 с.

Рассматривая знак $\Phi_{\xi\xi}''\Phi_{\tau\tau}'' - \Phi_{\xi\tau}''^2$, мы устанавливаем, что на ветви CE при $y < 0,5$ имеет место стягивание замкнутой линии кинетической кривой в изолированную точку; на ветви CF замкнутая линия кинетической кривой соединяется с основной кривой в точке самопересечения при $y > 0,5$.

§ 3. РЕЖИМ ГОРЕНИЯ

Выведем приближенные зависимости для режима горения, полагая $a \gg 1$. Как подтвердят и последующие расчеты, при горении температура высока, полнота реакции велика, так что $\xi \ll a$.

В выражении константы скорости разложение в ряд в экспоненте целесообразнее вести вблизи теоретической температуры [3]:

$$T_{\tau} = T_0 + Qc_0/c_p.$$

Вполне аналогично (5) введем:

$$\begin{aligned} a_{\tau} &= c_0EQ/c_pRT_{\tau}^2; & \xi_{\tau} &= cEQ/c_pRT_{\tau}^2; \\ b_{\tau} &= \alpha S/vc_p k(T_{\tau}); & \tau_{\tau} &= tk(T_{\tau}) = (v/u)k(T_{\tau}). \end{aligned} \quad (12)$$

Пренебрегая ξ там, где эта величина не входит в экспоненту и не является множителем, упростим основное уравнение

$$tck(T) = c_0 - c \cong c_0, \quad (13)$$

которое в безразмерных переменных запишется так:

$$\tau_{\tau}\xi_{\tau} \exp[-(\xi_{\tau} + a_{\tau}b_{\tau}\tau_{\tau})/(1 + b_{\tau}\tau_{\tau})] = a_{\tau}. \quad (14)$$

Экспонента (14) описывает падение скорости химической реакции вследствие падения температуры ниже теоретической температуры горения.

Если все падение температуры $(\xi_{\tau} + a_{\tau}b_{\tau}\tau_{\tau})/(1 + b_{\tau}\tau_{\tau})$ порядка единиц (в безразмерных переменных), то при $a \gg 1$ можно утверждать, что $b_{\tau}\tau_{\tau} \ll 1$; уравнение кинетики упрощается дальше:

$$\tau_{\tau}\xi_{\tau} \exp(-\xi_{\tau} - a_{\tau}b_{\tau}\tau_{\tau}) = a_{\tau}. \quad (14a)$$

ξ_{τ} есть падение температуры вследствие неполноты реакции, $a_{\tau}b_{\tau}\tau_{\tau}$ — вследствие теплоотдачи. На пределе потухания (см. рис. 1, б и в)

$$d\tau_{\tau}/d\xi_{\tau} = 0. \quad (15)$$

Составим производную от (14) по ξ_{τ} , учитывая сразу (15); найдем

$$\xi_{\tau} = 1. \quad (16)$$

Физически это обозначает, что понижение температуры вследствие недожога не может превысить характеристической величины RT_{τ}^2/E без того, чтобы при этом не произошло полного потухания, срыва режима горения. Подставляя (16) в (14a), составим уравнение для критического времени реакции, при котором происходит потухание:

$$\tau_{\tau} \exp(-a_{\tau}b_{\tau}\tau_{\tau} - 1) = a_{\tau}. \quad (17)$$

Если теплоотдача велика, $b_{\tau} > e^{-2}a_{\tau}^{-2}$, уравнение (17) не имеет решений, режим горения вовсе невозможен (кинетическая кривая рис. 2). Если теп-

теплоотдача мала, $b_T < e^{-2}a_T^{-2}$, (17) имеет два решения:

$$\tau_T^{(1)} = a_T e; \quad a_1 b_T \tau_T^{(1)} < 1; \quad \xi_T^{(1)} = 1, \quad (18)$$

$$\tau_T^{(2)} \cong \ln(1/a_T^2 b_T)/a_1 b_T; \quad a_T b_T \tau_T^{(2)} \cong \ln(1/a_T^2 b_T) \geq 1; \quad \xi_T \geq 1. \quad (19)$$

Принимая во внимание $b_T < a_T^{-2}$, $a_T > 1$, заметим, что $\tau_T^{(1)} < \tau_T^{(2)}$. Решение (18) представляет адиабатическое потухание при малом времени реакции, при малой теплоотдаче, рассмотренное ранее.

Напротив, решение (19) представляет условие потухания при большом времени реакции. Падение температуры вследствие теплоотдачи лишь тогда приводит к срыву режима, когда оно (падение T) настолько уменьшает скорость реакции, что становится заметной неполнота химической реакции, вследствие чего температура падает дальше и т. д.

Возвращаясь от безразмерных переменных к обычной, размерной концентрации недогоревшего топлива c , температуре T , скорости химической реакции k , времени t , перепишем условия потухания на пределе «потухания при интенсификации горения» (срыва горения при увеличении скорости струи при уменьшении τ — адиабатического потухания):

$$c = c_p R T_T^2 / EQ; \quad T = T_T - R T_T^2 / E; \\ k(T) = k(T_T)/e; \quad t = e c_0 EQ / k(T_T) c_p R T_T^2. \quad (18a)$$

На пределе «потухания при малой нагрузке» (срыва горения при уменьшении скорости струи, увеличения времени срыва, связанного с теплоотдачей) получим

$$c = c_p R T_T^2 / EQ; \quad T = T_T - (\ln + 1) R T_T^2 / E; \\ k(T) = (\alpha S / v) E^2 Q^2 c_0^2 / c_p^3 R^2 T_T^4 \ln; \quad (19a) \\ t = (v / \alpha S) c_p^2 R T_T^2 \ln / c_0 EQ,$$

где

$$\ln = \ln[k(T_T)/k(T)] = \ln[vk(T_T) c_p^3 R^2 T_T^4 / \alpha S E^2 Q^2 c_0^2].$$

В (18a) не входят величины, характеризующие теплоотдачу; напротив, (19a) лишь очень слабо (логарифмически) зависит от скорости химической реакции.

Введенные термины «интенсификация», «малая нагрузка» связаны с выражением для тепловой нагрузки единицы объема

$$W = c_0 Q / t. \quad (20)$$

Согласно нашим результатам, величина эта может изменяться в интервале, верхняя граница которого определяется кинетикой химической реакции, а нижняя — теплоотдачей:

$$W_{\max} = k(T_T) c_p R T_T^2 / e E > W > (\alpha S / v) c_0^2 EQ^2 / (c_p^2 R T_T^2 \ln) = W_{\min}. \quad (21)$$

Недожог максимален на границах интервала (21) и достигает минимума внутри этого интервала при такой теплонпряженности, при которой теплоотдача понижает температуру горения на величину $R T_T^2 / E$.

Наконец, для того, чтобы горение было вообще возможно, необходимо, чтобы коэффициент теплоотдачи и степень охлаждения топочного объема

не превышали определенного значения, которое найдем, сужая интервал (21), при

$$W_{\max} = W_{\min}; \alpha S/v = k(T_{\tau}) c_p^3 R^2 T_{\tau}^4 / e^2 c_0^2 E^2 Q^2. \quad (22)$$

Условие (22) тождественно с уравнением линии (11) рис. 7 при больших t . Анализ условий работы топочных камер существующих конструкций выходит за рамки настоящей работы. Есть ряд указаний на то, что в них лишь в малой части всего объема идет интенсивная химическая реакция, так как лишь в этой малой части созданы необходимые условия хорошего перемешивания воздуха, горючего и горячих продуктов горения. Можно ожидать, что в этих условиях при отнесении теплонапряженности ко всему объему наблюдаемые значения максимальной и минимальной теплонапряженности окажутся заниженными.

Лаборатория горения.
Институт химической физики
Академии наук СССР. Ленинград

Поступила в редакцию
26 октября 1940 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б. — Журн. техн. физики, 1941, т. 11, с. 493; наст. кн., ст. 17.
2. Франк-Каменецкий Д. А. — Журн. физ. химии, 1939, т. 13, с. 738.
3. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А. — Журн. физ. химии, 1938, т. 12, с. 100; наст. кн., ст. 19.

КОММЕНТАРИЙ

Теоретические вопросы, решенные и поставленные работами ЯБ и ЯБ с Ю. А. Зысиным (статьи 17 и 17а), развились в обширный раздел самостоятельной науки — теорию химических реакторов. Горение в реакторе идеального перемешивания представляет собой пример наиболее простой тепловой и газодинамической ситуации, когда для анализа достаточны алгебраические соотношения. Это позволяет в наглядной форме проявить основные черты экзотермических химических реакций в потоке, которые присутствуют в усложненном виде и при иных режимах горения — в ламинарном пламени, при диффузионном горении, в детонационной волне и др. Критические условия воспламенения и погасания и существование нескольких режимов, реализующихся в зависимости от начальных условий, — таковы наиболее яркие эффекты горения, которые привлекают внимание даже непосвященных людей; относительная легкость фиксации делает их удобным средством физико-химических исследований.]

В эксперименте реактор идеального перемешивания реализован впервые Дж. Лонгвеллом и М. Вейсом¹, применившими его для исследования кинетических характеристик углеводородо-воздушных смесей. После этой работы последовал целый цикл исследований Г. Хоттела, Г. Вильямса, М. Бакера², А. Кларка, А. Харрисона, Дж. Отгерса³, Р. Шмитца, М. Гроссболла⁴ и других авторов, в которых изучались различные газовые горючие смеси, рассматривались теоретические вопросы устойчивости режимов и т. п.

¹ Longwell J. P., Weiss M. A. — Industr. and Eng. Chem., 1955, vol. 47, N 8, p. 1634—1643.

² Hottel H. C., Williams G. C., Baker M. L. — In: 6th Intern. Symp. on combustion. N. Y.: Reinhold, 1957, p. 398—411.

³ Clarke A. E., Harrison A. J., Otgers J. — In: 7th Intern. Symp. on combustion. L.: Butterworths, 1959, p. 664—673.

⁴ Schmitz R. A., Grossball M. P. — Combust. and Flame. 1965, vol. 9 p. 339—342.

Для изучения горения угольных газовых взвесей реактор был применен П. Гольдбергом и Р. Эссенхайем⁵.

Поскольку реактор идеального перемешивания обеспечивает максимально возможную скорость экзотермического химического превращения, получаемые на нем результаты по высокотемпературному срыву являются верхней оценкой допустимой теплонапряженности камер сгорания и топочных устройств и служат мерилом совершенства реальных энергетических устройств, использующих горение. В 1943 г. Д. А. Франк-Каменецкий и И. Е. Сальников⁶ проанализировали условия возникновения колебаний в химических системах; вместе с комментируемыми работами эта статья послужила началом исследований нестационарных режимов в реакторах и критических условий их возникновения.

Систему уравнений нестационарного горения анализируют на фазовой плоскости «концентрация—температура» с помощью методов, развитых в качественной теории автономных систем дифференциальных уравнений второго порядка. На фазовой плоскости стационарным состояниям — их в общем случае нечетное число — отвечают особые точки системы уравнений, причем устойчивые состояния чередуются с неустойчивыми. При определенных условиях возникают периодические решения, которые на фазовой плоскости соответствуют [пределным циклам — замкнутым траекториям, охватывающим одну или несколько особых точек. Существование автоколебательных процессов] обусловлено наличием в системе положительной или отрицательной обратной связи. Положительная обратная связь появляется в результате увеличения скорости реакции за счет саморазогрева, отрицательная — из-за ее уменьшения вследствие выгорания реагирующего вещества⁷⁻¹⁰.

Важное значение для химико-технологических процессов в проточных аппаратах имеют принудительная стабилизация неустойчивых режимов и управление режимами колебаний с помощью внешних воздействий (через расход газа, начальную температуру смеси и т. п.). Такое регулирование позволяет проводить химический процесс в более интенсивном режиме и оптимизировать выход нужных веществ^{8,11,12}. Повысить максимальную теплонпряженность реактора можно также с помощью предварительного нагрева исходной реагирующей смеси теплопередачей от продуктов горения через стенки в противоточном теплообменнике (тепловой рецикл). Подобная организация процесса позволяет совместить высокую температуру проведения реакции с высокой концентрацией реагирующего вещества. Предложено и реализовано несколько схем таких реакторов^{9,13,14}; превышение температуры горения над адиабатической позволяет, в частности, сжигать в них бедные топливные смеси, которые иначе не горят.

Принцип теплового рецикла используется также в реакторах с кипящим слоем, в которых тепло от горячей области реактора к холодной переносится циркулирующими

⁵ Goldberg P. M., Essenhigh R. H.— In: 17th Intern. Symp. on combustion. Pittsburgh, 1979, p. 315—324.

⁶ Франк-Каменецкий Д. А., Сальников И. Е.— Журн. физ. химии, 1943, т. 17, с. 79—86.

⁷ Вольтер Б. В., Сальников И. Е. Устойчивость режимов работы химических реакторов. М.: Химия, 1972. 190 с.

⁸ Апис Р. Анализ процессов в химических реакторах. Л.: Химия, 1967. 328 с.

⁹ Боресков Г. К., Слинько М. Г.— Хим. пром-сть, 1964, № 1, с. 22—29.

¹⁰ Жолтовский А. М. Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974. 178 с.

¹¹ Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1968. 379 с.

¹² Махвиладзе Г. М., Мышенков В. И.— В кн.: Горение конденсированных систем. Черноголовка, 1977, с. 114—117.

¹³ Weinberg F. J.— Phys. Bull., 1982, vol. 33, N 3/4, p. 15.

¹⁴ Hashimoto T., Yamasaki S., Takeno T.— In: Proc. of 9th Intern. Colloq. on dynamics of explosives and reaction systems. France, Poitiers, 1983, p. 218.

твердыми частицами, взвешенными в газовом потоке¹⁵. Методы теории регулирования химических реакторов с успехом используются и в других науках; упомянем модель Белоусова—Жаботинского, предложенную для описания болезни сердца — спазматических сокращений сердечной мышцы.

¹⁵ Бородуля В. А., Гупало Ю. П. Математические модели химических реакторов с кипящим слоем. Минск: Наука и техника, 1976. 211 с.

18

ТЕОРИЯ ЗАЖИГАНИЯ НАКАЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ*

Задача самовоспламенения газа, заключенного в сосуде с двумя плоско-параллельными стенками одинаковой температуры, решена Франк-Каменецким рассмотрением стационарного режима, при котором соблюдается равенство выделяющегося и отводимого тепла во всех точках газовой смеси, и предела существования этого стационарного режима [1].

Обобщая задачу на случай различных температур стенок, мы придем к вопросу о зажигании газа горячей стенкой при данных условиях теплоотвода, определяемых наличием на определенном расстоянии холодной стенки.

При этом очевидно, что существенной оказывается именно скорость реакции и выделения тепла при температурах, близких к температуре горячей стенки. Разлагая скорость вблизи этой температуры (T_3) в ряд в экспоненте по методу, последовательно разработанному Франк-Каменецким, найдем

$$Q(T) = A \exp(-E/RT) = Q(T_3) \exp(T - T_3) E/RT_3^2, \quad (1)$$

где $Q(T)$ — количество тепла, выделяющегося в 1 см^3 в 1 с , равное скорости реакции, отнесенной к 1 см^3 , умноженной на теплоту реакции; E — энергия активации.

Уравнение теплопроводности для стационарного режима

$$K d^2 T / dx^2 = -Q(T) = -Q(T_3) \exp[(T - T_3) E/RT_3^2] \quad (2)$$

преобразуем к безразмерным переменным

$$\theta = (T - T_3) E/RT_3^2, \quad (3)$$

так что $\theta = 0$ на зажигающей стенке;

$$\xi = x [EQ(T_3)/KRT_3^2]^{1/2}, \quad (4)$$

после чего оно примет вид

$$d^2 \theta / d\xi^2 = -\exp(\theta). \quad (5)$$

Ниже мы дадим численный пример, иллюстрирующий порядок величины масштаба температуры и длины, вводимого этим преобразованием.

* Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1939, т. 9, вып. 12, с. 1530—1534.

Рассмотрим семейство кривых, удовлетворяющих уравнению (5). За две произвольные постоянные мы можем принять две координаты максимума кривой.

Ограничиваясь кривыми, максимум коих лежит при $\xi = 0$ (все остальные кривые могут быть получены из них простым сдвигом по оси ξ), мы получим картину, представленную на рис. 1. Чем выше максимум кривой, тем она круче изогнута соответственно большему значению $\exp(\theta)$, тем больше градиент температуры, так как больше отводимое количество тепла.

Указанные свойства могут быть выведены аналитически, если принять во внимание, что все кривые рис. 1 могут быть получены одна из другой преобразованием

$$\theta' = \theta - m; \quad \xi' = \xi \exp(m/2), \quad (6)$$

не меняющим уравнения (5), как легко убедиться подстановкой. Преобразование показывает, как при росте максимума температуры интегральные кривые суживаются, делаются круче. Если уравнение кривой с максимумом $\theta = 0$ при $\xi = 0$

$$\theta = \varphi(\xi); \quad \varphi(0) = 0; \quad \varphi'(0) = 0, \quad (7)$$

то кривую с максимумом $\theta = m$ получим, преобразуя

$$\theta' = \varphi(\xi'); \quad \theta - m = \varphi[\xi \exp(m/2)]; \quad \theta = m + \varphi[\xi \exp(m/2)]. \quad (8)$$

Заметим, что огибающие семейства (см. рис. 1) кривых дают пределы самовоспламенения и служат таким образом иллюстрацией теории Франк-Каменецкого; действительно, если поместить две стенки при температуре θ_0 в точки A и A_1 , мы найдем два стационарных режима; расстоянию стенок $C-C_1$ не отвечает никакой стационарный режим; наконец, $B-B_1$ — предельное расстояние, предельный диаметр плоскопараллельного сосуда при данной температуре θ_0 , причем B и B_1 расположены на огибающих интегральных кривых рассматриваемого семейства.

Сопоставим результат с трактовкой теплового взрыва Семеновым [2] (рис. 2), оперирующей средними по объему величинами: при уменьшении отнесенного к единице объема коэффициента теплоотдачи (что может быть достигнуто увеличением размеров сосуда) мы последовательно получаем: два стационарных решения A_1 и A_2 , предел взрыва B и отсутствие стационарных решений при еще меньшей теплоотдаче (линия C).

По аналогии мы заключаем, что из двух стационарных решений под пределом (см. рис. 1) только нижнее отвечает устойчивому режиму (A_1 на рис. 2); верхняя же кривая отвечает неустойчивому решению, малое отклонение от которого приводит либо к взрыву, либо к нижнему устойчивому режиму (точка A_2 на рис. 2).

Любопытно, что, рассматривая одну изолированную интегральную кривую (рис. 3), было бы нелегко установить тот факт, что при постоянной максимальной температуре описываемые ею стационарные решения в зависимости от места наложения граничных условий ($a_1 - a'_1$ или $a_2 - a'_2$) отвечают устойчивым или неустойчивым решениям. Граница между ними (b и b') определяется точками касания нашей интегральной кривой с огибающими всего семейства (см. снова рис. 1).

Как известно из геометрии, отсюда следует, что в этих точках рассматриваемая интегральная кривая пересекается бесконечно близкими кривыми того же семейства.

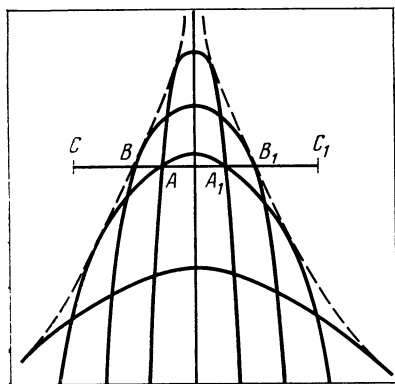


Рис. 1

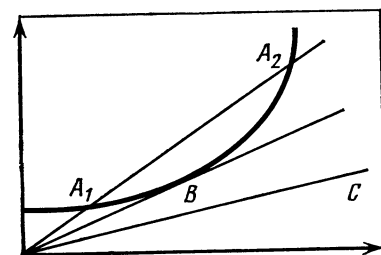


Рис. 2

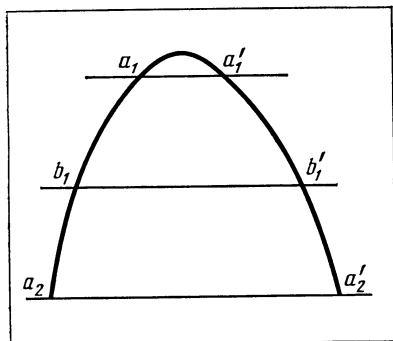


Рис. 3

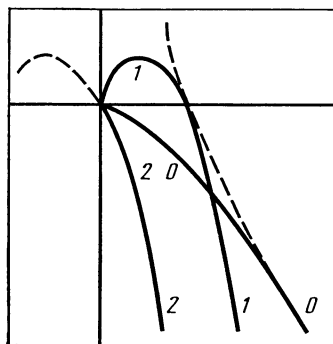


Рис. 4

Последний результат следует считать естественным с той точки зрения, что для решения вопросов устойчивости всегда приходится привлекать к рассмотрению, наряду с заданным, еще и другие бесконечно близкие к нему расстояния.

Непосредственно воспользоваться рис. 1 для нашей задачи зажигания холодного газа одной накаливаемой поверхностью нельзя, так как мы ограничились на этом рисунке только функциями, имеющими максимум при $\theta = 0$, т. е. симметричными относительно оси ординат, что возможно лишь при симметричных граничных условиях.

Рассмотрим семейство кривых, отвечающих заданному на горячей стенке условию $\theta = 0$ при $\xi = 0$ (рис. 4). Можно утверждать, что наименее круто, выше всех остальных кривых, на большом расстоянии лежит именно та кривая, для которой точка $\theta = 0$, $\xi = 0$ есть максимум (кривая 0 рис. 4). Действительно, кривая 1 с положительным градиентом температуры у стенки достигает максимума при $\xi > 0$, $\theta_{\max} > 0$.

Кривую 2, у которой градиент в начале координат отрицателен, можно рассматривать как продолжение кривой, имеющей максимум слева, при $\xi < 0$, $\theta_{\max} > 0$. Обе кривые 1 и 2 должны поэтому падать при больших ξ быстрее кривой 0 в соответствии с более высоким максимумом θ на кривых 1, 2.

Кривая θ оказывается при больших ξ огибающей асимптотой рассматриваемого семейства и, следовательно, задает предельную зависимость расстояние—температура холодной стенки на пределе воспламенения.

Нетрудно показать, что при больших ξ мы имеем прямую линию:

$$\frac{d^2\theta}{d\xi^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{d\theta} \left(\frac{d\theta}{d\xi} \right)^2 = -\exp(\theta), \quad (9)$$

$$\frac{d\theta}{d\xi} = \pm \left[2 \int_0^\theta [-\exp(\theta)] d\theta \right]^{1/2} = \pm [2(1 - \exp \theta)]^{1/2}, \quad (10)$$

$$d\theta/d\xi \rightarrow \sqrt{2} \quad \text{при} \quad \theta \rightarrow -\infty, \quad \xi \rightarrow \infty.$$

Постоянное значение градиента температуры при больших по модулю отрицательных θ в области, где газ холоден и количеством выделяющегося в нем тепла можно пренебречь, отвечает определенному значению потока тепла:

$$q_{\text{пред}} = K \frac{dT}{dx} = K \frac{RT_3^2}{E} \left(\frac{E}{RT_3^2} \frac{Q(T_3)}{K} \right)^{1/2} \left(\frac{d\theta}{d\xi} \right)_{\text{пред}} = [2KRT_3^2 Q(T_3)/E]^{1/2}. \quad (11)$$

При более интенсивном теплоотводе возможны два режима (кривые 1 и 2 рис. 4), при менее интенсивном — невозможен никакой стационарный режим, происходит воспламенение газа горячей стенкой.

Если теплоотвод осуществляется, как мы предполагали выше, холодной стенкой, найденный предельный теплоотвод дает связь температуры и расстояния ее от горячей стенки d :

$$K(T_3 - T_{\text{хол}})/d = q_{\text{пред}}. \quad (12)$$

Но легко видеть, что те же результаты будут правильны и при любом другом способе отвода тепла, например, обдувающим зажигающую поверхность потоком холодной взрывчатой смеси. Необходимо лишь, чтобы внутри тонкого пограничного слоя вблизи зажигающей поверхности — в пределах изменения ξ и θ на несколько единиц — влияние движения газа не сказывалось, имел бы место чисто кондукционный режим (притом отвечающий плоскому случаю; так что радиус кривизны зажигающей поверхности должен быть велик по сравнению с длиной, отвечающей изменению ξ на единицу). Как мы увидим, это требование на пределе обычно соблюдается — при меньшей толщине пограничного слоя, если только температура смеси значительно ниже температуры зажигающей поверхности, теплоотдача настолько мощна, что зажигание не имеет места. Тем самым зависимость температуры воспламенения от размеров и формы накалиной поверхности, скорости потока, давления газа и т. п. может быть сведена к изучению зависимости теплоотдачи от всех этих факторов при известных законах химической кинетики реакции в зажигаемой смеси.

Замечательный качественный вывод, доступный экспериментальной проверке, заключается в том, что на пределе зажигания обращается в ноль количество тепла, отдаваемое накалиной поверхностью зажигаемому газу путем теплопроводности, так как градиент температуры равен нулю.

Приводим таблицу, иллюстрирующую для вымышленного примера реакции, скорость которой равна

$$dn/dt = -n \cdot 10^{13} \exp(-80\,000/RT) \quad (13)$$

при атмосферном давлении, порядки разных величин на пределе воспламенения. Теплота реакции 80 000 кал/моль, теплопроводность $2 \cdot 10^{-5}$ кал/с·см·град.

T, К	RT_0^2/E (масштаб температуры)	$[RT_0^2K/EQ(T)]^{1/2}$ (масштаб длины, см)	q, кал/см ² ·с	q, ккал/м ² ·ч	σ*, ккал/м ² ·ч·град
500	6	10 ⁸	1·10 ⁻⁸	4·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁶
1000	25	2	2,5·10 ⁻⁴	10	1,4·10 ⁻²
1500	56	4·10 ⁻³	0,25	10 ⁴	10
2000	100	1,5·10 ⁻⁵	133	5·10 ⁻⁶	3000

* При $T_0 = 300$ К.

В последней графе приведен коэффициент теплоотдачи, отвечающий максимальному потоку тепла в случае, если температура окружающего (холодного) газа составляет 300 К. Обычно в технических условиях этот коэффициент порядка нескольких единиц или десятков (в технических единицах). Этому соответствует температура зажигания 1500 К во взятом примере. Как мы видим, при 1500 К масштаб длины уже очень мал — $4 \cdot 10^{-3}$ см.

Отметим, что мы рассматривали только воспламенение, связанное с нестационарностью поля температуры в газе при постоянной температуре зажигающей поверхности. Рост температуры поверхности, в частности, вследствие каталитической реакции может изменить эти соотношения; при этом нельзя будет проверить вывод относительно отсутствия теплообмена между газом и поверхностью на пределе; нелегко установить, является ли разогрев поверхности причиной или следствием взрыва.

При отсутствии катализа на поверхности как раз на пределе зажигания достигается подобие поля концентрации и поля температуры, если равны коэффициенты диффузии и температуропроводности смеси, так как в этом случае как градиент концентрации, так и градиент температуры у зажигающей поверхности равны нулю, а уравнения диффузии и теплопроводности с химической реакцией могут быть приведены к тождественному виду (см. нашу работу по распространению пламени [3]).

Наличие подобия позволяет легко оценить влияние выгорания вблизи поверхности на воспламенение. Поскольку температура зажигания значительно ниже температуры, развиваемой при горении нашей смеси, влияние выгорания невелико.

Напротив, если температура зажигания в данных условиях теплоотдачи, вычисленная по приведенным выше формулам, не ниже температуры горения, зажигание вовсе не происходит, как бы мы ни накаляли поверхность; напротив, идет быстрая реакция у поверхности, которая покрывается слоем продуктов реакции. Отсутствие воспламенения, естественно, при температуре зажигания выше температуры горения, так как распространение пламени представляет собой не что иное, как зажигание холодного газа продуктами реакции при температуре горения.

РЕЗЮМЕ

Дана геометрическая трактовка теории теплового взрыва в кондукционной области.

Рассмотрен тепловой режим реагирующей смеси между стенками сильно различной температуры; найдено минимальное (предельное) количество отводимого тепла, при котором еще не возникает воспламенение у горячей стенки (возможен стационарный режим).

Влияние различных факторов — формы и размера зажигающей поверхности, движения горючего и т. п. — сведено к влиянию их на условия теплопередачи.

Градиент температуры и кондукционный тепловой поток у зажигающей поверхности на пределе воспламенения исчезают.

Дан числовой пример расчета входящих в теорию величин.

Институт химической физики
Академии наук СССР, Ленинград

Поступила в редакцию
4 октября 1939 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Франк-Каменецкий Д. А. — Докл. АН СССР, 1938, т. 18, с. 411.
2. Семенов Н. Н. Цепные реакции. Л.: Госхимтехиздат, 1934. 555 с.
3. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А. — Журн. физ. химии, 1938, т. 12 с. 100 наст. кн., ст. 19.

КОММЕНТАРИЙ

Рассмотрение задачи о воспламенении газа в плоском сосуде с различной температурой двух стенок явилось естественным обобщением теории теплового взрыва Д. А. Франк-Каменецкого¹. Вместе с тем физически очевидно, что решающую роль играют процессы около горячей стенки и решение задачи вносит существенно новые моменты.

После выполнения комментируемой работы был проведен ряд исследований, выяснивших структуру семейства стационарных решений и условий воспламенения в сосудах сферической и цилиндрической формы. Об этих исследованиях см. в монографии ЯБ и др.² В этой же монографии можно найти литературу по различным применениям концепции теплового взрыва в других задачах физики, в частности в физике полимеров, где, как было впервые показано А. Г. Мержановым с сотрудниками, вследствие вязкого разогрева при движении полимерных расплавов стационарное течение полимера становится невозможным.

Комментируемая работа представляет собой одно из первых в мировой литературе применений асимптотического метода, двадцать лет спустя получившего очень широкое распространение. Теперь он называется методом сращиваемых асимптотических разложений. Не вводя возникшей впоследствии терминологии, автор по существу использовал полный арсенал этого метода, что делает в настоящее время рассмотренную в комментируемой работе задачу хрестоматийным примером его применения. Изложение общей техники метода сращиваемых асимптотических разложений и многочисленные примеры его применения можно найти в монографиях зарубежных ученых^{3,4}.

¹ Франк-Каменецкий Д. А. — Докл. АН СССР, 1938, т. 18, с. 411—415; Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 2-е изд. М.: Наука, 1967. 491 с.

² Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 478 с.

³ Ван Дайк М. Методы возмущений в механике жидкости. М.: Мир, 1967. 310 с.

⁴ Коул Дж. Методы возмущений в прикладной математике. М.: Мир, 1972. 274 с.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ

19

ТЕОРИЯ
ТЕПЛОВОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ **Совместно с Д. А. Франк-Каменецким*

Уже чрезвычайно давно было сформулировано представление [1] о тепловом распространении пламени как наиболее обычном механизме горения, связанном с последовательным поджиганием взрывчатой смеси теплом, выделяющимся при реакции.

Существующие теории [2—4], однако, неудовлетворительны [5], так как они пользуются понятием «температуры воспламенения» смеси. Между тем, как известно [6, 7], явление самовоспламенения естественно объясняется в предположении плавного возрастания скорости экзотермической реакции с ростом температуры, если рассмотреть тепловой баланс системы. При этом сама температура самовоспламенения оказывается зависящей не только от свойств взрывчатой смеси, но и от размеров и формы сосудов, в которых она измеряется, и тому подобных факторов. Рациональная теория должна выразить скорость распространения пламени в смеси, в которой кинетика химической реакции задана как функция температуры и концентрации реагирующих веществ.

Совместное рассмотрение уравнения теплопроводности с учетом выделения тепла вследствие химической реакции и уравнения диффузии, которому подчиняются концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции, также с учетом изменения этих концентраций вследствие химической реакции, приводит к весьма существенным для дальнейшего выводам¹.

А именно, оказывается, что относительное повышение температуры и относительные изменения концентраций всех реагирующих веществ тождественно равны между собой:

$$(T - T_0)/(T_1 - T_0) = (a - a_0)/(a_1 - a_0) = (b - b_0)/(b_1 - b_0) = \dots \quad (1)$$

Здесь T_0 , a_0 , b_0 , . . . суть температура, концентрация вещества А, концентрация вещества В, . . . в исходной смеси; T_1 , a_1 , b_1 , . . . то же в окончательных продуктах реакции (T_1 есть теоретическая температура горения); наконец, T , a , b , . . . суть температура и концентрации в произвольном месте зоны пламени, являющиеся функциями координат и времени, тогда как T_0 , a_0 , b_0 , . . . и T_1 , a_1 , b_1 , . . . для данной смеси постоянны.

Содержание формулы (1) может быть сформулировано как подобие полей концентраций полю температуры в пламени, которое означает, что температура и концентрации связаны между собой так же, как при адиабатическом протекании реакции в замкнутом объеме, хотя во времени реакция развивается совсем иначе.

* Журнал физической химии, 1938, т. 12, вып 1, с. 100—105.

¹ Качественно роль диффузии отмечена недавно в работе Иоста [5].

При выводе формулы (1) приходится сделать следующие предположения:

1. Равенство коэффициента температуропроводности (коэффициент теплопроводности, деленный на объемную теплоемкость) и коэффициентов диффузии интересующих нас веществ.

2. Отсутствие теплопередачи излучением.

3. Отсутствие теплоотдачи стенкам прибора, в котором распространяется пламя.

4. Формула относится только к начальным и конечным веществам при наличии одной только брутто-реакции; она неприменима к концентрациям промежуточных продуктов, которые должны быть малы по сравнению с концентрациями реагирующих веществ. Однако активная роль промежуточных продуктов или тех или иных центров в протекании химической реакции не нарушает правильности формулы в применении к начальным и конечным продуктам. Предположения (2) и (3) приводят к тому, что в действительности формула (1) правильна лишь вблизи самого пламени: только там она правильно описывает соотношение между подъемом температуры и изменением состава смеси вследствие химической реакции и тепловых и диффузионных потоков в пламени. Далее, там, где продукты реакции на расстояниях, больших по сравнению с толщиной пламени, остывают без изменения состава, формула (1) более неприменима.

Для вывода формулы (1) сопоставим уравнение теплопроводности

$$\partial T / \partial t = \kappa \Delta T - (\mathbf{V} \nabla) T + Q / c,$$

где κ — температуропроводность; $\mathbf{V}$ — скорость газа; Q — скорость выделения тепла вследствие реакции; c — объемная теплоемкость; граничные условия: $T = T_0$ в исходном веществе, $T = T_1$ в продуктах горения, и уравнение диффузии

$$\partial a / \partial t = D \Delta a - (\mathbf{V} \nabla) a + M,$$

где D — коэффициент диффузии и M — скорость выделения вещества A вследствие реакции; граничные условия $a = a_0$ в исходном веществе, $a = a_1$ в продуктах горения. Вводя

$$\theta = (T - T_0) / (T_1 - T_0) \quad \text{и} \quad \alpha = (a - a_0) / (a_1 - a_0),$$

получим

$$\partial \theta / \partial t = \kappa \Delta \theta - (\mathbf{V} \nabla) \theta + Q c^{-1} (T_1 - T_0)^{-1}.$$

$\theta = 0$ в исходном веществе, $\theta = 1$ в продуктах горения и

$$\partial \alpha / \partial t = D \Delta \alpha - (\mathbf{V} \nabla) \alpha + M / (a_1 - a_0).$$

$\alpha = 0$ в исходном веществе, $\alpha = 1$ в продуктах горения. Очевидно, что

$$M / (a_1 - a_0) = Q c^{-1} (T_1 - T_0)^{-1}; \quad Q / M = c (T_1 - T_0) / (a_1 - a_0).$$

При наличии одной только брутто-реакции скорость выделения тепла относится к скорости изменения концентрации как полное количество выделенного тепла $c (T_1 - T_0)$ к полному изменению концентрации $(a_1 - a_0)$ при протекании реакции до конца. Но тогда, в предположении $D = \kappa$, дифференциальные уравнения, а также граничные условия для θ и α совпадают:

$$\theta = \alpha; \quad (T - T_0) / (T_1 - T_0) = (a - a_0) / (a_1 - a_0).$$

На основании этого можно в уравнении скорости химической реакции выразить входящие туда концентрации через температуру, что позволит нам ограничиться рассмотрением одного уравнения теплопроводности.

В зоне пламени одновременно осуществляются все температуры, лежащие в интервале между начальной температурой и теоретической температурой горения $T_0 \leq T \leq T_1$. Быстрый, по экспоненциальному закону Аррениуса, рост скорости реакции с ростом температуры приводит к тому, что фактически реакция протекает в основном именно при высоких температурах вблизи T_1 .

Сопоставляя этот вывод с формулой (1), мы видим, что реакция идет в смеси, содержащей большое количество конечных продуктов горения и сравнительно малые количества исходных веществ. Отсюда могут быть сделаны некоторые качественные выводы относительно характера зависимости скорости распространения пламени от различных параметров. Так, по сравнению с классической реакцией, имеющей начальную скорость, равную максимальной скорости автокаталитической реакции, автокатализ реакции горения конечными продуктами, сильно замедляющий самовоспламенение смеси, не должен оказывать влияние на скорость и характер процесса распространения пламени, так как реакция в пламени протекает в зоне больших концентраций конечных продуктов реакции. Различные примеси также могут оказывать заметное влияние на скорость распространения пламени лишь постольку, поскольку они влияют на скорость реакции при очень высоких, близких к T_1 , температурах. Наконец, начальная температура и состав смеси должны влиять на скорость распространения в основном через изменение теоретической температуры горения² T_1 .

Представление о том, что реакция в основном протекает при температуре, близкой к T_1 , позволяет также найти замкнутые аналитические выражения для скорости распространения пламени. Выделяющееся при реакции тепло частично расходуется на разогрев самого реагирующего газа и частично уходит теплопроводностью в соседние элементы объема газа. Если в зоне, в которой фактически протекает реакция, температура уже близка к T_1 , то количество тепла, расходуемое на разогрев реагирующего газа до окончательной его температуры за фронтом пламени T_1 , мало по сравнению со всем выделяющимся теплом реакции. Приближенно мы можем считать, что все тепло из зоны реакции отводится теплопроводностью. Уравнение теплопроводности Фурье гласит³:

$$cdT/dt = c\partial T/\partial t + c(\nabla\nabla)T = \text{div}(K\nabla T) + Q. \quad (2)$$

Здесь c — теплоемкость; K — теплопроводность; $Q = Q(T)$ — объемная скорость выделения тепла вследствие химической реакции (в кал/см³·с), причем зависимость скорости реакции от концентраций сведена с помощью формул (1) к зависимости от температуры, а также учтено тепловое расширение.

Пренебрегая в самой зоне реакции расходом тепла на разогрев смеси (cdT/dt), считая, далее, теплопроводность в этой зоне постоянной и равной, для определенности, теплопроводности K_1 продуктов реакции при T_1 и

² В настоящей работе мы везде последовательно пренебрегаем тепловыми потерями на излучение и теплоотвод холодными частями прибора и т. п.

³ Выше при выводе подобия мы предполагали теплоемкость и теплопроводность постоянными, что здесь более не нужно.

переходя к одномерной задаче, получим уравнение

$$K_1 (d^2T/dx^2) = -Q(T). \quad (3)$$

Уравнение это легко интегрируется в квадратурах; учитывая граничное условие

$$dT/dx = 0 \quad \text{при} \quad T = T_1, \quad (4)$$

найдем

$$\frac{dT}{dx} = \sqrt{\frac{2}{K_1} \int_{T_1}^T Q(T) dT}. \quad (5)$$

Чтобы найти dT/dx на (несколько условной) границе зоны реакции, следовало бы подставить в формулу (5), в нижний предел интеграла, температуру на границе зоны реакции.

Вследствие быстрого падения $Q(T)$ при падении температуры⁴, мы найдем мало отличающееся от истинного предельное значение $(dT/dx)_z$ на границе зоны реакции по формуле

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_z = \sqrt{\frac{2}{K_1} \int_0^{T_1} Q(T) dT}. \quad (6)$$

Наконец, приравниваем тепловой поток из зоны реакции полному количеству тепла, выделяющегося в пламени в единицу времени

$$K_1(dT/dx)_z = uL, \quad (7)$$

где u — массовая скорость горения (в граммах смеси в единицу времени на 1 см² поверхности пламени); L — теплотворная способность смеси (в кал/г).

Сопоставляя (6) и (7), получим окончательное выражение для массовой скорости горения

$$u = \frac{1}{L} \sqrt{2K_1 \int_0^{T_1} Q(T) dT}. \quad (8)$$

При рассмотрении последнего выражения не следует забывать, что

$$Q(T) = Q(T, T_0, T_1, a_0, a_1, \dots) \quad (9)$$

в силу формулы (1) и что сама конечная температура

$$T_1 = T_0 + L/c \quad (10)$$

зависит от начальной температуры и теплотворной способности смеси.

Массовая скорость горения связана с линейной скоростью распространения пламени простейшей формулой $u = v\rho$, где v — линейная скорость, а ρ — плотность.

⁴ Константа скорости, подчиняющаяся закону Аррениуса, падает в e раз в интервале температуры RT^2/E , где E — энергия активации. Условие, что реакция идет вблизи T_1 , сводится к требованию $RT_1^2/E \ll T_1 - T_0$.

Подставляя плотность исходной смеси, получим линейную скорость распространения пламени относительно исходной смеси v_0 , подставляя плотность ρ_1 продуктов реакции при температуре T_1 , получим скорость v_1 относительно сгоревшего вещества.

Для нескольких простейших случаев — мономолекулярной и бимолекулярной реакции и реакции, не зависящей от концентрации (так называемого нулевого порядка), — нетрудно указать простые формулы скорости горения.

Пренебрегая изменением объема вследствие реакции, получим линейную скорость распространения пламени относительно исходной смеси.

Для реакции нулевого порядка со скоростью реакции

$$dn/dt = C \exp(-E/RT),$$

где n — концентрация реагирующего вещества (в г/см³),

$$v_0 = \sqrt{\frac{2K_1 C \exp(-E/RT_1) RT_1^2}{LE n_0 \rho_0}}.$$

То, что теплотворная способность смеси L оказалась в знаменателе, не противоречит обычным представлениям: на самом деле при постоянной начальной температуре T_0 при росте L растет также входящая в формулу величина T_1 , теоретическая температура горения, так что скорость v в целом растет. Обратно, рост L при постоянной T_1 соответствует падению T_0 , так что падение скорости при этом является естественным.

Для реакции первого порядка

$$dn/dt = C' n \exp(-E/RT)$$

скорость распространения

$$v_0 = \sqrt{\frac{2K_1 C' \exp(-E/RT_1) (RT_1^2/E)^2}{\rho_0 L (T_1 - T_0)}}.$$

Для реакции второго порядка

$$dn/dt = C'' n^2 \exp(-E/RT),$$

$$v_0 = \sqrt{\frac{4K_1 C'' \exp(-E/RT_1) n_0 (RT_1^2/E)^3}{\rho_0 L (T_1 - T_0)^2}}.$$

Условие применимости всех трех формул ⁵

$$E (T_1 - T_0) / RT_1^2 \gg 1.$$

Близкие к изложенным результаты были получены Льюисом и Эльбе [8], которые, однако, пользовались рядом совершенно необоснованных допущений.

⁵ Повторим смысл и размерность всех обозначений: v_0 — линейная скорость распространения пламени относительно несгоревшей смеси (в см/с); K_1 — теплопроводность при теоретической температуре горения (в кал/см·с·град); ρ_0 — начальная плотность смеси (в г/см³); n — концентрация реагирующего вещества (в г/см³); n_0 — начальная концентрация реагирующего вещества (в г/см³); L — теплотворная способность смеси (в кал/г); T_0 — начальная температура (в град); T_1 — теоретическая температура горения, $T_1 = T_0 + L/c$ (в град); E — теплота активации (в кал/моль); R — газовая постоянная (в кал/моль·град); C — константа скорости реакции нулевого порядка (в г/см³·с); C' — константа скорости реакции первого порядка (в с⁻¹); C'' — константа скорости реакции второго порядка (в см³/г·с).

В заключение следует отметить, что вычисление скорости пламени предъявляет чрезвычайно высокие требования к изучению кинетики реакции горения. Как было указано выше, существенной оказывается скорость реакции при чрезвычайно высоких температурах, порядка 1000—2000 К, при которых реакция проходит за время 10^{-2} — 10^{-6} с.

Наличие параллельных реакций, образование значительных количеств промежуточных продуктов, активное участие (автокатализ, цепи) промежуточных продуктов в ходе реакции,— все эти отклонения от простейших кинетических схем сильно ограничивают область приложения количественных результатов предлагаемой теории.

Физико-химическая лаборатория
Академии наук СССР. Ленинград

Поступила в редакцию
7 марта 1938 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mallard E., Le Chatelier A.— Ann. Mines, 1883, t. 4, p. 296.
2. Nusselt W.— Ztschr. Dt. inorg. Chem., 1915, Bd. 59, S. 872.
3. Jouguet E.— C. r. Bull. chim. Soc., 1919, t. 168, p. 820.
4. Daniell L. J.— Proc. Roy. Soc. London A, 1930, vol. 126, p. 393.
5. Jost W., Müffling B.— Ztschr. phys. Chem. A, 1937, Bd. 181, S. 208.
6. Want-Hoff J. Etudes de dynamique chimique. P., 1900.
7. Семенов Н. Н. Цепные реакции. Л.: Госхимтехиздат, 1934. 555 с.
8. Lewis B., Elbe G.— J. Chem. Phys., 1937, vol. 2, p. 534.

КОММЕНТАРИЙ

Данная статья явилась поворотным пунктом в теории горения; с нее начался временный этап развития этой теории. Обзор работ, предшествовавших статье, и последующих теоретических исследований по теории горения можно найти в монографии¹. Здесь уместно остановиться на следующих нескольких моментах.

Помимо теории горения, концепция самоподдерживающихся волн, развитая в работах А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского, Н. С. Пискунова², Р. Фишера³ и комментируемой работе, оказалась исключительно плодотворной для многих задач химии и биофизики. Некоторые из этих приложений можно найти в обзоре В. А. Васильева и др.⁴ Отметим волны принципиально нового типа: спиральные вихревые самоподдерживающиеся образования, экспериментально обнаруженные в химической реакции Белоусова—Жаботинского, в сердечной мышце при аритмиях и в других биологических процессах⁵. Теория этих волн, идейно тесно связанная с концепцией, развитой в комментируемой статье, была предложена на состоявшемся недавно Симпозиуме по синергетике (Пушинона-Оке, июль 1983 г.) А. С. Михайловым⁶. Следует отметить вообще, что на этом симпозиуме было представлено около 100 докладов, применяющих концепции, развитые в комментируемой работе, к новым задачам.

¹ Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 478 с.

² Колмогоров А. Н., Петровский И. Г., Пискунов Н. С.— Бюл. МГУ. Сер. А, 1937, № 6, с. 1—16.

³ Fisher P.— Ann. Enginics, 1937, vol. 7, p. 355—367.

⁴ Васильев В. А., Романовский Ю. М., Яхно В. Г.— Успехи физ. наук, 1979, т. 128, с. 625—666.

⁵ Agladze K. I., Krinsky V. I.— Nature, 1982, vol. 296, p. 424—426.

⁶ Михайлов А. С. Теория вращающихся волн и ведущих процессов в активных средах: Доклад на Симпозиуме «Автоволновые процессы в биологии, химии и физике». Пушинона-Оке, июль 1983 г.

Задача о самоподдерживающейся волне распространения пламени, рассмотренная в комментируемой статье, тесно связана с автомодельными решениями второго рода, рассмотренными ЯБ в его работе «Движение газа под действием кратковременного давления (удара)» (см. настоящий том, статья 9) почти двадцать лет спустя. Действительно, здесь идет речь о решениях волнового типа, например

$$T = F(x - \lambda t + c), \quad (1)$$

причем скорость распространения волны λ находится как собственное значение из условия существования в целом решения вида (1). Положим теперь в (1) $x = x_0 \ln \xi$; $t = t_0 \ln \tau$, $c = c_0 \ln A$, получаем

$$T = F\left(x_0 \ln \frac{\xi}{A^{c_0/x_0} \tau^{t_0/x_0}}\right) = \Phi\left(c_0, \frac{\xi}{A^{c_0/x_0} \tau^{t_0/x_0}}\right), \quad (2)$$

т. е. автомодельное решение степенного типа, показатель степени $\lambda t_0/x_0$ в котором находится как собственное значение из условия существования в целом автомодельного решения вида (2).

В упомянутой выше работе А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского и Н. С. Пискунова (см. сноску 2) рассматривалось то же уравнение

$$\partial_t v = \kappa \partial_{xx}^2 v + f(v), \quad (3)$$

что и в комментируемой статье, однако, в отличие от последней, предполагалось, что $f(v) > 0$ при $0 < v < 1$, причем $f'(v) < f'(0)$ при $v > 0$. (В аналогичных обозначениях в комментируемой работе принимается, что функция $f(v)$ тождественно равна нулю в некотором интервале $0 \leq v \leq \Delta$ вблизи точки $v = 0$.) При этом оказалось, что скорости распространения стационарных волн образуют непрерывный спектр $\lambda \geq \lambda_0 = 2\sqrt{\kappa f'(0)}$, причем только волна, отвечающая нижнему краю непрерывного спектра $\lambda = \lambda_0$, имеет физический смысл, т. е. является асимптотикой при $t \rightarrow \infty$ решения соответствующим образом сформулированной инвариантной начальной задачи.

В связи с исследованием вопроса о распространении пламени по реагирующей газовой смеси в работе ЯБ⁷ был поставлен вопрос об описании волн пламени при промежуточных режимах, для которых функция $f(v)$ при малых v , хотя и мала, но отлична от нуля и функция $f(v)$ — невыпуклая, т. е. условие $f'(v) < f'(0)$ не выполняется. Трудность заключается в том, что формально при $f(0) \neq 0$ решения типа стационарной волны вообще не существует! ЯБ провел исследование, последовательно применяя асимптотический подход, опираясь на малость $f(0)$. Сначала изыскным преобразованием переменных он привел эту задачу к задаче того же типа, что и в работе А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского и Н. С. Пискунова, так что в уравнении (3) эффективная $f(v)$ обращается в нуль при $v = 0$, хотя и остается невыпуклой. ЯБ отметил, что это условие не является необходимым для установления приближенно-волнового режима, движущегося с мгновенной скоростью $\lambda = \lambda_0$, которая, однако, в этом случае зависит от времени. Затем этот вывод был подтвержден численными расчетами⁸. Математическое исследование вопроса в общем случае невыпуклой функции было выполнено В. Е. Глужбергом и Ю. М. Львовским⁹.

⁷ Зельдович Я. Б. Распространение пламени по смеси, реагирующей при начальной температуре. Черногоровка: ИХФ АН СССР, 1978, препринт, с. 1—15; Comb. and Flame, 1980, vol. 39, p. 219—224.

⁸ Алдушин А. П., Зельдович Я. Б., Худяев С. И. Распространение пламени по реагирующей газовой смеси. Препринт ОИХФ АН СССР. Черногоровка, 1979, с. 1—9.

⁹ Глужберг В. Е., Львовский Ю. М. — Хим. физика, 1982, № 11, с. 1546—1552.

20

ТЕОРИЯ ПРЕДЕЛА
РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТИХОГО ПЛАМЕНИ *

Предлагаемая работа является продолжением целого цикла теоретических исследований, проведенных в Институте химической физики и имеющих целью в простейших реальных предположениях о кинетике химической реакции дать описание различных явлений горения и взрыва. Характерной особенностью удельной скорости (константы скорости) химических реакций горения является мощная аррениусовская зависимость ее от температуры с большим значением теплоты активации, соединенная с большим тепловым эффектом реакции горения.

К опубликованным работам этого направления можно отнести фундаментальную теорию теплового взрыва Семенова [1]; разбор кинетики теплового взрыва Тодеса [2]; вычисление абсолютных значений предела теплового взрыва Франк-Каменецкого [3]; теорию зажигания [4] и, наконец, ближе всего примыкающую к первой части предлагаемой работы теорию распространения пламени Франк-Каменецкого и автора [5].

§ 1. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ

Основные результаты последней упомянутой работы сводятся к тому, что в пламени химическая реакция протекает в основном в узкой части зоны, в области, в которой температура близка к максимальной (теоретической) температуре горения.

В соответствии с общим, вытекающим из соображений размерности, выражением

$$u, \text{ см/с} \sim \sqrt{\kappa, \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} / \tau, \text{ с}} \quad (1)$$

(верным с точностью до безразмерных множителей, вычисленных ранее [5]), где κ — температуропроводность, т. е. отношение теплопроводности к теплоемкости единицы объема.

Подставляя время реакции

$$\tau \sim \exp(E/RT), \quad (2)$$

получим зависимость скорости распространения от температуры горения

$$u \sim \exp(-E/2RT_g). \quad (3)$$

В соответствии с тем, что реакция идет вблизи максимальной температуры, определяющей является скорость химической реакции, величина аррениусовского выражения при максимальной температуре.

Учитывая влияние тепловых потерь на максимальную температуру и отсюда — на скорость распространения пламени и обратное влияние изменения скорости распространения пламени на величину тепловых потерь, легко найдем предел распространения пламени.

* Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1941, т. 11, вып. 1, с. 159—169.

В соответствии с малой шириной зоны, в которой в действительности идет химическая реакция, тепловыми потерями во время протекания самой реакции в последовательно проводимом нами приближении можно пренебречь.

Таким образом, тепловые потери, влияющие на максимальную температуру горения, сводятся к

а) потерям тепла в зоне подогрева смеси от T_0 до (практически) T_r ;

б) потере тепла из зоны горения теплоотдачей вдоль направления распространения пламени остывающим продуктам горения.

Покажем, что оба механизма одинаково приводят к относительным тепловым потерям, обратно пропорциональным квадрату скорости распространения.

При рассмотрении механизма а) прежде всего устанавливаем, что ширина зоны подогрева обратно пропорциональна скорости пламени в соответствии с давно известным законом изменения температуры (Михельсон

$$T = (T_r - T_0) \exp(-ux/\kappa) + T_0. \quad (4)$$

Так же пропорционально u^{-1} и абсолютное количество тепла, отдаваемое зоной подогрева в единицу времени; относя его к количеству вещества, сгорающему в единицу времени, которое пропорционально скорости распространения, получим требуемый результат.

В механизме б) в данных условиях теплоотдачи каждое элементарное количество продуктов горения охлаждается с определенной скоростью. При данной производной от температуры по времени производная по координате обратно пропорциональна скорости распространения, а вместе с

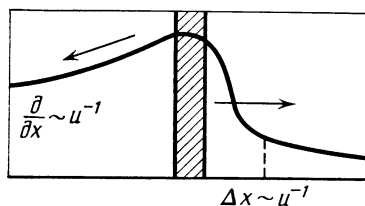


Рис. 1

производной по координате и поток тепла вдоль направления пламени, отводящий тепло из зоны реакции (рис. 1). Окончательно

$$T_{\text{теор}} - T_{\text{max}} = a/u^2. \quad (5)$$

Комбинируя с зависимостью скорости пламени от температуры, найдем

$$u \sim \exp(-E/2RT_{\text{max}}); \quad u = u_0 \exp[(T_{\text{max}} - T_{\text{теор}})E/2RT_{\text{теор}}^2], \quad (6)$$

где u_0 есть скорость в отсутствие теплоотдачи наружу, т. е. тогда, когда $T_{\text{max}} = T_{\text{теор}}$. Обозначая $b = aE/2RT_{\text{теор}}^2$, получим трансцендентное уравнение

$$u = u_0 \exp(-b/u^2), \quad (7)$$

имеющее нетривиальное решение лишь при

$$b < u_0^2/2e; \quad T_{\text{теор}} - T_{\text{max}} < RT_{\text{теор}}^2/E, \quad \text{причем } u > u_0/\sqrt{e}. \quad (8)$$

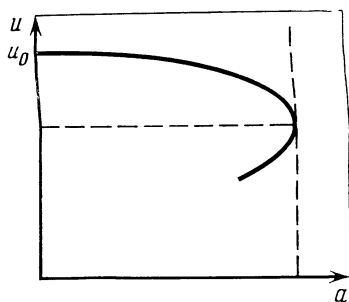


Рис. 2

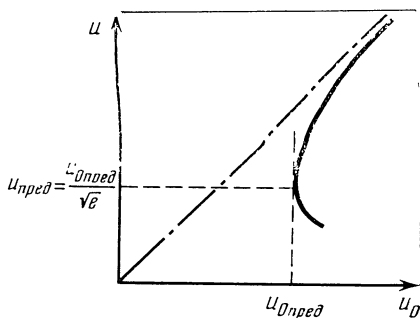


Рис. 3

При $b = u_0^2/2e$ достигается предел существования режима равномерного распространения пламени, причем на пределе

$$T_{\text{теор}} - T_{\text{max}} = RT_{\text{теор}}^2/E; \quad u_{\text{пред}} = u_0/\sqrt{e}. \quad (9)$$

При данных значениях u_0 , $T_{\text{теор}}$ в зависимости от параметра a , т. е. для данной смеси в зависимости от условий теплоотдачи, мы получим кривую изменения скорости распространения, показанную на рис. 2.

На пределе производная $du/da \rightarrow \infty$, кривая касается вертикали. Пунктирное продолжение кривой отвечает побочному корню трансцендентного уравнения, неустойчивому, физически неосуществимому режиму.

Меняя при данном значении параметра a величины u_0 , $T_{\text{теор}}$, т. е. в данных условиях теплоотдачи меняя состав смеси, мы получим изображенную на рис. 3 картину изменения скорости вблизи концентрационного предела. Состав смеси мы характеризуем величиной u_0 (адиабатической скоростью распространения пламени). При отсутствии теплопотерь было бы тождественно $u = u_0$ (биссектриса рис. 3).

В случае так называемой реакции нулевого порядка, т. е. такой, у которой скорость реакции не зависит от концентрации реагирующих веществ вплоть до полного окончания реакции, нарушение подобия поля концентрации и поля температуры вследствие теплоотдачи наружу, не имеющей своего аналога в диффузии, еще не слишком осложняет задачу. В этом частном случае удалось детально проследить влияние теплоотдачи на все распределение температуры в пламени и скорость распространения. В нашем приближении теплота активации много больше $RT_{\text{теор}}$, результаты такого более подробного исследования подтверждают все выведенные выше формулы (неопубликованная работа автора, 1938 г.).

§ 2. СРАВНЕНИЕ С ДРУГИМИ ТЕОРИЯМИ

В литературе приходится встречать утверждения, будто на пределе скорость пламени в точности равна нулю. Бунте и Ян [6, 7], принимая это положение как нечто самоочевидное, используют его для экстраполяции кривых зависимости скорости пламени от состава смеси.

Прямые эксперименты Паймана [8] показывают, что при атмосферном давлении скорость равномерного распространения пламени по трубам диаметра 2,5—5 см не опускается ниже 12—20 см/с. На основании работы Коварда и Гартвелла [9], выяснивших соотношение между нормальной скоростью (т. е. скоростью движения пламени относительно газа, которой мы

пользовались выше) и скоростью равномерного распространения пламени относительно стенок трубки, в которую газ включен, мы знаем, что наблюдаемые Пайманом данные отвечают нормальной скорости пламени 4—8 см/с. Того же порядка полученные самими Ковардом и Гартвеллом значения нормальной скорости пламени на пределе.

В § 1 мы показали, что на пределе распространения, обусловленном теплоотдачей, скорость пламени должна быть отлична от нуля.

Однако как раз этот важнейший качественный результат не нов постольку, поскольку он уже был получен Даниелем [10], правда, в совершенно иных, нереальных представлениях о кинетике химической реакции в пламени.

Согласно (9) предел отвечает определенному понижению температуры пламени; чем сильнее теплоотдача, тем больше должна быть скорость пламени для того, чтобы оно могло распространяться. Этот вывод также находится в согласии с опытом. Как известно, чем больше скорость пламени, тем лучше пламя проходит через узкие щели, капилляры [11]. Приведенное в предыдущем параграфе упрощенное одномерное рассмотрение теплоотдачи, распространяющегося по трубе, приводит к выводу

$$a \sim T_r \kappa^2 / d^2. \quad (10)$$

С уменьшением диаметра теплоотдача единицы объема интенсифицируется из-за увеличения отношения поверхности к объему (d^{-1}); к тому же интенсифицируется и теплообмен, отнесенный к единице поверхности; при постоянном значении критерия Нуссельта коэффициент теплообмена пропорционален d^{-1} . Грубо считая T_r и E мало меняющимися от случая к случаю, мы приходим к выводу, что на пределе составленный из скорости пламени (или адиабатической скорости пламени u_0) критерий Пекле (численно равный в случае газов критерию Рейнольдса) имеет определенное значение

$$Pe = ud/\kappa \cong u_0 d / \kappa e^{1/2} = Pe_0 / \sqrt{e} \cong Re = \text{const}. \quad (11)$$

Имеющиеся опытные данные недостаточны для объективной проверки соотношения (11).

При распространении пламени по трубе движение газов, вызванное распространением продуктов горения, существенно деформирует фронт пламени и меняет скорость равномерного распространения. Влияние движения газов, определяемого числом Рейнольдса, невозможно отделить от влияния теплоотдачи при подходе к пределу, отвечающему определенному значению Re . Поэтому на опыте вместо идеализированной картины рис. 2 для скорости равномерного распространения наблюдается непрерывное нарастание вплоть до очень больших значений диаметра трубы, т. е. очень малых значений параметра теплоотдачи a , препятствующее проверке соотношения

$$u_{\text{пред}} = u_0 / \sqrt{e}.$$

Аналогичное выражение, в котором значение постоянной в (11) выражено через теплоту горения, теплоемкость, температуры горения, воспламенения и начальную, находим у Хольма [12], который составляет тепловой баланс полусферовидного пламени, причем диаметр полусфера принимается равным диаметру трубки.

Однако, по нашему мнению, основное уравнение баланса у Хольма составлено неверно. Потери тепла приравниваются разности теплоты реакции и теплосодержания продуктов горения $\bar{c}_p (T_r - T_0)$; при таком написании недопустимо T_r брать из каких-то чужих опытов, сделанных в

других условиях. Даже если T_r и мало меняется от случая к случаю, то малая разность $Q - \bar{c}_p (T_r - T_0)$ полностью определяется потерями и зависит от условий опыта.

Также недопустимо принятие за тепловые потери всего потока тепла теплопроводностью через поверхность, на которой газ достигает температуры воспламенения; часть тепла, идущая на нагрев поступающей в пламя смеси, вовсе не потеряна, что видно из рассмотрения распространения бесконечного плоского фронта пламени. Интересующая нас часть тепла, действительно потерянная для пламени, существенно отличается от соответствующего выражения Хольма.

Одно уравнение теплового баланса, даже будь оно правильно составлено, может дать лишь температуру горения в данных условиях. Для нахождения предела необходимы дополнительные соображения, например устанавливающие минимальное допустимое значение температуры горения или зависимость скорости пламени от температуры горения, которых Хольм не вводит.

Поэтому расчет Хольма следует признать лишенным смысла даже в рамках теории, пользующейся понятием температуры самовоспламенения и не рассматривающей диффузию реагирующих веществ в пламени.

§ 3. ПРИЛОЖЕНИЕ ТЕОРИИ ПОДОБИЯ

Исследуя заново методами теории подобия дифференциальные уравнения теплопроводности, диффузии, движения газов и химической кинетики в условиях химической реакции (пламени), распространяющейся по трубке, узкой щели и в тому подобных условиях, мы находим следующие безразмерные определяющие критерии:

1. Критерий гомохронности $\tau \kappa / d^2$, где d — характеристический размер системы; κ — теплопроводность; τ — характеристическое время химической реакции. Ввиду сильной зависимости скорости химической реакции от температуры (см. след. два критерия) необходимо задание температуры, к которой относится величина τ . Мы будем относить ее к теоретической температуре горения.

2. Зависимость скорости реакции от температуры по закону Аррениуса дает два критерия, выбор которых в значительной мере произволен, например

$$E/RT_{\text{теор}} \quad \text{и} \quad T_{\text{теор}}/T_0.$$

В связи с исследованным Франк-Каменецким разложением показателя в ряд [13] для описания зависимости скорости реакции от температуры в единственно интересующей нас области температур, где скорость реакции велика, достаточно одного критерия

$$E (T_{\text{теор}} - T_0) / RT_{\text{теор}}^2 = \theta. \quad (12)$$

Второй критерий $T_{\text{теор}}/T_0$ войдет, однако, в силу необходимости описания зависимости материальных констант (вязкости, плотности и других) от температуры.

3. Как всегда, войдут составленные из одних материальных констант критерии Прандтля $\eta c_p / \lambda = \nu / \kappa$ и аналогичный критерий для диффузии ν / D .

Здесь мы обозначили: η — коэффициент внутреннего трения; λ — коэффициент теплопроводности; D — коэффициент диффузии; $\nu = \eta/\rho$ — кинематическая вязкость; $\kappa = \lambda/c_p\rho$ — температуропроводность.

Таким образом, в общем случае все свойства пламени зависят от всех перечисленных параметров. Условие предела распространения запишется:

$$f(\tau\kappa/d^2, T_{\text{теор}}/T_0, \nu/\kappa, \nu/D) = \text{const.} \quad (13)$$

Скорость пламени не должна входить в определяющие критерии, ибо она сама должна определяться скоростью химической реакции, теплопроводностью и другими свойствами смеси. Из размерности следует, что скорость пламени в трубе

$$u = (\kappa/\tau)^{1/2} \varphi(\tau\kappa/d^2, T_{\text{теор}}/T_0, \nu/\kappa, \nu/D). \quad (14)$$

Нормальная скорость пламени при распространении плоского фронта в отсутствие теплоотдачи вбок, в отсутствие движения негоревшего газа не зависит от d и ν , откуда следует:

$$u_n = (\kappa/\tau)^{1/2} \psi(\theta, T_{\text{теор}}/T_0, D/\kappa). \quad (15)$$

Выразим время химической реакции τ через нормальную скорость распространения пламени, так как последняя неплохо изучена экспериментально в зависимости от различных параметров (состав смеси и т. п.).

Мы получим условие предела в форме

$$\chi(\kappa^2/u_n^2 d^2, \theta, T_{\text{теор}}/T_0, \nu/\kappa, \nu/D) = \text{const} \quad (16)$$

или в виде, решенном относительно числа Пекле

$$\text{Pe} = u_n d / \kappa = \xi(\theta, T_{\text{теор}}/T_0, \nu/\kappa, \nu/D). \quad (17)$$

Строго говоря, кроме вошедшего в явном виде времени реакции τ или скорости u_n , вид функции ξ зависит от конкретной кинетики химической реакции, т. е. от того, имеем ли мы дело с реакцией первого или второго порядка или с автокаталитической реакцией, так же точно, как, кроме характеристического размера d , вид функций зависит от конкретных геометрических свойств системы и будет различным для круглого капилляра и плоской щели.

Однако, так же, как для различных геометрических форм, часто удается ввести понятие «гидравлического диаметра», за которым скрываются различия геометрических форм; можно предполагать, что существует эффективное время химической реакции, притом одно и то же в формулах (13)–(15), так что в этом случае вид формул (16) и (17) не будет зависеть от кинетики реакции. Основанием для такого предположения является тот факт, что в пламени всегда, и в нормальном распространении, и в распространении по трубе, существенна кинетика химической реакции в определенном интервале температур, примыкающих к температуре горения при малых, по сравнению с начальными, концентрациях реагирующих веществ. Исключение могут составлять лишь холодные пламена, которые здесь не рассматриваются.

В смесях газов, близких по своим физическим свойствам (например, $\text{CO}-\text{O}_2-\text{N}_2$ или даже $\text{CH}_4-\text{O}_2-\text{N}_2$), безразмерные отношения материальных констант ν/κ , ν/D , D/κ устанавливаются кинетической теорией газов, близки к 1 и весьма мало меняются от случая к случаю. Для резко различных газов, например в бедных смесях водорода с воздухом или кислородом, где это не так и отношение D/κ достигает 3–4, наблюдаются своеобразные

явления, заслуживающие специального исследования. Отвлекаясь и от этих случаев, мы найдем

$$Pe \simeq Re = \xi(\theta, T_{\text{теор}}/T_0). \quad (18)$$

Наконец, сами величины θ и $T_{\text{теор}}/T_0$ на пределе меняются от случая к случаю значительно слабее, чем входящие в состав Re значения диаметра (0,1—50 мм) и скорости пламени (5—1000 см/с). Поэтому совсем грубо, пока экспериментальный материал еще очень беден, можно просто положить на пределе

$$Re \cong Pe = \text{const}. \quad (19)$$

Численное значение константы формулы (18), как показывают проведенные Щелкиным и Шауловым в лаборатории горения газов в Институте химической физики опыты и расчеты, порядка 100 (все величины — скорость пламени, теплопроводность — в холодном газе).

Общие соображения, развитые выше, показывают, что результат (10)—(18), найденный ранее из элементарного одномерного рассмотрения задачи, оказывается приближенно правильным и при рассмотрении реального двух-, трехмерного распространения пламени, с учетом движения газа. Однако аналитические результаты элементарной теории, например падение скорости в $\sqrt{e}$ раз на пределе, более не имеют места. В неодноточной задаче, например в капилляре, нормальная скорость не может быть точно определена и переменна по сечению. Строго определить можно лишь скорость равномерного распространения. Однако последняя зависит от диаметра трубки через число Рейнольдса или критерий гомохронности не только за счет изменения теплоотдачи, но и вследствие изменения условий движения газа, неизбежно возникающего при прохождении пламени; уже вследствие невозможности разделить оба эти эффекта очевидно, что наблюдать для скорости равномерного распространения кривую типа рис. 2 невозможно.

Последняя формула (19), так же, как и предыдущие, более точные, формулы (17) и (18), приводит к согласным выводам относительно ожидаемого влияния давления на прохождение пламени через капилляры и узкие щели. Влияние это находится в зависимости от порядка реакции в пламени. Для реакции порядка n , у которой скорость пропорциональна p^n , линейная скорость пламени $\sim p^{(n/2-1)}$; условия (17) и (19) дадут

$$dp^{n/2} = \text{const} \quad (20)$$

(то же условие, что и на пределе теплового самовоспламенения)

В частности, наблюдаемая обычно зависимость скорости пламени от давления между $p^{-1/2}$ и p^0 отвечает моно- или бимолекулярной реакции и приведет к $d\sqrt{p} = \text{const}$ или $dp = \text{const}$. Нам неизвестны систематические экспериментальные исследования в этом направлении.

Существенный качественный вывод заключается в том, что увеличением диаметра теплоотдача кондукцией может быть сделана сколь угодно малой. При отсутствии другого механизма теплоотдачи, увеличивая диаметр, мы можем как угодно уменьшить скорость распространения пламени на пределе.

§ 4. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПРЕДЕЛЫ И ПОТЕРИ ТЕПЛА ИЗЛУЧЕНИЕМ

Рассмотрение теплоотдачи пламени кондукцией стенкам сосуда привело нас к выводу, что наименьшая допустимая скорость пламени (скорость на пределе распространения) обратно пропорциональна диаметру (размеру) сосуда; неограниченное увеличение диаметра сосуда приводит к определенному концентрационному пределу только при составе смеси, который дает скорость пламени, в точности равную нулю.

Выше мы указывали, что на пределе в действительности скорость пламени отлична от нуля; эксперимент показывает также, что увеличение диаметра выше 5 см практически более не расширяет концентрационные пределы, не снижает скорости пламени на пределе.

Однако мы не учитывали тепловое излучение газообразных продуктов горения (CO_2 , H_2O), значительное при высокой температуре. Увеличение размеров сосуда практически не уменьшает количества тепла, отдаваемого в единицу времени газами, непосредственно прилегающими к фронту пламени, поскольку мы имеем дело с тонким излучающим слоем, толщина которого зависит от скорости распространения пламени, а не от размеров сосуда, так что уменьшение теплоизлучения вследствие самопоглощения незначительно. Можно думать, что положение концентрационных пределов в достаточно широких трубах (там, где достигнута независимость от диаметра) определяется именно тепловым излучением — по крайней мере в случае обычных взрывчатых смесей, дающих H_2O и CO_2 в продуктах горения. Тепловое излучение последних двух газов подробно исследовано в последние годы. Используемые ниже численные данные мы заимствуем у Хоттеля и Мангельсдорфа [15].

Наличие эмпирической формулы [5], описывающей скорость пламени в смесях углерода в соответствии с современной теорией распространения пламени, обоснованной с точки зрения химической кинетики [16], позволяет для этих смесей разумно экстраполировать кривые скорости пламени в зависимости от состава смеси. Поставим конкретную задачу: вычислить концентрационные пределы распространения пламени в смесях окиси углерода с воздухом.

Согласно развитой в § 1 элементарной теории на пределе температура горения понижается по сравнению с теоретической температурой на величину RT^2/E , скорость пламени падает в $\sqrt{e}$ раз. Из термохимических данных мы находим теоретическую температуру горения и состав продуктов реакции. Согласно формулам цитированной статьи [5] найдем скорость пламени в отсутствие потерь u_0 в зависимости от содержания окиси углерода в смеси. С другой стороны, зная температуру ($T = T_{\text{теор}} - RT_{\text{теор}}^2/E$) и состав продуктов горения, мы найдем их теплоизлучение и ту скорость пламени, при которой это теплоизлучение вызовет падение температуры горения на характеристическую величину RT^2/E . На концентрационном пределе $u_0 = u_{\text{пред}}\sqrt{e}$. Мы покажем здесь лишь последнюю часть расчета, конкретизирующую соображения § 1. Заимствуем из графиков Хоттеля¹ данные по излучению CO_2 при наименьшей толщине излучающего слоя — произведение парциального давления p_{CO_2} (в атм) на длину луча S (в м):

¹ Сглаженные с учетом более поздних данных графики были любезно предоставлены в наше распоряжение профессором М. А. Стыриковичем (ЦКТИ).

$pS = 0,003$ м·атм. Заметим, что нам предстоит рассчитывать излучение еще более тонких слоев $pS \cong 0,001$. При экстраполяции пренебрежем самопоглощением и представим данные Хоттеля формулой, линейной в pS :

$$I = ApST^n = 0,01pST^{2,5}, \quad (21)$$

где I есть взятое из графика излучение (в ккал/ч·м²). При этом мы несколько преуменьшаем излучение слоев, для которых $pS < 0,003$. Согласно между формулой с подобранными нами значениями A и n и экспериментальными результатами Хоттеля видно из данных, приведенных ниже:

$T, ^\circ\text{C}$	800	1000	1200	1400
T, K	1073	1273	1473	1673
I_{Hot} при $pS = 0,003$	1860	3000	4400	5800
$0,17pST^{2,5}$	1940	2960	4250	5840

Рассмотрим плоский слой продуктов горения толщиной δ , параллельный фронту пламени. Согласно принятой методике расчета для плоскопараллельного слоя, $S = 2\delta$ (см. написанную Хоттеллем главу об излучении в известном руководстве Мак-Адамса [14]).

Подставим $p\text{CO}_2 = \% \text{CO}_2$. Учтем, наконец, что рассматриваемый слой излучает в обе стороны. Окончательно количество тепла, отдаваемое слоем в единицу времени (час), составит

$$2I = 2A \% \text{CO}_2 2\delta T^n = 6,8 \cdot 10^{-4} \cdot \% \text{CO}_2 T^{2,5} \delta \text{ ккал/ч} \cdot \text{м}^2. \quad (22)$$

В принятом для экстраполяции предположении о малости самопоглощения и линейной зависимости I от pS мы получим определенную объемную скорость теплоотдачи.

$$6,8 \cdot 10^{-4} \% \text{CO}_2 T^{2,5} \text{ ккал/ч} \cdot \text{м}^3. \quad (23)$$

Найдем теплоемкость продуктов горения. Молекулярная теплоемкость устанавливается попутно при расчете температуры горения и составляет около 9 кал/г·моль·град = 9 ккал/кг·моль·град. Объем, занимаемый кг-молем продуктов горения при температуре T , равен $V_n = 22,4 \text{ м}^3$, теплоемкость единицы объема

$$9,273 \text{ ккал/22,4 м}^3 \cdot \text{град} = 110/T \text{ ккал/м}^3 \cdot \text{град}. \quad (24)$$

Отсюда легко найти скорость охлаждения продуктов горения:

$$-dT/dt = 6,8 \cdot 10^{-4} \% \text{CO}_2 T^{2,5} / (100/T) = 6 \cdot 10^{-6} \% \text{CO}_2 T^{3,5} \text{ град/ч}. \quad (25)$$

Обозначим для краткости искомую предельную скорость распространения пламени относительно исходной смеси, находящейся при комнатной температуре, через u . Линейная скорость, с которой пламя движется относительно нагретых и расширившихся продуктов горения u_T , больше в отношении удельных объемов: уравнение неразрывности дает

$$u/v_n = u_T/v_T; \quad u_T = u (v_T/v_n) = uT/T_0 = uT/290. \quad (26)$$

Найдем градиент температуры, получающийся сзади фронта пламени вследствие охлаждения продуктов горения по мере того, как фронт пламени распространяется все дальше вперед (см. рис. 1, § 1)

$$\begin{aligned} \partial T / \partial x &= -u_T^{-1} dT/dt = 6 \cdot 10^{-6} \% \text{CO}_2 T^{3,5} / (uT/290) = \\ &= 1,73 \cdot 10^{-3} \% \text{CO}_2 T^{2,5} / u \text{ град/м}. \end{aligned} \quad (27)$$

В последней формуле u должно быть выражено в м/ч. Теплопроводность продуктов горения примем равной теплопроводности воздуха и найдем ее значение по формуле Сазерленда с константами: $\lambda_0 = 0,0192$ ккал/ч·м·град, $C = 125$ град (Мак-Адамс). При высокой температуре

$$\lambda = \lambda_0 (1 + C/273)/(1 + C/T) (T/273)^{1,2} \cong$$

$$\lambda \cong \lambda_0 (1 + C/273) (T/273)^{1/2} = 1,7 \cdot 10^{-3} T^{1/2}. \quad (28)$$

Общее количество тепла, отводимое из фронта пламени назад в охлаждающиеся продукты горения

$$\lambda \partial T / \partial x = 3 \cdot 10^{-6} \% \text{ CO}_2 T^3 / u \text{ ккал/ч} \cdot \text{м}^2. \quad (29)$$

Согласно элементарной теории § 1, потери тепла исходной смесью в зоне подогрева смеси перед фронтом пламени (где достигается также значительная концентрация CO_2 за счет диффузии из зоны горения) численно близки к потерям теплопроводностью в продукты и также зависят от скорости пламени, теплопроводности и других параметров. Мы не станем их подробно рассматривать, а вместо этого удвоим последнее выражение. Таким образом, полное количество тепла, теряемое в единицу времени единицей поверхности пламени, равно

$$6 \cdot 10^{-6} \% \text{ CO}_2 T^3 / u. \quad (30)$$

Объем смеси, сгорающей в единицу времени на 1 м^2 пламени, равен u по определению нормальной скорости; теплоемкость его равна

$$u (9/22,4) = 0,4u \text{ ккал/ч} \cdot \text{град}, \quad (31)$$

где 9 — молекулярная теплоемкость продуктов горения; 22,4 — объем 1 кг-моля.]

Найденные выше тепловые потери (30) приведут к снижению температуры горения на величину

$$\Delta T = (6 \cdot 10^{-6} \% \text{ CO}_2 T^3 / u) / 0,4u = 1,5 \cdot 10^{-5} \% \text{ CO}_2 T^3 / u^2. \quad (32)$$

На пределе мы приравниваем эту величину RT^2/E и находим искомое выражение скорости пламени (E — в кал/моль):

$$1,5 \cdot 10^{-5} \% \text{ CO}_2 T^3 u^2 = RT^2/E;$$

$$u = 2,74 \cdot 10^{-3} (\% \text{ CO}_2 TE)^{1/2} \text{ м/ч} = 7,6 \cdot 10^{-5} (\% \text{ CO}_2 TE)^{1/2} \text{ см/с}. \quad (33)$$

В таблице приведены для различных процентных составов смесей CO с воздухом значения u_0 , вычисленные по формуле теории распространения

CO _{исх.} %	К	CO _{прод.} %	E = 25 ккал/моль		E = 35 ккал/моль		CO _{исх.} %	К	CO _{прод.} %	E = 25 ккал/моль		E = 35 ккал/моль	
			u_0	$u \sqrt{e}$	u_0	$u \sqrt{e}$				u_0	$u \sqrt{e}$	u_0	$u \sqrt{e}$
8	1010	8	0,8	1,7	0,24	2,1	37	2350	25,8	51,7	4,4	62	5,5
12	1330	12	3,6	2,4	1,9	2,9	52	1935	20,1	50,1	3,6	48	4,5
16	1640	16	8,9	3,0	5,5	3,7	64	1565	15,0	33,4	2,9	24	3,5
20	1930	20	16,2	3,6	15,5	4,4	73	1275	11,3	18,1	2,3	8,9	2,8
24	2200	23,9	26,5	4,2	30	5,1	82	970	7,5	5,4	1,64	1,45	2,0
29,5	2355	25,9	39,1	4,4	47	5,5	88	760	5,0	1,2	1,3	0,15	1,5

пламени [5]

$$u_0^2 = 1500 (\text{CO}_{\text{эф}}\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2) T \omega T_0^2/E, \quad (34)$$

где ω есть отнесенная к одному столкновению молекул CO и H₂O вероятность реакции. В таблице приведена также величина $u\sqrt{e}$, где u вычислено по формуле (33). Весь расчет проведен в двух вариантах соответственно двум выражениям

$$\omega = \exp(-25\,000/RT) \text{ (I);} \quad \omega = 16 \exp(-35\,000/RT) \text{ (II),}$$

причем и в формулу (33), и в предыдущие мы подставляем либо $E = 25$, либо $E = 35$ ккал/моль. Расчет проведен для смеси, насыщенной парами воды при 15° С (H₂O = 2%). Мы последовательно пренебрегали изменением числа молекул при горении, которое не превышает 12%. Скорости пламени везде даны в см/с.

Концентрационные пределы мы находим из данных таблицы как те концентрации, при которых $u_0 = u\sqrt{e}$. Мы получаем для нижнего предела 10% CO—13,5% CO и скорость $u_0 = 2\text{—}3,2$ см/с, для верхнего предела 81—87,5% CO, $u_0 = 2,1\text{—}1,3$ см/с. Приводимые в справочнике Ландольта—Бернштейна цифры колеблются между 12,5—13,6—16,3% CO на нижнем (цифра 16,3 — для узкой трубы) и 70—75—85% CO на верхнем пределе. Относительно последней цифры для верхнего предела указано, что она получена «при сильном зажигании». Однако методика эксперимента не позволяет судить, произошло ли распространение пламени по всему сосуду или горела лишь часть смеси возле искры. Я полагаю, что расхождение между обычно приводимыми цифрами верхнего предела 70—75% CO и найденными в этой работе 81—87,5% обязано скорее ошибке в экстраполяции скорости пламени u_0 в этих смесях и не опорочивает теории предела. Для скорости пламени на пределе эмпирическое правило Уилера устанавливает значение ~ 15 см/с, однако это есть скорость равномерного распространения пламени по трубе, которая, как известно, в несколько раз превышает в широких трубах нормальную скорость пламени; наши расчеты относятся именно к последней, так что и здесь согласие следует признать удивительным, по крайней мере, по порядку величины.

Найдем, наконец, диаметр трубы, при котором потери излучением становятся равными кондукционной теплоотдаче, так что дальнейшее увеличение диаметра уже сравнительно слабо влияет на общую теплоотдачу и на предел распространения. В типических условиях, при содержании CO₂ 10% и $T = 1000$ К, теплоотдача излучением составляет, согласно развитым формулам,

$$6,8 \cdot 10^{-4} \% \text{CO}_2 T^{2,5} = 220\,000 \text{ ккал/ч} \cdot \text{м}^3.$$

Найдем теплоотдачу теплопроводностью. В цилиндрическом сосуде $Nu = 4$, отнесенная к единице объема теплоотдача, равна

$$\begin{aligned} \alpha (T - T_0) S/V &= \lambda d^{-1} Nu (T - T_0) S/V = \\ &= 16\lambda (T - T_0)/d^2 = 16 \cdot 0,054 \cdot 700/d^2 = 600/d^2 \text{ ккал/ч} \cdot \text{м}^3. \end{aligned}$$

Приравнявая последнее выражение теплоотдаче излучением, найдем

$$d^2 = 600/220\,000 = 27 \cdot 10^{-4}; \quad d = 5 \cdot 10^{-2} \text{ м} = 5 \text{ см}$$

также в удовлетворительном согласии с опытом. Влияние давления на пределы распространения в очень широких трубах связано с той или иной зависимостью скорости пламени от давления. Если u не зависит от давления (бимолекулярная реакция в пламени), концентрационные пределы суживаются с понижением давления; если $u \sim p^{-1/2}$ (мономолекулярная реакция), пределы не зависят от давления. Во всех случаях с понижением давления растет как $p^{-1/2}$ значение диаметра сосуда, начиная с которого дальнейшее увеличение диаметра более не расширяет пределы.

Остановимся вкратце на вопросе о возможном механизме влияния примесей, суживающих пределы и флегматизирующих взрывчатые смеси. Выше мы связали пределы с тепловыми свойствами смеси и скоростью пламени. Влияние малых количеств примеси на теплопроводность, теплоемкость и теплоизлучение не может быть значительным. По-видимому, как правило, роль тушащих примесей заключается в уменьшении нормальной скорости пламени. Предварительные опыты Барского ($\text{CO}-\text{CCl}_4$, Cl_2) и Садовникова (H_2-SnCl_4) подтверждают эту точку зрения.

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность сотрудникам лаборатории горения газов Ф. Е. Юдину за помощь в расчетах, К. И. Щелкину и Ю. М. Шаулову (Азербайджанский университет) за разрешение использовать их результаты и директору института академику Н. Н. Семенову за живой интерес к работе.

РЕЗЮМЕ

1. При учете тепловых потерь температура горения зависит от скорости распространения пламени. Рассмотрение этой зависимости совместно с аррениусовской зависимостью скорости пламени от температуры горения приводит к теории предела распространения пламени; при этом на пределе падение температуры горения составляет RT^2/E , нормальная скорость пламени падает в $\sqrt{e}$ раз по сравнению со значением в отсутствие теплотерей.

2. Методами теории подобия рассмотрен вопрос о распространении пламени в узких трубках, в порах и т. п. условиях. На пределе имеет место определенное значение критерия Пекле, составленного из скорости пламени, характеристического размера трубки и тепловых свойств продуктов горения.

3. В весьма широких трубах тепловые потери обязаны излучению. На основе развитой ранее теории скорости пламени в смесях окиси углерода вычислены концентрационные пределы смеси CO —воздух в удовлетворительном согласии с опытом.

Институт химической физики
Академии наук СССР. Ленинград

Поступила в редакцию
2 октября 1940 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н. Н. Цепные реакции. Л.: Госхимтехиздат, 1934. 555 с.
2. Todes O. M.—Acta physicochim. URSS, 1936, vol. 5, p. 785; 1939, vol. 9, p. 153.
3. Франк-Каменецкий Д. А.—Журн. физ. химии, 1939, т. 13, с. 738.
4. Зельдович Я. Б.—Журн. эксперим. и теорет. физики, 1939, т. 9, с. 1530; наст. кн., ст. 18.
5. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А.—Журн. физ. химии, 1938, т. 12, с. 100; наст. кн., ст. 19.
6. Bunte K., Jahn G.—Gas. und Wasserssch., 1933, Bd. 76, S. 89.
7. Jahn G. Der Zundvorgang in Gasgemischen: B.: R. Oldenburg, 1934, S. 69.

8. *Payman L.*— *Industr. and Eng. Chem.*, 1928, vol. 20, p. 1026.
9. *Coward H. F., Hartwell F. J.*— *J. Chem. Soc.*, 1932, vol. 9, p. 2676.
10. *Daniel L. J.*— *Proc. Roy. Soc. London A*, 1930, vol. 126, p. 393.
11. *Mallard E., Le Chatelier A.*— *Ann. Mines*, 1883, t. 4, p. 296.
12. *Holm I. M.*— *Philos. Mag.*, 1932, vol. 14, p. 18.
13. *Михельсон В. А.* Собр. соч. М.: Новый агроном, 1930. Т. 1. 310 с.
14. *Мак Адамс В.* Теплопередача. Л.: ОНТИ, 1936.
15. *Hottel B., Mangelsdorf K.*— *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.*, 1935, vol. 31, p. 577.
16. *Зельдович Я. Б., Семенов Н. Н.*— *Журн. эксперим. и теорет. физики*, 1940, т. 10, с. 1427.

КОММЕНТАРИЙ

Теория пределов распространения медленного горения, предложенная в комментируемой работе, имеет фундаментальное значение для техники безопасности обращения со взрывчатыми веществами и для экологических вопросов сжигания топлив в энергетических устройствах: эмиссия неполных продуктов реакции зависит от погасания пламени вблизи холодных стенок камер сгорания. Повсеместное распространение получили принципы моделирования: они используются для обработки обширных данных по пределам распространения, накопленных на сегодня. Используемое в теории предположение о плоском, не меняющем своей формы при изменении теплоотвода фронте пламени лучше выполняется для конденсированных взрывчатых веществ, на закономерности горения которых газодинамика течения продуктов горения оказывает меньшее влияние, и при распространении экзотермической химической реакции в конденсированной среде. В этих случаях теория получила хорошее количественное подтверждение^{1,2}.

При горении газов полной количественной проверке мешает сложная газодинамика течения реагирующего газа в канале, приводящая к искривлению фронта, изменению скорости движения пламени относительно стенок и другим эффектам. Сильное влияние на пределы горения оказывает естественная конвекция^{3,4}. Вблизи предела распространения пламени в смеси воздуха с ацетиленом обнаружены спиновый и пульсирующий режимы, обусловленные неустойчивостью гидродинамических пограничных слоев в продуктах горения⁵. Осцилляции приводят к периодическому изменению формы фронта пламени и увеличивают теплоотдачу в стенки. Теоретический анализ показывает⁶, что теплоотвод способствует потере пламени термодиффузионной устойчивости — пламя переходит в ячеестое, имеющее более широкие пределы распространения, или приобретает пульсирующий характер^{7,8}. На практике в качестве огнепреградителей используют инертные пористые материалы; распространение пламени в них изучалось в работах Ю. Х. Шаулова⁹.

Скорость пламени в пористых средах определяется эффективным продольным коэффициентом теплопроводности, который сильно зависит от скорости газа. Погасание пламени при приближении к холодной стенке и вызванный им поджог горючего материала

¹ Кондриков Б. Н.— *Физика горения и взрыва*, 1969, т. 5, с. 51—60.

² Максимов Э. И., Мержанов А. Г., Шкиро В. М.— *Физика горения и взрыва*, 1965, т. 1, с. 24—30.

³ Баратов А. Н.— В кн.: *Горение и взрыв*. М.: Наука, 1972, с. 286—288.

⁴ Бабкин В. С., Бадалян А. М., Никулин В. В.— В кн.: *Горение гетерогенных и газовых систем*. Черноголовка, 1977, с. 39—41.

⁵ Голобов И. М., Грановский Е. А., Гостинцев Ю. А.— *Физика горения и взрыва*, 1981, т. 17, с. 28—33.

⁶ Joulin G., Clavin R.— *Combust. and Flame*, 1979, vol. 35, p. 139—153. *Combust. Sci. and Technol.*, 1981, vol. 27, p. 83—86.

⁷ Margolis S. B.— *Combust. Sci. and Technol.*, 1980, vol. 22, p. 143—169.

⁸ Sivashinsky G. I., Matkowsky B. J.— *SIAM J. Appl. Math.*, 1981, vol. 40, p. 255—260.

⁹ Шаулов Ю. Х. Исследование распространения пламени через пористые среды. Баку: Изд-во АН АзССР, 1954. 215 с.

явились предметом рассмотрения многих последних исследований как теоретических, так и экспериментальных. В частности, теоретически рассмотрен вопрос при распространении пламени в смеси метанола с воздухом¹⁰, экспериментально исследовано недогорание углеводородных смесей¹¹.

Численными методами изучалось распространение искривленного ламинарного пламени в трубе при разном ее радиусе¹². Расчеты показали, что стабилизация пламени осуществляется участками, расположенными на внешней границе теплового и гидродинамического слоев; при уменьшении радиуса трубы ведущая точка пламени смещается на ось трубы, после чего происходит прекращение горения. Как было показано в совместной работе ЯБ и Г. И. Баренблатта¹³, тепловые пределы распространения пламени можно определять, решая нестационарную задачу о поджигании горючего газа и выходе пламени на стационарный режим распространения в условиях теплоотвода: отсутствие реализации решения означает достижение критических условий.

Было также проанализировано^{14,15} влияние естественной конвекции при поджигании ограниченным тепловым источником: пламя формировалось по-разному в зависимости от интенсивности источника и его местоположения в закрытом сосуде. На пределе распространения сильно проявляются кинетические особенности химического превращения¹⁶. Ю. Н. Шебеко, А. Я. Корольченко, А. Н. Баратов рассмотрели¹⁷ влияние добавок HCl и HBr на пределы распространения пламени в смесях CO с воздухом; сильное изменение нижнего предела связывается с изменением цепного механизма реакции.

Помимо рассмотренного в комментируемой статье равновесного излучения, на концентрационные пределы может влиять хемилюминесценция, которая возникает, если при горении образуются химические соединения с термодинамически неравновесным распределением энергии по степеням свободы молекул или атома. Сама по себе хемилюминесценция не может приводить к появлению предела распространения пламени, если, «высвечивается» одна и та же определенная доля энергии. Однако вынужденное высвечивание в оптическом резонаторе (в лазерных установках на горении) может приводить к погасанию пламени.

¹⁰ Brouning L. G., Perly R. C.— Spring Meet. Centr. Sect. Combust. Inst., 1979.

¹¹ Weiss P., Wrobel A. K., Keck J. C.— Spring Meet. Centr. Sect. Combust. Inst., 1979.

¹² Lee S. T., Tien J. S.— Combust. and Flame, 1982, vol. 48, p. 3—12.

¹³ Zeldovich Ya. B., Barenblatt G. I.— Combust. and Flame, 1959, vol. 3, p. 61—74.

¹⁴ Захарин Э. А., Кашкаров В. П., Крамар В. Ф., Штессель Э. А.— Физика горения и взрыва, 1979, т. 14, с. 10—21.

¹⁵ Махвиладзе Г. М., Копылов Г. Г.— Физика горения и взрыва, 1983, т. 19, с. 3—10.

¹⁶ Macek A.— Combust. Sci. and Technol., 1979, vol. 21, p. 65—69.

¹⁷ Шебеко Ю. Н., Корольченко А. Я., Баратов А. Н.— Хим. физика, 1983, № 12, с. 824—840.

21

ДИФФУЗИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ У ПРЕДЕЛОВ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛЕГМАТИЗАЦИИ ВЗРЫВЧАТЫХ СМЕСЕЙ ОКИСИ УГЛЕРОДА*

Совместно с Н. П. Дроздовым

Во взрывчатой смеси, бедной водородом, наблюдается значительная разница между концентрацией, при которой прекращается распространение пламени вниз (при поджигании в верхней части сосуда), и концентрацией, при которой прекращается распространение пламени вверх (при поджигании в нижней части сосуда). В интервале концентраций, в котором горение при зажигании в верхней части невозможно, в то время как при зажигании снизу смесь горит, процесс горения отличается рядом особенностей. Наблюдение показывает, что пламя распространяется в виде отдельных колпачков или шариков, не захватывая всего сечения сосуда. При этом химический анализ устанавливает малую полноту горения.

Нам удалось объяснить всю совокупность явлений, исходя из того, что коэффициент диффузии водорода в смеси значительно превышает общую теплопроводность смеси. Это объяснение в согласии с опытом описывает влияние замены водорода дейтерием, отсутствие аналогичных явлений в смесях с избытком водорода и поведение смесей паров органических веществ с воздухом. Вкратце объяснение сводится к тому, что при подаче водорода диффузией и кондуктивным отводе тепла в зоне химической реакции может развиваться температура, значительно превышающая теоретическую температуру горения. Вследствие этого возникают условия, более благоприятные для горения в виде отдельных шариков или колпачков пламени, увлекаемых конвективными потоками, чем для распространения фронта пламени.

Аналогичные соображения привели нас к предсказанию влияния направления распространения пламени в случае взрывчатой смеси, горение которой подавляется добавкой малоподвижного (с большим молекулярным весом, малым коэффициентом диффузии) флегматизирующего вещества. Это явление было обнаружено и исследовано нами в смесях окиси углерода, флегматизированных четыреххлористым углеродом (появление шариков пламени при поджигании водородо-воздушных смесей, флегматизированных бромом, наблюдалось в 1932 г. Загулиным и Чирковым в Институте химической физики). Действие четыреххлористого углерода было исследовано подробно в зависимости от состава смеси. Подтверждено наблюдавшееся Барским и Зельдовичем падение скорости пламени при добавке четыреххлористого углерода. Даны рациональные эмпирические формулы для определения концентрации четыреххлористого углерода, необходимой для прекращения горения. В согласии с теорией распространения пламени и теорией предела, развитыми ранее, тушащая концентрация CCl_4 связана с температурой горения и концентрациями в зоне реакции в пламени.

* Журнал физической химии, 1943, т. 17, вып. 3, с. 134—144.

§ 1. Уайт [1] впервые систематически исследовал влияние положения зажигания и направления распространения пламени (по отношению к вертикали) на горение газовых смесей и в особенности на концентрационные пределы. Во всех исследованных смесях пламя охотнее движется вверх, а не вниз, в соответствии с направлением конвективных потоков, поднимающих горячие продукты горения; при зажигании сверху пределы всегда несколько уже, чем при зажигании снизу; во всех случаях наблюдается определенный интервал составов смеси, внутри которого подожженная сверху смесь не горит или горит лишь в непосредственной близости источника зажигания, в то время как при поджигании снизу той же смеси пламя проходит до верха сосуда. Приводим некоторые данные, заимствованные из последнего дополнительного тома «Физико-химических таблиц Ландольта».

Таблица 1

Смесь	Нижний предел			Верхний предел		
	(↑)	(↓)	<i>B</i>	(↑)	(↓)	<i>B</i>
H ₂ —воздух	4,15	8,8	2,12	75,0	74,5	1,02
CO—воздух	12,8	15,3	1,20	72,0	70,5	1,05
Метанол—воздух	3,56	3,75	1,05	18	11,5	1,08
Этиловый эфир—воздух	1,71	1,85	1,08	48	6,4	1,80

В табл. 1 для различных смесей даны проценты горючего в смесях предельной концентрации на нижнем пределе (т. е. при недостатке горючего) и на верхнем пределе (при избытке горючего, недостатке кислорода). Направление распространения показано стрелками. В столбце *B* дано отношение предельной концентрации для распространения вверх (↑) к предельной концентрации для распространения вниз (↓).

На нижнем пределе $B = (\downarrow)/(\uparrow)$; на верхнем пределе характерным в действительности является не отношение концентраций горючего, а отношение концентраций кислорода, поэтому здесь принято $B = [100 - (\downarrow)]/100 - (\uparrow)$.

Рассмотрение всего экспериментального материала показывает, что смеси распадаются на две группы. В первой группе направление распространения лишь слабо влияет на условия распространения, чему отвечает значение $B < 1,2$. Такого рода влияние нетрудно объяснить: скорость движения пламени в трубе, условия теплоотдачи заметно меняются при изменении направления распространения вследствие влияния конвекции — при неизменном механизме горения, почти неизменной скорости распространения пламени относительно газа. Формально такое влияние нетрудно учесть в теории предела распространения пламени [2], вводя в формулы наряду с другими еще критерий Грасгофа, характерный для свободной конвекции.

В настоящей работе, однако, мы займемся только второй группой смесей, для которой характерно чрезвычайно сильное различие между (↑) и (↓), значение *B*, близкое к 2¹. Такое сильнейшее влияние нуждается в специальном объяснении.]

¹ В последующей работе, сделанной в лаборатории горения Института химической физики, Кокочавили показал, что в случае смеси брома с водородом при избытке водорода *B* не отличается от единицы, при избытке брома *B* достигает пяти. *Примечание сделано автором при корректуре* (1943 г.— *Прим. ред.*).

Типичным примером являются бедные водородо-воздушные смеси.

Распространение пламени в интервале между ($\downarrow$) и ($\uparrow$) сопровождается неполным сгоранием смеси. Приводим несколько цифр из работы Коварда и Бринсли [3]; все опыты проделаны в одном и том же сосуде с нижним зажиганием:

H ₂ , % (нач.)	4,35	4,7	5,1	7,2	8	9,1	10
Доля выгорания	0,11	0,28	0,49	0,87	0,92	0,97	1,00

В ряде предварительных опытов (методику см. ниже) мы наблюдали распространение пламени у пределов в водородо-воздушных смесях, насыщенных парами воды при 10° С. При содержании 3,6 % H₂ при зажигании появлялся шарик пламени, поднимавшийся на 15 см вверх по трубе. При 4,2 % H₂ фронт пламени в виде колпачка распространялся до верха трубы. При зажигании сверху при открытом нижнем конце трубы пламя проходило всю трубу начиная с 8,5 % H₂, при открытом верхнем конце (вблизи зажигания) начиная с 9,8 % H₂. На верхнем пределе при содержании 73,5 % H₂, 26,5 % воздуха смесь не горит ни сверху, ни снизу; при содержании 72,6 % H₂ и 27,4 % воздуха распространение пламени происходило при обоих направлениях.

Таким образом, эти опыты подтвердили близость B к единице на верхнем пределе и величину $B > 2$ на нижнем пределе в водородо-воздушных смесях в нашей методике.

Весьма любопытные явления наблюдал Гольдман [4] при пропускании искры между платиновыми электродами; в смеси, содержащей 3 % H₂, пламя не образуется; от электродов при разряде отлетают крошечные частицы платины, светящиеся благодаря накалу за счет каталитической реакции. В богатых водородных смесях вблизи верхнего предела с равной калорийностью все эти явления совершенно отсутствуют. По калорийности на моль смеси верхний предел (75 % H₂, 5 % O₂, 20 % N₂ для водородо-воздушной смеси) отвечает 10 % H₂; смеси с меньшим содержанием кислорода, т. е. с меньшей калорийностью, вовсе не горят. Таким образом, явления в бедных водородных смесях существенно отличаются от поведения смесей с недостатком кислорода, несмотря на общий химизм реакции. Гольдман указывает на связь особенностей бедных смесей с большим коэффициентом диффузии водорода. Это объяснение подтверждается сравнением водорода с дейтерием, произведенным Клузиусом и Кутшмидтом: в соответствии с меньшим коэффициентом диффузии дейтерия величина B для него ниже за счет увеличения ($\uparrow$). Клузиус и Кутшмидт исследовали смесь водорода с чистым кислородом и другими газами, показанными в табл. 2.

Таблица 2

Смесь	Водород			Дейтерий		
	($\uparrow$)	($\downarrow$)	B	($\uparrow$)	($\downarrow$)	B
100% O ₂	3,8	9,5	2,5	5,6	11,1	1,98
20% O ₂ , 80% N ₂	3,9	9,6	2,46	5,6	11,0	1,96
20% O ₂ , 80% He	5,7	8,0	1,40	7,4	8,3	1,12
20% O ₂ , 80% Ne	3,5	7,0	2,00	4,2	7,7	1,83
0 % O ₂ , 80% Ar	2,7	7,1	2,63	3,7	7,7	2,08

Там же подтверждается неполное горение при зажигании снизу в интервале ($\downarrow$) — ($\uparrow$). Однако ни простое указание на большой коэффициент диффузии водорода, ни утверждение о большей скорости диффузии водорода по сравнению с кислородом не дают объяснения явлению.

В бинарных смесях, как, например, H_2 — O_2 , коэффициенты взаимной диффузии водорода в кислород и кислорода в водород равны между собой — этого требуют общие соображения о постоянстве давления при диффузии, это же доказывает классическая кинетическая теория газов. Коэффициент диффузии H_2 в O_2 также велик в бедной смеси, как и коэффициент диффузии O_2 в H_2 в богатой смеси. Замена аргона гелием увеличивает коэффициент диффузии, но уменьшает B .

§ 2. К правильному ответу приводит анализ наблюдения Гольдмана; несомненно, что в его опыте температура, которой достигли за счет каталитической реакции частички платины, превышала теоретическую температуру горения смеси, так как при температуре 265 — $375^\circ C$ невозможно было бы наблюдать свечение частиц.

В простейшем случае смеси газов, близких по свойствам, кинетическая теория газов говорит о равенстве температуры горения и температуры катализатора, на поверхности которого реакция идет до конца. Представим себе шарик катализатора в безграничном пространстве, заполненном покоящейся смесью. Количество вещества i -го сорта, подводимое в единицу времени диффузией к единице поверхности шарика,

$$n_i = D_i (C_{i\infty} - C_{ir})/r, \quad (1)$$

где r — радиус шарика; D_i — коэффициент диффузии i -го вещества; $C_{i\infty}$ — концентрация его на бесконечности; C_{ir} — концентрация у поверхности шарика. Аналогично отвод тепла запишется так:

$$q = K (T_r - T_\infty)/r, \quad (2)$$

где K — теплопроводность; T_r и T_∞ — температуры у поверхности и на бесконечном расстоянии от поверхности шарика.

Условие полноты реакции означает, что на поверхности катализатора концентрация одного из компонентов (при равенстве коэффициентов диффузии i -го, которого в смеси не хватает) равна нулю; пусть это будет l -й компонент. Отсюда найдем поток этого компонента

$$n_l = D_l C_l/r. \quad (3)$$

Из стехиометрического уравнения химической реакции, идущей на поверхности катализатора, находим потоки других веществ, например, если идет реакция

$$2L + 3M = S, \quad (4)$$

то соотношение потоков таково:

$$n_m = 3n_l/2, \quad n_s = -n_l/2. \quad (5)$$

Отсюда при помощи (1) находим концентрации других компонентов у поверхности катализатора; в приведенном примере получим

$$\begin{aligned} C_{mr} &= C_{m\infty} - \frac{3}{2} \frac{D_l}{D_s} C_{l\infty}; \\ C_{sr} &= C_{s\infty} + \frac{1}{2} \frac{D_l}{D_s} C_{l\infty}. \end{aligned} \quad (6)$$

Все концентрации должны быть положительны; если расчет даст отрицательное значение одного из C_r , значит неправильно был выбран «недостающий компонент», для которого написано уравнение (3). Аналогичным способом найдем стационарную температуру поверхности катализатора; обозначив теплотворную способность l -го (недостающего) компонента Q_l , запишем тепловой баланс

$$q = n_l Q_l; \quad T_r = T_\infty + (D_l/K) C_{l\infty} Q_l, \quad (7)$$

где q есть количество тепла, выделяющееся при химической реакции в единицу времени на единице поверхности катализатора.

Введем температуропроводность

$$\kappa = K/c_p \rho, \quad (8)$$

где ρ — плотность; c_p — теплоемкость (а не концентрация),

$$T_r = T_\infty + (D_l/\kappa)(C_{l\infty} Q_l/\rho c_p) = T_\infty + (D_l/\kappa)(T_r - T_\infty). \quad (9)$$

В предыдущей формуле введена температура горения

$$T_r = T_\infty + C_{l\infty} Q_l/\rho c_p. \quad (10)$$

В упомянутом случае смеси близких по свойствам газов коэффициент диффузии равен коэффициенту температуропроводности, температура поверхности катализатора равна теоретической температуре горения смеси, определенной элементарной формулой (10). Но это равенство не носит характера постулата или прямого вывода из начал термодинамики. В случае смеси сильно различающихся газов, например водорода и кислорода, равенство нарушается. В бедных смесях водорода $D_{H_2-O_2}$ значительно больше κ смеси, приближающейся при малом содержании водорода к $\kappa = D_{O_2-O_2}$. Именно поэтому достигается высокая температура частиц в опыте Гольдмана. При избытке водорода, когда недостающим компонентом является кислород, $D_{H_2-O_2}$ по-прежнему велик, но еще больше κ , стремящаяся к $\kappa_{H_2} = D_{H_2-H_2}$ согласно (9), $T_r < T_r$.

Таким образом, не абсолютная величина D , а отношение ее к κ определяет характер явлений. Конвекция смазывает эффект; при конвективном движении частицы газа, переносящие количества вещества и тепла, находятся как раз в отношении концентрации к произведению теплоемкости на температуру, что отвечает равенству эффективных (связанных с движением газа) коэффициентов диффузии и температуропроводности. Лучеиспускание поверхности катализатора во всех случаях понижает ее температуру T_r .

Развитые нами выше представления были использованы в диссертации Бубена, выполненной под руководством Франк-Каменецкого в Институте химической физики в 1940 г. Как показал Бубен, наряду с различием D и κ , существенна также роль термической диффузии, действующей, как правило, в ту же сторону, т. е. повышающей T_r , по сравнению с (9) в том случае, когда в недостатке легкий компонент, $D_l > \kappa$, так что согласно (9) $T_r > T_r$; напротив, когда и без того $T_r < T_r$, термодиффузия уменьшает приток тяжелого компонента к нагретой поверхности и вызывает дальнейшее уменьшение T_r . Прямые опыты Бубена, исследовавшего окисление водорода на платиновых проволоках, показали, что при содержании 2—5% H_2 в воздухе $T_r - T_\infty$ в 2,5—2,65 раза выше $T_r - T_\infty$; напротив, при содержании 75—

85% H_2 (5—3% O_2 в смеси) $T_r - T_\infty$ в 3,3—3,6 раза ниже $T_r - T_\infty$ в хо-
шем согласии с его расчетами.

Все сказанное выше относится с равным правом и к поверхности пламе-
на которой имеет место быстрая и полная гомогенная химическая реакц
В бедной водородной смеси на поверхности пламени, покоящегося отно-
тельно газа, к которому водород и кислород поступают диффузией, устан-
авливается температура, значительно превышающая теоретическую темпера-
ру горения.

Напротив, в пламени, движущемся относительно газа, температура, о-
видно, не может отличаться от теоретической. В этом случае, если мы пр-
ставим себе пламя покоящимся в пространстве, реагирующие вещества п-
водятся потоком газов с одной стороны пламени, тепло уносится продукта
горения, уходящими с другой стороны пламени. Тепловой баланс даст н-
раз выражение (10) температуры горения. На этот результат не могут
влиять процессы диффузии внутри зоны пламени [5, 6]. Таким образом
бедных водородом смесях условия горения для пламени, не движущего
относительно газа, оказываются более благоприятными по сравнению с
ловиями (температурой) в пламени, распространяющемся обычным обра-
с постоянной скоростью по отношению к газу. Пламя, покоящееся отно-
тельно газа, может перемещаться по сосуду, содержащему взрывчатую сме-
лишь за счет конвективного движения самого газа. Такое пламя сможет д-
гаться только вверх; скорость движения его не имеет отношения к кине-
ке химической реакции.

В расчете, приведшем к (9), существенно было рассмотрение стациона-
ного диффузионного потока из безграничного пространства, так что на бо-
шом расстоянии можно было полагать постоянными концентрацию и тем-
ратуру, несмотря на расход вещества и выделение тепла у поверхнос-
шарика катализатора или шарика пламени (шаровая форма поверхности, и
бранная для простоты, значения не имеет). В сосуде, содержащем ограни-
ное количество вещества, полное сгорание означает установление полно-
диффузионного равновесия, которое должно сопровождаться также устан-
лением теплового равновесия; при этом температура не будет отличаться
 T_r формулы (10). Превышение этой температуры возможно лишь при непс-
ном горении. В случае водородных смесей, содержащих 4—6% H_2 , не под-
жит сомнению невозможность сколько-нибудь энергичной химической ре-
ции при $T < T_r$, так как T_r не превышает 340—500° С. Возможность д-
фузии активных центров из зоны горения не изменит этого, так как ни-
550° С обрыв цепей превалирует над разветвлением, а взаимодействие цеп
невелико.

Горение при этих концентрациях заведомо (как показывает опыт, впло-
до 8—9% H_2 , т. е. до $T_r = 700^\circ \text{C}$) возможно лишь благодаря механиз-
повышающему температуру пламени выше T_r . Следовательно, горение см-
сей, содержащих от 4% до 8% H_2 , должно быть неполным.

Если на поверхности шарика температура значительно выше минимал-
но необходимой для энергичной реакции, минимальная температура буд-
достигнута на некотором расстоянии от его поверхности и реакция (повер-
ность пламени) переместится туда, увеличивая радиус.

Однако в силу неучтенных нами при выводе (9) обстоятельств с увели-
нием размеров шарика температура пламени понизится. Чем больше радиус
тем меньше интенсивность реакции на единицу поверхности пламени и бол-
ше относительная роль тепловых потерь за счет излучения продуктов гор

ния (последние растут приблизительно как $r^{3/4}$). К тому же с увеличением размеров усиливается роль конвекции, что приближает отношение эффективных значений D/κ к единице.

Оба фактора (излучение и конвекция) приводят к разумному значению порядка нескольких миллиметров радиуса, при котором влияние их становится заметным и прекращает дальнейший рост шариков.

В случае колпачка пламени, конвективно движущегося по газу, под величиной r , входящей в формулы (1)–(3), скорее следует понимать толщину граничного диффузионного и теплового слоя, определяющую интенсивность соответствующих процессов, а не радиус колпачка или полшара. Существенно, что пламя не заполняет при этом всего сечения трубы и наряду с подъемом пламени по центральной части трубы происходит опускание холодной смеси вдоль стенок; горение происходит неполное. С помощью развитых выше представлений легко объяснить основные особенности табл. 2. При замене водорода дейтерием уменьшается коэффициент диффузии. Между тем, коэффициент теплопроводности смеси, состоящей главным образом из кислорода и инертного газа, меняется очень мало. Уменьшение D/κ приводит к уменьшению $(\downarrow)/(\uparrow) = B$.

Замена азота гелием несколько увеличивает коэффициент диффузии водорода, однако одновременно и значительно сильнее растет теплопроводность смеси, уменьшается D/κ , соответственно уменьшается и B . Несколько сложнее обстоит дело в случае высокомолекулярных органических веществ в смеси с воздухом, где наблюдается значительное B на верхнем пределе. Избыток горючего в случае органических веществ влияет значительно сильнее, чем избыток инертного газа; в этом можно убедиться, сопоставляя верхний предел в смесях с воздухом (а) и состав предельно разбавленных азотом смесей (б); для сопоставления каждую смесь представляем как сумму стехиометрической метано-воздушной смеси (9,5% $\text{CH}_4 + 90,5\%$ воздуха) и разбавителя. Так, для метана пределы

(а) 14,8% CH_4 ; 85,2% воздуха и

(б) 6,4% CH_4 ; 93,6% смеси (13,7% $\text{O}_2 + 86,3\%$ N_2)

представим в следующем виде:

(а) 94,1% смеси (9,5% $\text{CH}_4 + 90,5\%$ воздуха); 5,9% CH_4 и

(б) 67,4% смеси (9,5% $\text{CH}_4 + 90,5\%$ воздуха); 32,6% N_2 .

Такое действие метана (в 5,5 раз сильнее действия азота) обусловлено эндотермическими реакциями, в которые вступает избыток горючего с продуктами полного горения при температуре пламени (например, $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2 - 56$ ккал)².

При коэффициенте диффузии высокомолекулярных органических паров меньшем, чем коэффициент диффузии кислорода, в шарике условия будут благоприятнее, чем во фронте пламени, движущемся относительно газа. Мы видели, что с этим связаны неполнота горения и различие $(\downarrow)$ и $(\uparrow)$.

§ 3. Известны вещества, обладающие специфическим флегматизирующим действием на взрывчатые смеси, т. е. препятствующие их горению. Каков бы ни был механизм действия флегматизатора, интенсивность флегматизи-

² С этой точки зрения резкое расширение верхнего предела смесей углеводорода с воздухом и кислородом при высоком давлении объясняется смещением влево равновесия реакции восстановления продуктов полного горения.

рующего действия зависит от соотношения концентраций горючего и кислорода, с одной стороны, флегматизатора — с другой, а также от соотношения количества сгорающего вещества и поступления флегматизатора во фронт пламени. В том случае, если флегматизатором является вещество с большим молекулярным весом и малым коэффициентом диффузии, условия горения в шарике будут более благоприятны, нежели во фронте пламени; условия в шарике отвечают смеси с концентрацией флегматизатора, меньшей истинной. Загулин и Чирков в Институте химической физики в 1932 г. наблюдали шарики пламени при поджигании водородо-воздушных смесей, однако они не продолжили исследования этого явления и не дали ему объяснения.

Мы ожидали аналогичных результатов для смесей окиси углерода, флегматизированных четыреххлористым углеродом. Действие CCl_4 на пределы воспламенения изучали голландские исследователи школы Иориссена. Однако для окиси углерода данные их сводятся к тому, что при содержании 1% CCl_4 горят смеси CO с воздухом с содержанием от 37,25 до 38,25% CO ; при содержании 2% CCl_4 никакие смеси CO с воздухом не горят. Влияние направления распространения вовсе не отмечено [7].

Мы исследовали горение смеси в вертикальной трубе с внутренним диаметром 4,4 см, длиной 65 см, снабженной электродами и закрытой шлифами с обоих концов. В эвакуированную трубу первым впускался четыреххлористый углерод, давление которого определялось масляным манометром; вслед за этим пускалась из газометра смесь CO , O_2 , N_2 до достижения атмосферного давления. После перемешивания производилось поджигание смеси сперва разрядом (искрой высокого напряжения, переходящей в дугу от индукционной катушки) между верхней парой электродов при открытом верхнем шлифе. Если смесь при этом не загоралась, она часто использовалась для зажигания снизу при открытом нижнем и закрытом верхнем шлифе.

Приводим результаты типичной серии наших опытов (табл. 3); исходная смесь: 29% CO , 71% воздуха, 1,8% H_2O (проценты здесь и дальше к сухой смеси)

Таблица 3

Номер опыта	CCl_4 , %	Зажигание сверху (↓)	Зажигание снизу (↑)	Номер опыта	CCl_4 , %	Зажигание сверху (↓)	Зажигание снизу (↑)
108	2,75	Не горит	Не горит	113	2,22	Не горит	Не горит
109	1,5	»	Горит шариками	114	0,89	Горит до конца	—
110	2,6	»	Не горит, язычок у искры	115	1,78	—	Горит шариками
111	1,33	»	—	116	2,05	—	Образовались два шарика пламени
112	1,16	Горит на 5 см	Горит сплошным фронтом				вскоре погасли

Образование группы шариков происходит в смесях $\text{CO}-\text{CCl}_4$ очень легко. Наличие значительного интервала между (↑) и (↓) выявляется весьма отчетливо. Благодаря хорошей актиничности шарики пламени фотографируются.

На основании опытов табл. 3 мы принимаем тушащие концентрации CCl_4 (↓) 1,16 и (↑) 2,05%. Аналогичные серии опытов, изложенные полностью в дипломной работе одного из нас (Н. П. Дроздова), дают в большинстве случаев (подробно см. § 4) постоянное отношение $B = (\downarrow)/(\uparrow) \approx 0,58$.

Отношение это меньше единицы потому, что речь идет о концентрации на пределе вещества, препятствующего распространению пламени, в то время как ранее $B > 1$ вычислялось для горючего или кислорода, необходимых для горения. Приводим таблицу для ряда стехиометрических смесей с разным разбавлением азотом при содержании 1,8% H_2O (табл. 4).

Таблица 4

CO, %	O ₂ , %	N ₂ , %	CCl ₄ , %		B	T _г , К
			(↓)	(↑)		
20	10	70	0,36	0,58	0,62	1970
23,5	11,7	64,8	0,58	1,03	0,57	2160
29	14,8	56,2	1,16	2,05	0,57	2390
40	20,4	39,6	2,14	3,75	0,58	2648
48	24	28	2,72	4,73	0,56	2740
66,6	33,4	—	4,55	—	—	2936

В последней графе приведена вычисленная нами теоретическая температура горения смеси. Общее истолкование разницы между (↓) и (↑), связывающее ее с малым коэффициентом диффузии CCl_4 , можно считать надежным; детали его, однако, остаются не вполне определенными. К одинаковым качественным выводам приведет сравнение коэффициента диффузии D_{CCl_4} с температуропроводностью смеси или с коэффициентом диффузии реагирующих веществ, при этом имеется в виду соотношение потока CCl_4 и потоков CO и O₂ в пламени с коэффициентом диффузии и возможных продуктов распада CCl_4 в пламени — HCl, Cl₂, Cl — при определении стационарной концентрации этих продуктов в пламени.

§ 4. Детальное исследование молекулярного механизма действия CCl_4 , принципиально возможное на основе развитого недавно [8] механизма реакции горения окиси углерода, выходит за рамки нашего исследования.

С точки зрения теории предела распространения [2] предел определяется соотношением между скоростью пламени и условиями теплоотдачи, вероятный механизм действия флегматизаторов заключается в уменьшении скорости пламени. При изучении распространения в горизонтальной трубе уменьшение скорости при добавке CCl_4 было отмечено Барским и Зельдовичем (работа готовится к печати)*. В настоящей работе мы наблюдали чрезвычайно сильное влияние CCl_4 на нормальную скорость пламени при зажигании в верхней части вертикальной трубы (у ее открытого конца) в смеси $2CO + O_2 + 1,8\% H_2O$; нормальная скорость без CCl_4 достигает 80—100 см/с, а на пределе, при содержании 4,5% CCl_4 , достигает 3,5—4 см/с (рис. 1). Это последнее значение близко к минимальной нормальной скорости, наблюдаемой на пределе при разбавлении бедных смесей CO воздухом (6—7 см/с), и согласуется с цитированными [2] расчетами. Действие CCl_4 на скорость пламени и флегматизирующее действие CCl_4 не могут быть объяснены влиянием его на температуру горения.

Прямой расчет показывает на примере смеси 22% CO, 78% воздуха, 1,8% H_2O , что введение 1% CCl_4 даже повышает температуру горения с 2079 до 2092 К (впрочем, разница близка к погрешности расчета). В продуктах

* Вышла в Журн. физ. химии, 1950, т. 24, с. 589—596.— *Прим. ред.*

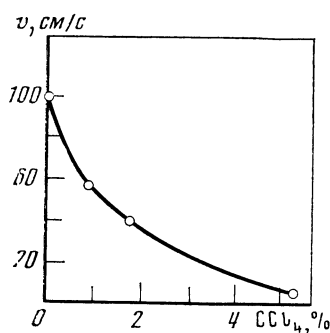


Рис. 1

Зависимость нормальной скорости горения CO от концентрации CCl₄

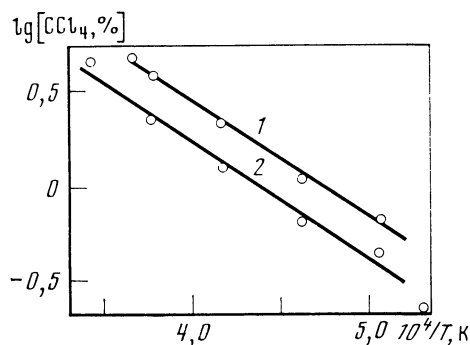


Рис. 2

Зависимость логарифма концентрации CCl₄ от теоретической температуры горения

1 — предел снизу, $E = 30,4$ ккал/моль; 2 — предел сверху, $E = 31$ ккал/моль

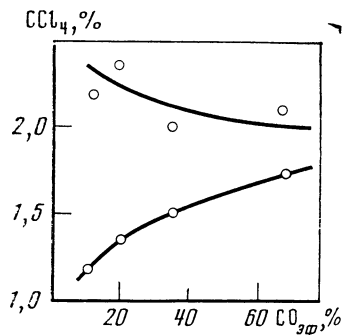


Рис. 3

Зависимость тушащей концентрации CCl₄ от эффективной концентрации CO

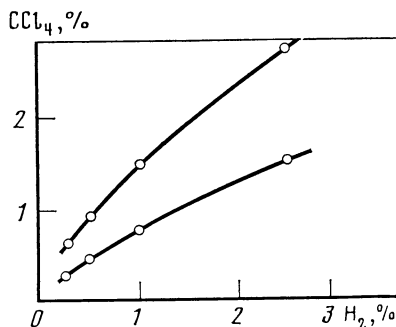


Рис. 4

Зависимость тушащей концентрации CCl₄ от концентрации H₂ при постоянной температуре горения 1990 K

горения при теоретической температуре 2080K при установлении полного химического равновесия больше 90% водорода оказывается связанным с хлором в виде HCl. По-видимому, именно в связывании водорода, необходимом для горения окиси углерода, заключается флегматизирующая роль CCl₄. Действие CCl₄ примерно вдвое превышает действие молекулярного хлора, изученное Линдсейером [6].

Согласно нашим представлениям, реакции горения идут при температуре, близкой к теоретической температуре горения; предельную концентрацию флегматизатора естественно сопоставлять с условиями в зоне реакции.

³ Последующие опыты Кокочашвили показали, что HCl также обладает некоторым, хотя и более слабым, флегматизирующим действием при горении смеси окиси углерода. Эти опыты показывают, что действие хлорсодержащих соединений зависит не только от связывания водорода, но и от участия в рекомбинации атомов и радикалов в процессах горения. *Примечание сделано автором при корректуре (1943 г. — Прим. ред.*

рис. 2 представлена зависимость $\lg [\text{CCl}_4, \%]$ от $1/T_f$ для стехиометрических смесей (см. также табл. 4).

На рис. 3 представлена зависимость тушащей концентрации CCl_4 от эффективной концентрации CO в зоне горения [5, 6] при постоянной температуре горения, равной 2290 К. При большом избытке CO $B = (\uparrow)/(\downarrow)$ приближается к единице; причины этого не установлены. От концентрации кислорода в смесях с избытком кислорода при данной температуре горения $(\downarrow)$, $(\uparrow)$ и B практически не зависят, $B \approx 0,58$.

Наконец, на рис. 4 показана зависимость тушащей концентрации CCl_4 от содержания водорода в сухой смеси 20% CO , 80% воздуха (дозировка различных концентраций методически удобнее для водорода, а не для паров воды). Сопоставляя наши данные с выражением скорости химической реакции в пламени в отсутствие CCl_4

$$W = Z \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}_{\text{эф}} \exp(-25\,000/RT), \quad (11)$$

можно установить, что в широком интервале тушащая концентрация пропорциональна скорости реакции в отсутствие CCl_4 . В последнем расчете, используя данные по стехиометрическим смесям, мы учитывали изменение с температурой величины $\text{CO}_{\text{эф}}$ вследствие диссоциации.

Мы считаем своим приятным долгом выразить благодарность Г. А. Барскому, В. И. Кокочавили за интерес и помощь в работе, а также дирекции Горьковского университета за предоставленную одному из нас (Н. П. Дроздову) возможность проведения работы.

Лаборатория горения.
Институт химической физики
Академии наук СССР. Ленинград.
Кафедра физической химии
Горьковского университета

Поступила в редакцию
16 мая 1941 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. White A.— J. Chem. Soc., 1922, vol. 121, p. 1268.
2. Зельдович Я. Б.— Журн. эксперим. и теор. физики, 1941, т. 11, с. 159; наст. кн., ст. 20.
3. Coward H. F., Brindley M.— J. Chem. Soc., 1914, vol. 105, p. 1859.
4. Goldmann T.— Ztschr. phys. Chem., 1929, Bd. 13, S. 307.
5. Langen J.— Rec. trav. chim., 1927, vol. 48, p. 201.
6. Lindeier H.— Rec. trav. chim., 1937, vol. 56, p. 105.
7. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А.— Журн. физ. химии, 1938, т. 12, с. 100; наст. кн., ст. 19.
8. Зельдович Я. Б., Семенов Н. П.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1940, т. 10, с. 1116, 1427.

КОММЕНТАРИЙ

Работа ЯБ совместно с Н. П. Дроздовым по диффузионным явлениям в пламени положила начало большому циклу работ по термодиффузионной устойчивости различных режимов горения. Отметим, что в ранних работах Е. Жуге, П. Даниеля и др. (см. ссылки в статье Б. Льюиса и Г. Эльбе¹) рассматривалась только теплопроводность. Упомянутая работа Б. Льюиса и Г. Эльбе замечательна не только тем, что авторы отказываются от понятия температуры воспламенения. Они рассматривают также диффузию активных центров и реагирующих веществ. По этой причине отношение коэффициента диффузии к коэффициенту температуропроводности получило название числа Льюиса (Le). Однако

¹ Lewis B., Elbe G.— J. Chem. Phys., 1934, vol. 2, p. 537—551.

последовательное и правильное рассмотрение стационарного горения было дано Я. Д. А. Франк-Каменецким², а роль числа Льюиса в теории возмущений рассмотрен комментируемой статье. В этой работе впервые выдвинуты качественные соображения определяющей роли соотношения между коэффициентами температуропроводности диффузии компонента, лимитирующего скорость химической реакции. Эти соображения содержатся также в монографии ЯБ «Теория горения и детонации газов» (см. настоящее). Затем они были развиты в количественную теорию устойчивости плоского фронта пламени по отношению к пространственным возмущениям его тепловой и диффузионной структуры в статье ЯБ совместно с Г. И. Баренблаттом и А. Г. Истратовым³. В предположении об узкой зоне химического превращения по сравнению с зонами прогрева диффузии было показано, что при числе Льюиса, превращающем единицу, фронт пламени неустойчив, а при $Le < 1$ — устойчив. При $Le = 1$ имеется небольшой запас устойчивости по отношению к пространственным возмущениям.

Для одномерных возмущений пламя обладает нейтральной устойчивостью — см. работу ЯБ совместно с Г. И. Баренблаттом⁴. Термодиффузионная неустойчивость плоского фронта пламени превалирует над неустойчивостью, вызываемой избирательностью диффузии (изменением состава реагирующей смеси в зоне по сравнению с исходным составом газа при разных коэффициентах диффузии компонентов), рассматривающейся в зарубежной литературе⁵, потому что чувствительность скорости реакции к изменениям температуры существенно выше, чем к изменениям состава. Термодиффузионная неустойчивость носит аperiodический характер, возмущения растут без осцилляций. При $Le \ll 1$ когда во фронте пламени имеется существенный избыток полной (физической — химической) энтальпии, пламя также оказывается неустойчивым — предположение об этой неустойчивости впервые было высказано Б. Льюисом и Г. Эльбе (см. список 1).

Реальное проявление такой неустойчивости впервые найдено в теории пороха (см. статью 25 в настоящем томе). Когда в твердой фазе коэффициент диффузии $D = 0$, найден предел одномерной устойчивости фронта горения. Этот вид неустойчивости проявляется также при распространении фронта экзотермической реакции в конденсированной среде. Здесь численным решением было обнаружено вблизи границы устойчивости появление одномерных пульсаций скорости горения релаксационного характера, приближенно аналитическая теория пульсаций была предложена В. Б. Либровичем и Г. М. Махиладзе⁷, асимптотические методы развиты Б. И. Матковским и Г. И. Сивашинским. По отношению к двумерным возмущениям неустойчивость проявляется быстрее, чем одномерным, и имеет осциллирующий характер — вдоль фронта пламени «бегут» волны возмущения⁸. Альтернативой горению в плоском фронте пламени является рассмотренное в комментируемой статье горение на поверхности горячего сферического объема.

Работы ЯБ последнего периода посвящены исследованиям нелинейных задач. В 1966 ЯБ обратил внимание на стабилизирующий эффект ускоренного перемещения по гор

² Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А. — Журн. физ. химии, 1938, т. 12, с. 100–105; наст. кн., ст. 19.

³ Баренблатт Г. И., Зельдович Я. Б., Истратов А. Г. — Журн. прикл. механики и техн. физики, 1962, № 4, с. 21–26.

⁴ Баренблатт Г. И., Зельдович Я. Б. — ПММ, 1957, № 2, с. 856–859.

⁵ Нестационарное распространение пламени: Сборник/Под ред. Дж. Маркштейна. М. Мир, 1968, 418 с.

⁶ Шкадинский К. Г., Хайкин Б. И., Мержанов А. Г. — Физика горения и взрыва, 1977, т. 7, с. 19–24.

⁷ Либрович В. Б., Махиладзе Г. М. — Журн. прикл. механики и техн. физики, 1977, № 6, с. 136–141.

⁸ Matkowsky B. J., Sivashinsky G. I. — SIAM J. Appl. Math., 1978, vol. 35, p. 465–466.

⁹ Махиладзе Г. М., Новожиллов Б. В. — Журн. прикл. механики и техн. физики, 1977, № 5, с. 51–59.

¹⁰ Селезнева И. К. — В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972, с. 396.

чей смеси границы пересечения двух выпуклых в направлении распространения фронтов пламени и предложил приближенную модель стационарного ячеистого пламени¹¹. Г. И. Сивашинский, основываясь на этой работе, предложил нелинейное уравнение термодиффузионной неустойчивости, описывающее развитие возмущений искривленного пламени во времени и совместно с Д. М. Майкельсоном¹² исследовал его решение вблизи границы устойчивости $Le = Le_{кр}$. Численным методом было показано, что плоское пламя превращается в трехмерное ячеистое с нестационарной, хаотически пульсирующей структурой. Образование двумерной ячеистой структуры было также предметом численного исследования А. П. Алдушина, С. Г. Каспаряна, К. Г. Шкадинского¹³, которые получили стационарные пламена в более широком интервале параметров.

В конденсированной среде термодиффузионная неустойчивость плоского фронта экзотермической реакции может приводить в цилиндрических зарядах к автоколебательному спиновому режиму горения (фронт реакции, имеющий излом с лидирующей поджигающей областью, по мере пульсирующего продвижения вдоль заряда еще вращается вокруг его оси); явление это было экспериментально обнаружено в работах А. Г. Мержанова, И. П. Боровинской, Ю. Е. Володина, А. К. Филоненко¹⁴. Для его описания ЯБ совместно с А. П. Алдушиным и Б. А. Маломедом¹⁵ предложил феноменологический подход, основанный на рассмотрении обобщенного уравнения автоколебаний распределенных вандерполевских осцилляторов, учитывающего нелинейные стабилизирующие эффекты на искривленном фронте реакции. Было выполнено численное моделирование спинового горения¹⁶.

Своеобразно проявляется термодиффузионная неустойчивость в сложном поле течения газа. Изменение касательной составляющей скорости газа вдоль фронта пламени приводит к перераспределению потоков тепла и реагирующих компонентов у зоны реакции и влияет на скорость реакции (стретч-эффект). В результате пламя может потерять устойчивость или вообще погаснуть, а в других случаях — быть более устойчивым. Задача о пламени в поле скорости с переменной касательной составляющей рассматривалась впервые Б. Карловицем и сотрудниками¹⁷, а затем А. М. Климовым¹⁸ при $Le = 1$. В более общем случае $Le \neq 1$ теория стретч-эффекта была развита В. М. Гремячкиным и А. Г. Истратовым¹⁹. ЯБ в совместной работе с А. Г. Истратовым, Н. И. Кидиным, В. Б. Либровичем²⁰ показал, что стретч-эффект может приводить к гидродинамической стабилизации искривленного фронта пламени, распространяющегося в трубе, по отношению к неустойчивости Ландау.

В комментируемой статье описаны эксперименты по различным пределам распространения пламени в вертикальной трубе при горении сверху и снизу вверх. Влияние силы

¹¹ Зельдович Я. Б. — ПММ, 1966, № 1, с. 102—104.

¹² Sivashinsky G. I., Michelson J. M. — Acta astronaut., 1977, N 4, p. 1177—1181, 1207—1213.

¹³ Алдушин А. П., Каспарян С. Г., Шкадинский К. Г. — Докл. АН СССР, 1979, т. 247, с. 1112—1115.

¹⁴ Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Володин Ю. Е., Филоненко А. К. — Докл. АН СССР, 1972, т. 206, с. 905—908; 1973, т. 208, с. 892—894.

¹⁵ Зельдович Я. Б., Алдушин А. П., Маломед Б. А. — Докл. АН СССР, 1980, т. 251, с. 1102—1106; В кн.: Химическая физика горения и взрыва. Горение гетерогенных и конденсированных систем. Черноголовка, 1980, с. 104; Combust. and Flame, 1981, vol. 42, p. 1—6.

¹⁶ Пелева Т. П., Мержанов А. Г., Шкадинский К. Г. — Докл. АН СССР, 1979, т. 239, с. 1086—1088; Физика горения и взрыва, 1980, т. 16, с. 3—9.

¹⁷ Karlovitz B. et al. — In: 4th Intern. Symp. on combustion, Baltimore, 1953, p. 613—618.

¹⁸ Климов А. М. — Журн. прикл. механики и техн. физики, 1963, № 3, с. 49—54.

¹⁹ Гремячкин В. М., Истратов А. Г. — В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972, с. 305—308.

²⁰ Zeldovich Ya. B., Istratov A. G., Kidin N. I., Librovich V. B. — Combust. Sci. and Technol., 1980, vol. 24, p. 1—13.

тяжести на пламя и пределы его распространения получило теоретическое объяснение в рамках теории гидродинамической неустойчивости пламени, рассмотренной Л. Д. Ландау²¹: если более тяжелый холодный газ находится сверху горячего, гидродинамическая неустойчивость усиливается, в противоположном случае неустойчивость подавляется. В последнее время П. Пелс и П. Клавэн²² рассмотрели гидродинамическую неустойчивость плоского фронта пламени в поле силы тяжести с учетом влияния эффектов молекулярного переноса тепла и вещества.

²¹ Ландау Л. Д.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1944, т. 14, с. 240—245.

²² Pelce P., Clavin P.— J. Fluid Mech., 1982, vol. 124, p. 219—226.

22

К ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ НЕПЕРЕМЕШАННЫХ ГАЗОВ*

Рассмотрим химическую реакцию двух веществ (горючего и кислорода) сопровождающуюся образованием новых веществ — продуктов горения — и выделением тепла.

При этом мы будем рассматривать стационарный процесс с непрерывным подводом исходных веществ и отводом продуктов. Особенность рассматриваемого случая состоит в том, что горючее и кислород (или воздух) подаются раздельно, т. е. предварительно не перемешаны. Поэтому даже в том случае, если константа скорости реакции кислорода с горючим велика, интенсивность горения не превосходит определенного предела, зависящего от скорости перемешивания горючего и кислорода.

Заметим, что сам факт горения существенно меняет распределение концентраций по сравнению с распределением концентраций при перемешивании тех же газов без горения.

Установлено уже чрезвычайно давно, со времен Фарадея, если не раньше, основное качественное представление о том, что поверхность пламени отделяет область, в которой имеется кислород и нет горючего (окислительную область), от области, в которой нет кислорода, но зато есть горючее (восстановительная область).

Бурке и Шуман [1] рассчитали форму поверхности пламени в весьма частном случае горения в параллельных концентрических ламинарных потоках горючего и кислорода или воздуха. При этом они не рассматривали детально явления, происходящие в зоне пламени.

Наиболее полной является недавно появившаяся работа Шваба [2], выполненная в Ленинграде еще в 1940 г. В ней подробно рассмотрен турбулентный факел пламени, причем как случай подачи чистого горючего газа, так и случай подачи смеси газа с недостаточным количеством воздуха, нами не рассматриваемый. Шваб находит соотношения между полями концентрации газа, кислорода и продуктов горения, температуры и не рассматриваемым нами полем скорости газа. Ряд полученных Швабом результатов (в частности, постоянство концентрации продуктов горения и температуры) на поверхности пламени для полноты изложения воспроизведен в нашей статье.

* Журнал технической физики, 1949, т. 19, вып. 10, с. 1199—1210.

Существенно новым является детальное рассмотрение зоны и кинетики химической реакции (§ 5).

Для ламинарного горения на основе этого исследования удастся пойти дальше и выяснить пределы возможной интенсификации горения, зависящие от того, что при большой скорости подачи горючего и кислорода к поверхности пламени оказывается недостаточной скорость химической реакции.

§ 1. ОБЩИЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим область, в которой газ движется со скоростью u , плотность газа ρ , весовая концентрация интересующего нас компонента a , коэффициент диффузии D , теплопроводность λ , температуропроводность $\lambda/c\rho = \kappa$, температура T , причем все перечисленные величины переменны (зависят от координат). Поток компоненты a дается формулой

$$q_a = \rho a u - \rho D \operatorname{grad} a. \quad (1)$$

Вектор q_a дает направление потока и его величину в граммах на см^2 в секунду в данной точке. Общее уравнение диффузии имеет вид

$$\operatorname{div} q_a = L(a) = -\partial(\rho a)/\partial t + F_a. \quad (2)$$

Слева стоит расходимость потока, т. е. разность между количеством выносимого потоком и количеством вносимого потоком вещества, отнесенная к единице объема; справа — изменение количества вещества a в единице объема $\partial(\rho a)/\partial t$ и количества вещества a , образовавшегося в единице объема в результате химической реакции.

$L(a)$ есть сокращенное обозначение дифференциального оператора

$$L(a) = \operatorname{div}(\rho a u) = \operatorname{div}(\rho D \operatorname{grad} a). \quad (3)$$

В стационарном потоке

$$\partial(\rho a)/\partial t = 0; \quad \partial \rho / \partial t = -\operatorname{div}(\rho u) = 0, \quad (4)$$

$$L(a) = \rho u \operatorname{grad} a - \operatorname{div}(\rho D \operatorname{grad} a). \quad (5)$$

При стационарном процессе

$$L(a) = F_a. \quad (6)$$

Уравнение теплопроводности имеет аналогичный вид¹. Поток тепла

$$q_T = \rho T c u - \lambda \operatorname{grad} T = \rho T c u - \kappa \rho \operatorname{grad} T, \quad (7)$$

где c — удельная теплоемкость единицы массы, которую считаем постоянной.

Отсюда получаем

$$\operatorname{div} q_T = c L(T) = -c \partial(\rho T)/\partial t + Q, \quad (8)$$

где Q — объемная скорость выделения тепла.

При стационарном процессе

$$L(T) = Q/c. \quad (9)$$

Если коэффициенты диффузии различных веществ — исходных a , b и продуктов горения g , h — и коэффициент температуропроводности — все

¹ Мы пренебрегаем здесь теплоотводом, излучением (см. ниже).

равны между собой:

$$D_a = D_b = D_g = D_h = \kappa = D, \quad (1)$$

то тождественно совпадают операторы $L(a)$, $L(b)$, . . . $L(T)$ в формулах вида (6), написанных для разных веществ, и в формуле (9) для температуры.

При химической реакции горения количества исходных веществ, вступающих в реакцию, количества образующихся продуктов горения и количества выделяющегося тепла находятся в определенных, строго постоянных соотношениях. Обозначая объемную скорость реакции F , выразим через нее все величины

$$F_a = -F/\alpha; \quad F_b = -F/\beta; \quad F_g = F/\gamma; \quad F_h = F/\eta; \quad Q/c = F/\tau \quad (1)$$

с помощью постоянных и положительных коэффициентов α , . . . τ . Знак в (1) соответствует тому, что a , b потребляются, а g , h и тепло выделяются при реакции. Коэффициенты α , . . . τ поставлены в знаменатель для удобства дальнейших выкладок. Пример:

$$a = \text{CH}_4; \quad b = \text{O}_2; \quad g = \text{CO}_2; \quad h = \text{H}_2\text{O}; \quad c = 0.5 \text{ кал/г} \cdot \text{град};$$

теплота реакции 192 ккал/моль CH_4 .

Выражая F как расход всех веществ, вступающих в реакцию, в $\text{г/см}^3 \cdot \text{с}$, получим

$$\alpha = 5; \quad \beta = 1,25; \quad \gamma = 1,82; \quad \eta = 2,22;$$

$$\tau = 1/4800^\circ = 2,08 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}.$$

С помощью этих коэффициентов все дифференциальные уравнения диффузии различных веществ и уравнения теплопроводности при химической реакции приобретают совершенно одинаковый вид с тождественными L и во всех формулах:

$$L(\alpha a) = -F; \quad L(\beta b) = -F; \quad L(\gamma g) = F; \quad L(\eta h) = F; \quad L(\tau, T) = F. \quad (1)$$

Отсюда, однако, еще нельзя сделать вывода о подобии полей всех интересующих нас величин a , . . . T , так как поле каждой величины зависит не только от дифференциального уравнения, которому эта величина удовлетворяет, но и от граничных условий.

По одной трубе (I) подается горючий газ; соответственно внутри труб заведомо

$$\text{I. } a = a_0; \quad b = g = h = 0; \quad T = T_0. \quad (1)$$

где a_0 — концентрация горючего в газе, поступающем на горение. Газ это может быть разбавлен, например, азотом.

По другой трубе (II) подается воздух:

$$\text{II. } b = b_0; \quad a = g = h = 0; \quad T = T_0, \quad (1)$$

где b_0 — концентрация кислорода в воздухе. При горении факела в свободной атмосфере условие II относится не к воздушной трубе, а к концентрации в атмосфере на бесконечном расстоянии от факела.

На поверхности труб, на поверхности точки и т. п. граничные условия заключаются в том, что поток любого вещества через материальную поверхность равен нулю, так что равна нулю нормальная поверхности компонент соответствующего вектора потока. Условия эти одинаковы для всех веществ.

Граничные условия для температуры будут такими же, как и граничные условия для a , . . . , h , если мы не отбираем тепла от факела, т. е. если вносятся лишь теплоизолированные и не теплоизлучающие поверхности, либо если вообще стенки с температурой T_0 расположены только там, где температура газов равна T_0 .

Примем, что эти условия выполнены, так что граничные условия для всех веществ и температуры на стенках одинаковы.

§ 2. АНАЛИЗ УРАВНЕНИЙ. УРАВНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАМЕНИ

Перейдем теперь к анализу уравнений. Главная трудность при прямом решении их заключается в том, что скорость реакции F сильно зависит от самих искомых величин a , b , T .

Вычитая первое из второго, получим

$$L(\alpha a - \beta b) = L(p) = 0, \quad p = \alpha a - \beta b, \quad (15)$$

с граничными условиями

$$\text{I. } p = \alpha a_0; \quad \text{II. } p = -\beta b_0. \quad (16)$$

Таким образом, разность концентраций горючего и кислорода, взятых с соответствующими стехиометрическими коэффициентами, подчиняется уравнению диффузии, в которое не входит скорость реакции F . Это то уравнение, которое рассматривали Бурке и Шуман для определения формы пламени, обосновывая его тем, что горючее можно рассматривать как отрицательный кислород. Если мы имеем дело не с медленной реакцией, а с горением, то это значит, что функция F при одновременном $a \neq 0$, $b \neq 0$ весьма велика. Так как общее количество вещества, сгорающего в единицу времени, ограничено подаваемым количеством горючего, то увеличение $F(a, b, T)$ при данных a, b, T приводит к тому, что в действительности в пламени уменьшается ширина зоны реакции, в которой одновременно $a \neq 0$ и $b \neq 0$ и уменьшаются сами величины a и b в этой зоне.

В пределе при бесконечно быстрой реакции a и b в зоне реакции стремятся к нулю, так что нигде (кроме бесконечно узкой зоны) a и b не могут одновременно отличаться от нуля. Таким образом, в случае горения, найдя распределение p в пространстве из решения линейного уравнения (15) с условиями (16), мы легко найдем также поле a и поле b :

$$\begin{aligned} \text{при } p > 0 \quad a &= p/\alpha, \quad b = 0; \\ \text{при } p < 0 \quad a &= 0, \quad b = -p/\beta. \end{aligned} \quad (17)$$

Условие $p = 0$ и представляет собой уравнение поверхности пламени. Нетрудно убедиться, что потоки вещества a , поступающего к этой поверхности с одной стороны, и вещества b , поступающего к этой поверхности с другой стороны, находятся как раз в стехиометрическом соотношении. Для доказательства заметим, что у поверхности пламени $p = a = b = 0$, так что конвективные части потоков $\rho a u$, $\rho b u$, $\rho p u$ тождественно равны нулю. Поэтому у поверхности

$$q_a = \rho D \text{grad } a = \alpha^{-1} \rho D \text{grad } p; \quad q_b = \rho D \text{grad } b = \beta^{-1} \rho D \text{grad } p. \quad (17a)$$

а величина $\text{grad } p$ не имеет никакой особенности на поверхности пламени там где $p = 0$, так как на этой поверхности велико F , входящее в уравнение для a и b , но не в уравнение для p .

Поверхность пламени ($p = 0$) Бурке и Шуман нашли интегрированием (15) для простейшего случая концентрических потоков горючего и воздуха движущихся с равной скоростью; их выводы находятся в удовлетворительном согласии с опытом.

Обратимся к уравнениям для температуры и продуктов горения и поставим задачей выразить эти величины через a и b .

Рассматривая уравнение для одного определенного продукта реакции

$$L(\gamma g) = F$$

и сопоставляя его с уравнением для a и b

$$L(\alpha a) = -F; \quad L(\beta b) = -F,$$

мы видим, что могли бы исключить F из уравнения разными способами. Однако если мы хотим получить также простейшие граничные условия, то необходимо выбрать новую переменную вполне определенным образом²:

$$r = a/a_0 + b/b_0 + \gamma g [(\alpha a_0)^{-1} + (\beta b_0)^{-1}]. \quad (1)$$

Легко убедиться, что при этом

$$L(r) = 0; \quad \text{I. } r = 1; \quad \text{II. } r = 1. \quad (1)$$

§ 3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Из уравнения (18) и условий (19) видно, что во всей области r удовлетворяет уравнению диффузии и конвективного переноса без источников или стоков (поскольку правая часть уравнения равна нулю). При этом r выбран так, что $r = 1$ во всех потоках, поступающих в рассматриваемую область как в потоке газа (I), так и в потоке воздуха или в атмосфере (II). Очевидно что если в двух смешивающихся потоках какое-то вещество (r) содержится в одинаковой концентрации, то тождественно такая же постоянная концентрация этого вещества будет и во всей области смешения. Математически это выражается так, что $r \equiv 1$ есть решение (18) и (19). Отсюда находим выражение g через a и b

$$g = (\alpha\beta/\gamma) (a_0 b_0 - a b_0 - a_0 b) / (\alpha a_0 + \beta b_0) \quad (2)$$

и совершенно аналогичные для h или T , получаемые заменой γ на η или θ . Таким образом, решается поставленный вопрос.

При быстром горении, когда выполняется (17), получим на фронте ($p = a = b = 0$)

$$g_{00} = (\alpha\beta/\gamma) [a_0 b_0 / (\alpha a_0 + \beta b_0)]. \quad (2)$$

Этот результат имеет очень простой и ясный физический смысл: величин a_0 и b_0 характеризуют концентрации активных веществ в горящих газа

² Любая комбинация $z = n(\gamma g + m\alpha a + (1-m)\beta b)$, где n и m — любые константы, дает $L = n[F - mF - (1-m)F] \equiv 0$. Однако для того, чтобы при $a = a_0$, $b = 0$ и при $a = 0$, $b = b_0$ z имело одинаковые значения, необходимо, чтобы $n m \alpha a_0 = n(1-m)\beta b_0 = 1$, что и приводит к написанному выше выражению для r [формула (18)].

Для того чтобы получить стехиометрическую смесь, в которой прореагировал бы 1 грамм, нужно взять $1/\alpha$ грамм вещества a и $1/\beta$ вещества b ; при этом получится $1/\gamma$ грамм вещества g . Учитывая, что вещества a и b в исходных газах разбавлены, для этого придется взять $1/\alpha a_0$ одного газа и $1/\beta b_0$ другого. После сгорания количество $1/\gamma$ вещества g будет содержаться в общем количестве продуктов горения равным

$$1/(\alpha a_0) = 1/(\beta b_0),$$

что и даст концентрацию g_{00} , удовлетворяющую формуле (21).

Таким образом, при быстром горении неперемешанных газов в зоне реакции получается в точности такая же концентрация продуктов горения, как если бы мы перемешали горящие газы в стехиометрическом отношении и произвели химическую реакцию горения без всякого диффузионного обмена.

Точно так же при отсутствии теплопотерь излучением и охлаждающих поверхностей в пламени и при равенстве коэффициента температуропроводности и диффузии можно показать, что температура в зоне горения диффузионного пламени $T_{00} = (\alpha\beta/\gamma) a_0 b_0 / (\alpha a_0 + \beta b_0)$ тождественно равна температуре горения при постоянном давлении стехиометрической смеси рассматриваемых газов.

§ 4. СРАВНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАМЕНИ С ОПЫТОМ

Вывод, к которому мы пришли выше, о том, что температура несмешанного пламени равна температуре горения стехиометрической смеси, находится в противоречии с опытом: хорошо известно из повседневного лабораторного опыта, что при горении данного светильного газа в бунзеновской горелке при закрытых отверстиях для подсоса воздуха температура пламени ниже, чем в том случае, когда тот же газ горит при открытых отверстиях, так что в пламя поступает готовая смесь газа с воздухом³.

Однако это расхождение с опытом объясняется не ошибкой в расчетах, а тем, что не выполнено заранее оговоренное условие применимости расчета: в действительности в тепловом балансе лабораторной горелки никак нельзя пренебречь количеством тепла, отдаваемым излучением.

При равном количестве сгорающего газа, т. е. при равном выделении тепла, без подачи воздуха размер пламени значительно больше, чем при подаче воздуха, так что больше излучающая поверхность и меньше выделение химической энергии на единицу поверхности. К тому же светимость пламени без подачи воздуха больше вследствие появления в нем мельчайших частиц углерода, происходящих от разложения углеводородов топлива; при подаче воздуха углерод (сажа, копоть) исчезает. Наличие сажи в пламени неперемешанного газа также вполне естественно: рассмотрим точку A_0 в восстановительной области (рис. 1), т. е. внутри поверхности пламени. Пусть это точка, находящаяся вблизи поверхности пламени: в таком случае в точке A_0 температура высока, газ уже сильно разбавлен продуктами горения и азотом, однако кислорода в нем нет. Нагревание в отсутствие кислорода и приводит к образованию копоти.

³ Здесь и ниже предполагается, что подсасывается стехиометрическое количество воздуха. Можно было бы рассмотреть — на чем мы не останавливаемся — случай недостаточного количества, когда образуются два «конуса» пламени: внутренний (сжимающий смесь) и внешний (догорания в окружающем воздухе).

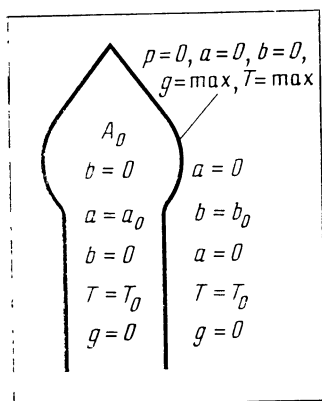


Рис. 1

В пламени смеси газа с воздухом газ также нагревается перед фронтом пламени, но это нагревание происходит в присутствии кислорода и те обломки углеводородных молекул, которые могли бы стать начальными центрами образования частицы сажи, сразу окисляются. В результате тепловое излучение пламени смеси оказывается значительно ниже, а температура значительно выше, чем в пламени несмешанного газа, хотя исходное «идеальное» теоретическое значение температуры горения в обоих случаях одинаково. Как уже указывалось, это теоретическое значение представляет собой ту температуру, которая должна была бы осуществиться при горении в отсутствие потерь на излучение и побочных реакций, но при полном учете кондуктивного и конвективного теплообмена пламени с газом и воздухом.

Учет кондуктивного и конвективного теплообмена принципиально необходим, так как этот теплообмен неразрывно связан с теми процессами, которые подают горючее и кислород в пламя. В каком бы соотношении не находились наличные и подаваемые количества воздуха и газа, при раздельной их подаче пламя устанавливается всегда именно в таком положении, чтобы горючее и кислород поступали к поверхности в стехиометрическом соотношении. При равенстве коэффициентов диффузии и температуропроводности (в особенности в турбулентном движении, обеспечивающем такое равенство) концентрация продуктов горения и температура в пламени соответствуют именно горению стехиометрической смеси (при равных потерях на излучение), таков вывод из наших расчетов.

§ 5. ПРЕДЕЛ ГОРЕНИЯ НЕПЕРЕМЕШАНЫХ ГАЗОВ

Описанный выше метод позволяет провести расчет положения поверхности пламени при подаче любого количества газа и воздуха при любой малой калорийности газа; этот расчет основан на предположении большой скорости химической реакции на поверхности пламени (и при температуре горения), что приводит к малой толщине зоны, в которой идет химическая реакция, и к возможности рассматривать пламя как геометрическую поверхность.

Очевидно, что при недостаточной скорости химической реакции следует ожидать отклонений от этой картины. По аналогии с другими явлениями горения и взрыва можно ожидать, что уменьшение скорости реакции при всех прочих равных условиях вызывает сперва лишь некоторое количественное изменение — расширение зоны реакции, а затем, после достижения определенного критического значения, произойдет потухание пламени, горение станет невозможным и прекратится, вместо горения будет происходить перемешивание холодных газа и воздуха без всякой реакции. Ниже мы попытаемся рассмотреть критические условия потухания в простейшем, схематизированном случае.

В 1940 г. нами были рассмотрены [3] условия возможности горения (распространения пламени) в готовой смеси газов. В этом случае предел зависел от понижения температуры горения вследствие теплоотдачи боковым

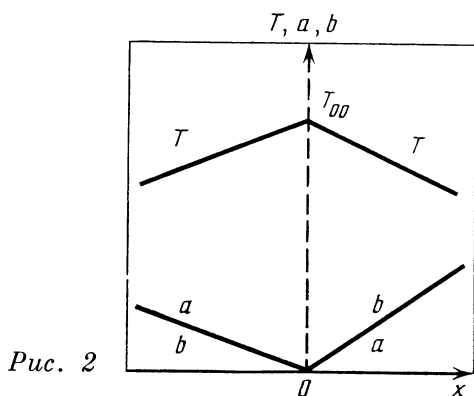


Рис. 2

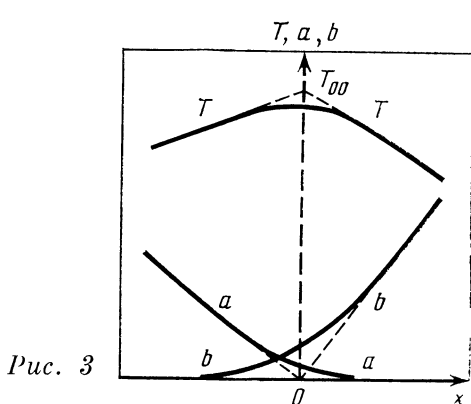


Рис. 3

стенкам трубки и теплоотдачи излучением. Понижение температуры горения, в свою очередь, приводило к уменьшению скорости распространения пламени, т. е. к уменьшению секундного выделения тепла. При уменьшении скорости пламени относительные тепловые потери увеличиваются и т. д. Поэтому критическое условие возможности горения готовой смеси удалось записать так, что понижение температуры горения от действия тепловых потерь не должно превышать определенного небольшого предела ($RT_r^2 E$, где E — теплота активации реакции горения, T_r — температура горения).

Однако эта теория действия внешних тепловых потерь неприменима к горению неперемешанных газов. Дело в том, что понижение температуры горения в этом случае не приводит к изменению количества газа, сгорающего на единице поверхности пламени, так как скорость горения определяется здесь исключительно скоростью диффузионного подвода кислорода и горючего к поверхности пламени, а не скоростью распространения (зависящей от скорости реакции), как это было для готовой смеси.

Предел горения несмешанных газов обуславливается тем понижением температуры, которое зависит от конечной скорости химической реакции.

Рассмотрим распределение концентраций и температуры в зоне реакции. Если бы скорость реакции была бесконечна, то распределение было бы дано рис. 2. Пунктиром показано положение зоны, в которой $a = 0$, $b = 0$. Примем его за начало отсчета координаты x , направив ось x перпендикулярно поверхности пламени. Если общее количество вещества, реагирующее на единице поверхности в единицу времени, обозначить через M , то диффузионные потоки a и b равны соответственно ⁴

$$\begin{aligned} -\rho D \frac{\partial a}{\partial x} &= (M/\alpha) (\alpha^{-1} + \beta^{-1})^{-1} = \beta M (\alpha + \beta); \\ \rho D \frac{\partial b}{\partial x} &= \alpha M / (\alpha + \beta), \end{aligned} \quad (22)$$

так что распределение реагирующих компонент вблизи зоны дается формулами

$$\begin{aligned} x < 0; \quad a &= (M/\rho D) \beta (-x)/(\alpha + \beta), \quad b = 0; \\ x > 0; \quad a &= 0; \quad b = (M/\rho D) \alpha x/(\alpha + \beta). \end{aligned} \quad (23)$$

⁴ Поскольку нас интересует окрестность зоны реакции, в этих формулах и ниже ρ и D следует брать при температуре в зоне реакции, округленно при T_{00} .

С помощью формул (20) и (21), переписанных для T , мы получим соответствующее распределение температуры. В общем случае ⁵

$$T = T_{00} [1 - (a/a_0) - (b/b_0)], \quad T_{00} = (\alpha\beta/\gamma) a_0 b_0 / (\alpha a_0 + \beta b_0). \quad (24)$$

Подставляя выражения a и b в (24), получим

$$\begin{aligned} T &= T_{00} [1 - (M/\rho D) \beta(-x)/a_0 (\alpha + \beta)], & x < 0; \\ T &= T_{00} [1 - (M/\rho D) \alpha x/b_0 (\alpha + \beta)], & x > 0. \end{aligned} \quad (25)$$

Соответствующая линия также показана на рис. 2.

Как изменятся кривые в том случае, если реакция не мгновенна?

Очевидно, что при равном количестве вещества M , сгорающем на единице поверхности, градиент концентрации и все распределение a и b вдали от зоны не изменятся. Однако теперь уже линии a и b не смогут испытывать резкий излом (соответствующий мгновенной реакции) в начале координат, как на рис. 2. Они будут перекрываться, как это показано на рис. 3, асимптотически приближаясь к нулю в области, занятой другим компонентом. Пунктиром на этом рисунке показано распределение при мгновенной реакции.

Для того чтобы точно найти кривые распределения концентрации рис. 3 следовало бы интегрировать уравнения диффузии вида (12), подставляя определенное выражение для скорости химической реакции, например

$$F = abK \exp(-E/RT). \quad (26)$$

Так как F зависит по крайней мере от трех величин: a , b , T , то нужно рассматривать систему трех уравнений второго порядка. Однако благодаря развитым выше приемам можно сперва найти p , связывающее a и b , а затем выразить T через a и b и, таким образом, свести вопрос к одному уравнению второго порядка, например для a , в котором F будет выражено через a и известную функцию $p(x)$.

Однако для наших целей такой путь слишком сложен, и интересующий нас вывод мы получим (правда, с точностью до не известных нам численных множителей) методами анализа размерностей и теории подобия.

Введем эффективные величины — ширину зоны x_1 , температуру в зоне реакции T_1 , концентрации a_1 и b_1 . Полное количество вещества, реагирующее во всей зоне, выразится через эти эффективные величины

$$M = a_1 b_1 K x_1 \exp(-E/RT_1). \quad (27)$$

Выразим все стоящие в правой части величины через x_1 . Для того чтобы связать их между собой, заметим, что нам задана зависимость a и b от x на расстояниях от зоны, больших по сравнению с шириной зоны химической реакции x_1 , причем эта зависимость линейная, т. е. характеризуется определенными, заданными извне, градиентами da/dx , db/dx или отношениями a/x , b/x [см. формулы (23) ⁶]. Из размерности видно, что и связь a_1 , b_1 и x должна даваться такими же формулами:

$$a_1 = (M/\rho D) \beta x_1 / (\alpha + \beta), \quad b_1 = (M/\rho D) \alpha x_1 / (\alpha + \beta). \quad (28)$$

⁵ Точнее, $T_{00} = (\alpha\beta/\gamma) a_0 b_0 / (\alpha a_0 + \beta b_0) = T_0$. В дальнейшем считаем начальную температуру T_0 малой по сравнению с температурой горения и везде пренебрегаем T_0 .

⁶ Отношения a/x и b/x мало меняются лишь на расстояниях, больших x_1 , но меньших чем размеры пламени. На расстояниях, сравнимых с размерами пламени, нельзя пренебречь конвективными членами в уравнении диффузии.

Связь T_1 с a_1 и b_1 дана формулой (24), из которой, подставляя (28), найдем

$$T_1 = T_{00} (1 - \varphi M x_1), \quad (29)$$

где $\varphi = [(\beta/a_0) + (\alpha/b_0)]/\rho D(\alpha + \beta) = [\alpha\beta/(\alpha + \beta)]/\rho D\tau T_{00}$.

Подставляя в (27), получим окончательно уравнение, связывающее M и x_1 :

$$\begin{aligned} M &= [\alpha\beta/(\alpha + \beta)^2] (M/\rho D)^2 K x_1^3 \exp[-E/RT_0 (1 - \varphi M x_1)] = \\ &= [\alpha\beta/(\alpha + \beta)^2] (M/\rho D)^2 K \exp(-E/RT_{00}) x_1^3 \exp(-\varphi M x_1 E/RT_{00}). \end{aligned} \quad (30)$$

В правой части уравнения (30) мы разложили величину в экспоненте в ряд по способу Франк-Каменецкого [4]. Стоящая в правой части величина в зависимости от x_1 имеет вид $x_1^3 \exp(-mx_1)$ и, следовательно, проходит через максимум при определенном критическом значении

$$x_{кр} = 3RT_{00}/\varphi ME, \quad (31)$$

$$\begin{aligned} M_{кр}^2 &= [\alpha\beta/(\alpha + \beta)^2] (RT_{00}/E)^3 \rho D [(\alpha + \beta)/(\beta a_0^{-1} + \\ &+ \alpha b_0^{-1})]^3 K \exp(-E/RT_{00}). \end{aligned} \quad (32)$$

Смысл максимума M в зависимости от x_1 заключается в том, что при малом x_1 малы перекрытые a и b , узка зона реакции и малы в ней концентрации реагирующих веществ.

При малом x_1 и данной температуре T_{00} температура T мало отличается от T_{00} . $M \sim x_1^3$, $a \sim b \sim x_1 \sim \sqrt[3]{M}$, в соответствии с известным результатом для холодных диффузионных пламен в высоком вакууме [5]. При большом x_1 концентрации реагирующих веществ велики, зато понижается температура, что и приводит к уменьшению полного количества реагирующего вещества.

Интенсифицируя горение, усиливая подвод реагирующих веществ a и b к зоне, мы одновременно усиливаем и охлаждение зоны реакции. До тех пор пока скорость реакции достаточно велика, x_1 меньше максимума, температура практически не понижается. Однако при определенном критическом значении $M_{кр}$ [формула (32)] достигается понижение температуры зоны, приводящее к дальнейшему уменьшению скорости реакции и дальнейшему понижению температуры, происходит срыв горения, вместо горения идет перемешивание холодных газов. Максимально возможное (до срыва) понижение температуры равно $3RT_{00}^2/E$. Отметим любопытное сходство выражения $M_{кр}$ (32) с выражением для количества вещества, сгорающего в единицу времени в пламени, распространяющемся по заранее приготовленной стехиометрической смеси горючего газа и воздуха, горение которых в перемешанном виде рассматривалось выше.

Для распространения пламени в стехиометрической смеси, следуя работе Франк-Каменецкого и автора [6], получим в принятых здесь обозначениях

$$M_{см}^2 = (\alpha\beta)^2 (\beta a_0^{-1} + \alpha b_0^{-1})^{-3} (RT_{00}/E)^3 \rho D K \exp(-E/RT_{00}), \quad (33)$$

что отличается от (32) только на множитель $6\alpha\beta/(\alpha + \beta)$, не имеющий значения, так как при выводе (32) мы численные множители опускали. Совпадение это очень интересно с принципиальной точки зрения, так как оно показывает, что максимальная интенсивность горения смеси и несмешанных газов, если смешение достаточно интенсифицировать, — одного порядка.

В теории горения взрывчатой смеси нами было показано, что химическая реакция идет в зоне, в которой концентрация реагирующего газа (того, которого в смеси недостает, или обоих в случае стехиометрической смеси) весьма мала — порядка RT_{00}/E от начальной концентрации. Как показывают приведенные расчеты, при горении несмешанных газов концентрации обоих реагирующих веществ (горючего и кислорода) в зоне реакции весьма малы. Эти концентрации зависят от интенсивности горения: в противоположность взрывчатой смеси, у которой есть своя характерная величина интенсивности горения (скорости пламени), интенсивность горения пламени несмешанных газов M зависит от внешних условий. Однако при максимально возможном M , на границе срыва пламени, концентрации в зоне реакции не превышают по порядку величины доли RT_{00}/E концентраций в стехиометрической смеси.

Найденный выше предел интенсивности горения перемешанных газов объясняет, по крайней мере качественно, тот факт, что при вытекании быстрой струи из трубки пламя целиком располагается на некотором расстоянии от выходного сечения трубки, так что у выхода, где перемешивание реагирующих компонент наиболее интенсивно, пламя срывается. Выше мы не учитывали тепловых потерь излучением. При учете их, по-видимому, в формулы (29)—(32) вместо теоретического значения T_{00} , вычисленного по теплоемкости, придется подставлять максимально возможную температуру при мгновенной реакции, но при учете излучения — температуру T'_{00} . Эта T'_{00} ниже T_{00} даже при бесконечно тонкой зоне, при $x_1 \rightarrow 0$, вследствие излучения нагретых газов слева и справа от зоны реакции. Температура T'_{00} тем ниже, чем меньше M , так как при малом M выделяется меньше тепла, а излучающая зона шире. С учетом излучения при понижении M из-за уменьшения T'_{00} будет уменьшаться по (32) также $M_{кр}$, и при весьма малом M возникает вторая — нижняя — граница M срыва пламени при слишком малой интенсивности горения. Наконец, при малой калорийности газа верхняя и нижняя границы M могут совпасть и горение станет вовсе невозможным. Качественно картина аналогична более простому случаю экзотермической реакции в струе с учетом теплоотдачи, рассмотренному Зысиным и автором [7].

Мы не рассматриваем в настоящей работе практически важный, но более сложный вопрос о пределе интенсификации турбулентного горения перемешанных газов: сложность этого вопроса связана с тем, что при наличии турбулентности мы не вправе связывать среднюю скорость реакции со средней температурой. По-видимому, здесь следует экспериментально определить пределы возможных условий горения.

Отметим, наконец, что с помощью уравнений (12) с конкретным видом функции F [например, (26)] можно решить также весьма интересный вопрос о диффузионном проскоке горючего через зону пламени; как показано на рис. 3, концентрация взаимопроникающих реагирующих веществ при переходе через зону реакции резко падает, но не обращается в нуль. Так как температура и скорость реакции также падают по обе стороны от зоны реакции, то концентрация горючего, уже достигшего определенного расстояния от пламени в окислительной зоне, дальше уже не меняется.

Однако для решения этой задачи наш приближенный метод не годится, необходимо решать уравнения так, как это описано в тексте после формулы (26).

ВЫВОДЫ

Рассмотрено распределение концентрации продуктов горения и температуры при горении неперемешанных газов. Показано, что в простейших предположениях у поверхности пламени эти концентрации и температура такие же, как при горении заранее приготовленной стехиометрической смеси рассматриваемых газов.

Найден возможный предел интенсификации горения неперемешанных газов, зависящий от ограниченной скорости химической реакции. По порядку величины этот предел близок к скорости горения стехиометрической смеси.

Поступила в редакцию
10 октября 1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Burke H., Schumann V.*— *Industr. and Eng. Chem.*, 1928, vol. 20, p. 998.
2. *Шваб В. А.*— В кн.: Исследование процессов горения натурального топлива. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1948, с. 231.
3. *Зельдович Я. Б.*— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1941, т. 11, с. 159; наст. кн., ст. 20.
4. *Франк-Каменецкий Д. А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 266 с.
5. *Bentler R., Polanyi M.*— *Ztschr. phys. Chem.*, 1928, Bd. 18, S. 1.
6. *Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А.*— Журн. физ. химии, 1938, т. 12 с. 100; наст. книга, ст. 19.
7. *Зельдович Я. Б., Зисин Ю. А.*— Журн. техн. физики, 1941, т. 11, с. 501; наст. кн., ст. 17а.

КОММЕНТАРИЙ

Горение неперемешанных газов определяется диффузионным и гидродинамическим подводом вещества, и это известно давно. Отметим в этой связи основополагающую работу В. А. Шваба¹. В комментируемой статье введена кинетика. Подтверждая известную ранее предельную диффузионно-гидродинамическую картину, ЯБ рассмотрел также срыв режима при чрезмерной интенсификации и при слишком малом потоке. Дан также подход к вопросу о недогорании. Рассмотренная простейшая схема одностадийной необратимой экзотермической реакции обобщалась в последующих работах на более сложные химические превращения, идущие через большое количество элементарных актов и с участием исходных веществ, промежуточных активных центров и конечных продуктов горения. Считалось, что скорости всех этапов химического превращения достаточно велики и все эти превращения протекают в одной узкой зоне вблизи максимальной температуры. Если числа Льюиса всех химических компонент равны единице, то при многостадийном превращении можно применить линейное преобразование Шваба—Зельдовича, исключаяющее функции скоростей химических реакций, поскольку они связаны стехиометрическими соотношениями. Следует подчеркнуть, что преобразование применимо и к нестационарным газодинамическим полям, поэтому оно действительно и для турбулентного диффузионного горения².

Важнейшим результатом комментируемой работы является вывод о существовании предела диффузионного горения при интенсификации подвода в зону реакции горючего и окислителя. Позже он был подтвержден Д. Б. Сполдингом³, который рассмотрел уп-

¹ *Шваб В. А.*— В кн.: Исследование процессов горения натурального топлива. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1948, с. 231—248.

² *Вулс Л. А., Ярин Л. П.* Аэродинамика факела. Л.: Энергия, 1977. 216 с.

³ *Spalding D. B.*— *Fuel*, 1954, vol. 33, p. 255—273.

рошенную структуру зоны химической реакции, и А. Лайнаном ⁴, исследовавшим диффузионное пламя при столкновении противонаправленных струй горючего и окислителя и использовавшим при большой энергии активации реакции асимптотический метод внешних и внутренних разложений. Были выявлены три режима реакции, аналогичные режиму при горении в реакторе идеального перемешивания, два устойчивых и промежуточный — неустойчивый, переход между ними определяется критическими значениями числа Дамкёлера — отношения характерных времен газодинамики и химической реакции. Критическое условие погасания зависит от растяжения пламени в неоднородном газодинамическом поле (стретч-эффекта) при сильном растяжении пламя гаснет; этот эффект использовался Н. Петерсом и Ф. А. Вильямсом ⁵ для объяснения стабилизации диффузионного горения в турбулентных струях. Погасание диффузионного пламени при столкновении противонаправленных струй явилось удобным средством экспериментального определения кинетики химической реакции горения в так называемой горелке Поттера ⁶. Обширные экспериментальные исследования этим методом были проведены Г. Цзуи и И. Ямаокой ⁷ для газообразных реагентов, Л. Кришамурси ⁸ — для пламени, расположенного в критической точке газифицирующегося в потоке окислителя твердого горючего.

Противонаправленные струи использовались также для изучения электрических свойств пламени ^{9,10}. Погасание диффузионного пламени при интенсивном подводе горючего и окислителя является причиной того, что не горят мелкие частицы угля и металлов, мелкие капли жидкого горючего, поэтому его следует учитывать при расчете условий воспламенения. Для гибридных твердых ракетных топлив (не содержащих в своем составе окислителя) на аналогичной основе теория воспламенения была предложена В. Б. Либровичем ¹¹. При горении вдоль границы между твердыми газифицирующимися горючим и окислителем скорость распространения диффузионного пламени определяется критическим условием погасания в ведущей области ¹²; похожая ситуация имеет место при распространении пламени вдоль поверхности конденсированного горючего в газовой среде ¹³.

В комментируемой работе обращено внимание на существенную роль отвода тепла излучением: при диффузионном горении углеводородные горючие, нагреваясь в отсутствие кислорода, подвергаются пиролизу и образуют хорошо излучающую сажу. В частности, излучение может изменить условие погасания пламени при слишком интенсивном подводе реагентов и определяет погасание пламени при слишком слабом их подводе. Исследование влияния излучения при диффузионном горении выполнено А. Д. Марголиным и В. Г. Крупкиным ¹⁴. Подробный обзор исследований погасания пламен опубликован Ф. А. Вильямсом ¹⁵.

⁴ Linan A.— *Acta astronaut.*, 1974, vol. 1, p. 1007—1013.

⁵ Peters N., Williams F. A.— *Combust. Sci. and Technol.*, 1983, vol. 30, p. 1—17; *AIAA Journal*, 1983, vol. 21, p. 423—429.

⁶ Potter A. E., Butler J. N.— *ARS Journal*, 1959, vol. 29, p. 54—59.

⁷ Tsuji H., Yamaoka I.— In: 12th Intern. Symp. on combustion. Pittsburgh, 1969, p. 97—105; 13th Intern. Symp. on combustion. Pittsburgh, 1971, p. 723.

⁸ Krishnamurthy L.— *Combust. Sci. and Technol.*, 1975, vol. 10, p. 21—28.

⁹ Jones F. L., Becker P. M., Heinsohn R. J.— *Combust. and Flame*, 1972, vol. 19, p. 351—362.

¹⁰ Кидин Н. И., Махвиладзе Г. М.— *Инж-физ. журн.*, 1977, т. 32, с. 1034—1042.

¹¹ Либрович В. Б.— *Журн. прикл. механики и техн. физики*, 1968, № 2 с. 36—43.

¹² Бахман Н. Н.— *Докл. АН СССР*, 1959, т. 129, т. 1079—1082; Либрович В. Б.— *Журн. прикл. механики и техн. физики*, 1962, № 4, с. 33—36; Bahman N. N., Librovich V. B.— *Combust. and Flame*, 1970, vol. 15, p. 143—147.

¹³ Рыбанин С. С., Соболев С. Л., Стесик Л. Н.— В кн.: *Химическая физика горения и взрыва. Горение конденсированных и гетерогенных систем*. Черноголовка, 1980, с. 133.

¹⁴ Марголин А. Д., Крупкин В. Г.— *Докл. АН СССР*, 1978, т. 242, с. 1326—1331.

¹⁵ Williams F. A.— *Fire Safety J.*, 1981, N 3, p. 163—175.

23

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ ПО СМЕСИ, РЕАГИРУЮЩЕЙ ПРИ НАЧАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ*

Совместно с А. П. Алдушиным и С. И. Худяевым

Реакция при начальной температуре меняет характеристики взрывчатой смеси перед фронтом пламени и вносит элемент нестационарности в процесс распространения волны горения. Предложенный в [1] способ описания этого эффекта заключается в замене исходной нестационарной задачи на квазистационарную с адиабатически растущей начальной температурой $T_a(t)$ и учитывающим этот рост эффективным источником тепловыделения. Ниже приводится апробирование этой методики путем прямого сопоставления с результатами численного решения исходной нестационарной задачи.

Для простоты рассмотрим случай подобия температурного и концентрационного полей в пренебрежении движения газа, связанного с его расширением, и положим теплофизические характеристики смеси постоянными. Предположим, что зажигание осуществляется горящими продуктами реакции и также не нарушает подобия. В этих предположениях распространение экзотермической реакции n -го порядка описывается уравнением теплопроводности

$$\partial\theta/\partial t = \partial^2\theta/\partial x^2 + \varphi(\theta), \quad t > 0, \quad x > 0 \quad (1)$$

с нелинейным источником

$$\varphi = A(-\theta)^n \exp[\theta/(1 + \beta\theta)]. \quad (2)$$

Здесь t, x — безразмерное время и координата вдоль распространения фронта; $\theta = (T - T_r)E/RT_r^2$ — безразмерная температура, отсчитываемая вниз от температуры горения T_r и измеряемая в характеристических интервалах RT_r^2/E ; E — энергия активации; $\beta = RT_r/E$; A — масштабный коэффициент. В численных расчетах принималось $\beta = 0$.

Начальное состояние, соответствующее каталитическому зажиганию, задавалось в виде адиабатически сгоревшего слоя толщиной x_0 перед исходной взрывчатой смесью с температурой θ_n ; граничные условия предполагают адиабатическую стенку либо симметричное развитие процесса в обе стороны от нулевой координаты:

$$\begin{aligned} \tau = 0 : \theta(x) &= 0, & 0 < x < x_0, \\ \theta(x) &= \theta_n, & x > x_0; \\ x = 0 : d\theta/dx &= 0; \\ x = \infty : \theta &= \theta_a, & d\theta/dx = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Безградиентный рост температуры вдали от фронта пламени описывается обыкновенным дифференциальным уравнением

$$d\theta_a/dt = \varphi(\theta_a), \quad \theta_a(0) = \theta_n. \quad (4)$$

* Физика горения и взрыва, 1979, т. 15, № 6, с. 20—27.

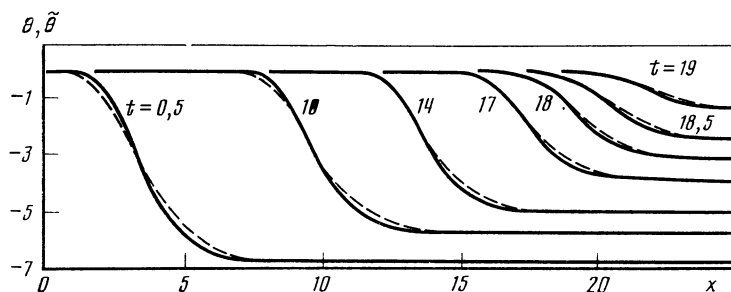


Рис. 1

Введем новую переменную

$$\vartheta(x, t) = \theta(x, t)/\theta_a(t), \quad 0 < \vartheta < 1, \quad (5)$$

характеризующую относительную величину температуры для переменного во времени интервала $(\theta_*, \theta_a(t))$. Подставляя (5) в (1) и учитывая (4), получим уравнение теплопроводности с модифицированным законом тепловыделения

$$\partial\vartheta/\partial t = \partial^2\vartheta/\partial x^2 + \varphi_1, \quad \varphi_1 = [\varphi(\theta_a, \vartheta) - \vartheta\varphi(\theta_a)]/\theta_a. \quad (6)$$

В отличие от источника φ функция φ_1 обращается в нуль не только на горячем ($\vartheta = 0$) но и на холодном ($\vartheta = 1$) конце интервала температур. Последнее позволяет искать решение (6) в виде бегущей волны

$$\vartheta = \vartheta(x - \int u dt).$$

Пренебрегая нестационарным членом $\partial\vartheta/\partial t$ в системе координат $\xi = x - \int u dt$, связанной с фронтом пламени, имеем краевую задачу для определения скорости волны u :

$$\begin{aligned} -\infty < \xi < \infty; \quad \vartheta''_{\xi\xi} + u\vartheta'_\xi + \varphi_1(\theta_a, \vartheta) &= 0; \\ \vartheta(-\infty) &= 0; \quad \vartheta(\infty) = 1. \end{aligned} \quad (7)$$

Возвращаясь к температуре θ , получим квазистационарную задачу о распространении пламени с эффективным источником тепловыделения, зависящим от времени

$$\theta''_{\xi\xi} + u\theta'_\xi + \varphi_{\text{эф}}(\theta, \theta_a) = 0; \quad \theta(-\infty) = 0; \quad \theta(\infty) = \theta_a, \quad (8)$$

$$\varphi_{\text{эф}} = \varphi(\theta) - \theta\theta_a^{-1}\varphi(\theta_a), \quad (9)$$

$$\frac{d\theta_a}{dt} = \varphi(\theta_a); \quad \theta_a(0) = \theta_n. \quad (10)$$

Решение задачи (8)–(10) есть некоторое приближение к решению исходной задачи (1)–(3) при достаточно больших временах, когда исчезает влияние начальных условий. Для выявления степени соответствия решений проведены численные расчеты по определению нестационарной скорости и распределения температур в волне горения прямым и приближенным методами.

На рис. 1 сплошными линиями показаны температурные профили $\theta(x)$ для различных моментов времени, полученные в результате решения исходной нестационарной задачи ($n = 1$, $\theta_n = -7$, $x_0 = 3$, $\beta = 0$). Отметим возрастание температуры в исходной смеси вследствие медленной адиабатической реакции. Теплопроводность и диффузия в областях, далеких от фронта, несут существенны вследствие практической безградиентности профилей.

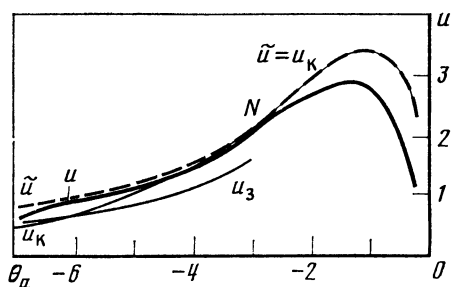


Рис. 2

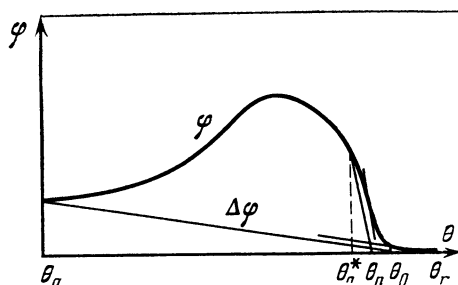


Рис. 3

Штриховыми линиями на рис. 1 нанесены температурные профили $\theta(t)$ квазистационарной задачи, совмещенные с истинными при температуре $\theta_* = (\theta_r + \theta_a)/2$, $\theta_r = 0$ — температура горения, θ_a — зависящая от времени температура перед фронтом. Близкое соответствие профилей (разность менее 10%) не только свидетельствует о хорошем приближении к точному решению, но и указывает на существенную роль полусуммы температур в качестве координаты привязки пламени, что отмечалось в [1].

Скорость пламени как функция температуры перед фронтом, вычисленная различными способами, представлена на рис. 2. Кривая u соответствует скорости перемещения координаты, отвечающей полусумме температур $u = dx_*/dt$, $x_* = x(\theta_*)$, определенной в результате численного решения нестационарной задачи (1)–(3) без каких-либо приближений. Линия $\tilde{u}$ есть скорость, рассчитанная квазистационарным способом, как наименьшее собственное значение краевой задачи (8)–(10) с эффективизированной скоростью выделения тепла. Кривая $u_K = 2 [\varphi'_{\text{эф}}(\theta_a)]^{1/2}$ — значение скорости пламени, определенное аналитической формулой Колмогорова — Петров-

ского — Пискунова [2], кривая $u_3 = \sqrt{2\theta_a^{-2} \int_{\theta_a}^0 \varphi d\theta}$ — то же, по формуле Зельдовича — Франк-Каменецкого [3]. Линия u_K в точке N сливается с кривой $\tilde{u}$.

Распространение приближенного метода расчета мгновенных характеристик пламени на случай реакции более высоких порядков ($n > 1$) требует некоторой модификации процедуры построения эффективного источника. Непосредственное использование (9) приводит к некорректности краевой задачи (8), (9) вследствие отрицательных значений $\varphi_{\text{эф}}$ в окрестности $\theta = 0$. Такая ситуация возникает всякий раз при наличии перегиба на кривой тепловыделения, обусловленного торможением реакции на глубоких стадиях выгорания (рис. 3) при порядке реакции выше первого или при наличии медленной завершающей реакции многостадийного процесса¹.

Существование высокотемпературного участка с замедленным тепловыделением вносит новый элемент в структуру волны горения [4]. Помимо обычно выделяемых во фронте зон подогрева и реакции с крутыми градиентами, возникает зона догорания, в которой происходят медленное повышение температуры от θ_n (температура перегиба $\varphi(0)$) до θ_r и дореагирование веществ-

¹ В реакциях горения нитросоединений и нитроэфиров возможно, что раскисление NO , т. е. реакции $2\text{NO} + 2\text{H}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ и $2\text{NO} + 2\text{CO} = \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$, является такой стадией.

ва до полного превращения. Вследствие малых градиентов зона догорания не оказывает влияния на процесс распространения волны горения и структуру предшествующих зон, которая не испытывает воздействия со стороны последних.

Автономность процесса догорания подсказывает способ эффе́ктивизации источника при наличии точки перегиба на кривой $\varphi(\theta)$. Для описания явления распространения реакции коррекцию функции тепловыделения следует проводить лишь в интервале температур, исключаящем зону догорания. Далее будем полагать

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{эф}} &= \varphi - \varphi(\theta_a)(\theta_0 - \theta)/(\theta_0 - \theta_a); & \theta_a < \theta < \theta_0; \\ \varphi_{\text{эф}} &\equiv \varphi; & \theta_0 < \theta < \theta_r.\end{aligned}\quad (11)$$

Температура θ_0 определяется из условия, геометрический смысл которого ясен из рис. 3:

$$-\varphi'(\theta_0) = \varphi(\theta_a)/(\theta_0 - \theta_a). \quad (12)$$

Принятый способ эффе́ктивизации источника автоматически исключает влияние догорания на коррекцию источника и пригоден лишь для описания явления распространения при температуре перед фронтом, не слишком близкой к $\theta_r = 0$. С этим связано ограничение квазистационарного подхода — при значениях $\theta_a(t)$, больших некоторого критического θ_a^* (см. рис. 3), уравнение (12) теряет решение (при $n = 2$, $\theta_a^* = -1,7$). Для описания процесса завершения реакции, протекающего в режиме квазиadiaбатического догорания, можно снова пренебречь (вследствие малых градиентов) теплопроводностью и рассматривать обыкновенное уравнение

$$\partial\theta/\partial t = \varphi(\theta), \quad (13)$$

определяющее рост температуры в каждой точке пространства. Начальным условием для (13) является распределение температур при $\theta_a = \theta_a^*$.

Нетрудно видеть, что координата x_* , отвечающая полусумме температур $(\theta_r + \theta_a)/2 = \theta_a/2$, при увеличении θ_a получает возвратное движение, формально соответствующее отрицательной скорости волны в процессе догорания. Действительно, темп изменения относительной температуры $\vartheta = \theta/\theta_a$ в режиме догорания определяется уравнением

$$\partial\vartheta/\partial t = (1/\theta_a)[\varphi(\theta) - \vartheta\varphi(\theta_a)]. \quad (14)$$

Скорость точки x_* , отвечающая фиксированному значению ϑ , меняет знак вместе с правой частью (14):

$$(dx_*/dt)_{\vartheta} = -(\partial\vartheta/\partial t)_*/(\partial\vartheta/\partial x)_t.$$

Для бимолекулярной реакции нулевая скорость достигается при

$$\theta_a = -1,4 \quad (\vartheta = 1/2).$$

Результаты численных расчетов, сопоставляющие квазистационарный и нестационарный подходы описания процесса в случае реакции второго порядка, представлены на рис. 4 ($n = 2$, $\theta_n = -10$, $\beta = 0$, $x_0 = 3$). Обозначения и смысл характеристик те же, что и на рис. 2. Скорость $\tilde{u}$, вычисленная как наименьшее собственное значение краевой задачи (8), (9) с эффе́ктивным источником (11) на этапе распространения, близка к скорости движения u точки $x_*(\theta_a/2)$, найденной из решения нестационарной задачи. Изме-

нение знака скорости распространения волны в процессе догорания соответствует значению $\theta_a = -1,4$, вычисленному ранее.

Самостоятельного анализа заслуживает обнаруженная при численных расчетах широкая область применимости теории [2]. Последняя, как известно, утверждает равенство скорости пламени наименьшему значению стационарной задачи, определяемому по наклону функции тепловыделения в окрестности начальной температуры

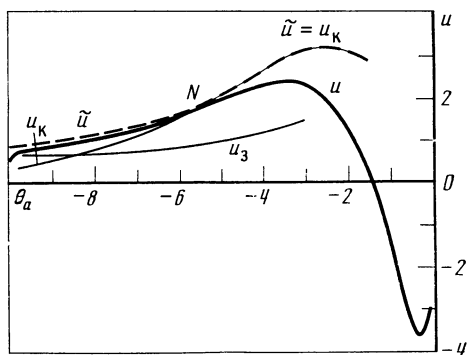


Рис. 4

$$u = 2 \sqrt{(d\varphi/d\theta)_{\theta=\theta_a}}. \quad (15)$$

Авторы работы [2] рассматривали случай выпуклой функции тепловыделения $[\varphi'(\theta_a) \geq \varphi'(\theta)]$, например $\varphi = k\theta(\theta - \theta_a)$, и доказали, что (15) справедливо именно для этого случая.

В противоположном случае вогнутого на начальном участке источника при $\varphi_{\max} \gg (\theta_{\max} - \theta_a) \varphi'(\theta_a)$ известно, что величина скорости определяется областью максимума $\varphi(\theta)$, а тепловыделением при низких температурах можно пренебречь (теория [3]). Оставался невыясненным вопрос о том, является ли условие выпуклости $n e o b x o d i m y m$ для выполнения соотношения (15). Как именно происходит переход от формулы (15) [2] к приближенному решению [3]?

Численные расчеты, представленные на рис. 2 и 4, показывают, что область применимости теории [2] шире, чем это можно предположить. Пример, приведенный ниже, аналитически демонстрирует применимость ее и в случае частично вогнутого источника.

Рассмотрим стационарную задачу о распространении пламени

$$u p = p (dp/d\tau) + \varphi(\tau), \quad 0 < \tau < 1; \\ p(0) = p(1) = 0; \quad (16)$$

$$\tau = 1 - \theta\theta_a^{-1}; \quad p = d\tau/dx$$

с источником тепловыделения $\varphi(\tau)$ в виде (рис. 5)

$$\varphi(\tau) = \begin{cases} \alpha\tau, & \tau < \tau_*; \\ \alpha N\tau_*, & \tau_* < \tau < 1. \end{cases} \quad (17)$$

Определим величину скорости горения u , т. е. нижнюю границу спектра собственных значений задачи (16), как функцию параметров источника N, τ_* .

Интегрируя (16) на участке $\tau_* < \tau < 1$, найдем положение интегральной кривой $p(\tau)$ в месте скачка функции тепловыделения:

$$p_* = p(\tau_*); \quad p_* u / \varphi_0 + \ln(1 - p_* u / \varphi_0) = (u^2 / \varphi_0) (\tau_* - 1); \\ \varphi_0 = \alpha N \tau_*. \quad (18)$$

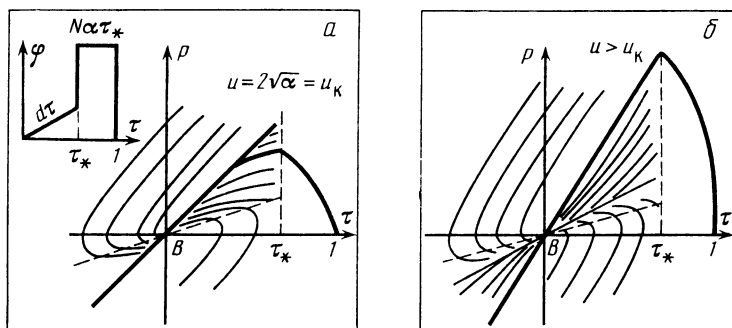


Рис. 5

Характер поведения интегральных кривых на участке линейного изменения $\varphi(\tau)$ показан на рис. 5. Траектории $p(\tau)$, входящие в особую точку B , как следует из выражения для производной

$$p'_\tau = u(1 \pm \sqrt{1 - 4\alpha/u^2})/2,$$

появляются начиная с $u = u_* = 2\sqrt{\alpha}$. При $u = u_K$ все интегральные кривые касаются прямой $p = \sqrt{\alpha}\tau$, являющейся одним из решений (16) в интервале $0 < \tau < \tau_*$; при $u > u_K$ общей [за исключением траектории $p_+ = (u/2)(1 + \sqrt{1 - 4\alpha/u^2})\tau$] касательной траекторией является интегральная кривая $p_- = (u/2)(1 - \sqrt{1 - 4\alpha/u^2})\tau$.

Из рис. 5, а ясно, что при $p_* = p(\tau_*, N, u_K) < \sqrt{\alpha}\tau_*$ минимальным собственным значением задачи (16), т. е. искомой скоростью пламени, является u_K . В случае обратного соотношения $p_* > \sqrt{\alpha}\tau_*$ минимальное u определяется равенством (рис. 5, б) $p_* = p_+$.

Подставляя в (18) $p_* = \sqrt{\alpha}\tau_*$, $u = 2\sqrt{\alpha}$, найдем предельную величину скачка N_* , при котором еще имеет место режим [2]:

$$(N_*/2) \ln(1 - 2/N_*) = (1 - 2/\tau_*). \quad (19)$$

Решение (19) показано на рис. 6. Видно, что режим [2] сохраняется при сколь угодно большой величине скачка (интеграл $\int \varphi d\tau$, однако, остается ограниченным), если последний близок к температуре горения.

Действительно, при $\tau_* \rightarrow 1$ из (19) имеем

$$N_* \approx 1/2(1 - \tau_*); \quad u^2 = u_K^2 = 8\varphi_0(1 - \tau_*) = 2u_3^2.$$

При $N > N_*$ скорость пламени определяется уравнением, получающимся из (19) при подстановке $p_* = p_+(\tau_*)$,

$$up_+/\alpha N\tau_* + \ln(1 - up_+/\alpha N\tau_*) = u^2(\tau_* - 1)/\alpha N\tau_*.$$

Вычисление производной в точке $N = N_*$ дает $(du/dN)_{N_*+\varepsilon} = (du/dN)_{N_*-\varepsilon} = 0$, т. е. переход в режим [2] осуществляется достаточно гладко (сохраняется непрерывность производной).

Вычислим предел отношения $u^2/\alpha N = y$ при возрастании N :

$$N \rightarrow \infty; \quad u \rightarrow \infty; \quad p_+ \rightarrow u\tau_*; \quad \ln(1 - y) + y\tau_*^{-1} = 0. \quad (20)$$

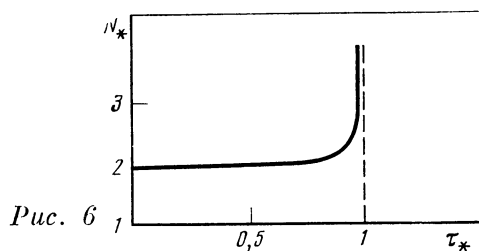


Рис. 6

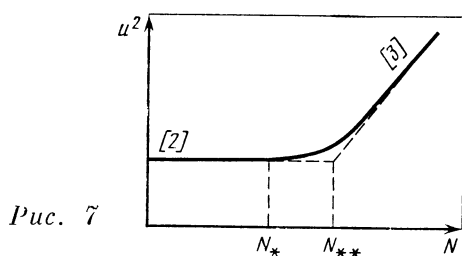


Рис. 7

Уравнение (20) всегда имеет решения $u(\tau_*)$, определяющие асимптотику $u(N)$ при больших значениях аргумента:

$$u \approx \sqrt{\alpha N y(\tau_*)}, \quad 0 < y(\tau_*) < 1.$$

При больших значениях u интегральная кривая $p(\tau)$ на участке $0 < \tau < \tau_*$ принимает наклон $dp/d\tau = u$, т. е. значение p_* , а вместе с ним и u определяются приближением [3], исключаящим медленную реакцию при низких температурах.

Характер зависимости $u^2(N)$ для фиксированного τ_* представлен на рис. 7. При $N < N_*$ имеет место режим [2] ($u \equiv u_K$), плавно сменяющийся режимом [3]. Условной границей режимов можно полагать $N_{**} = 4/y(\tau_*)$. Способ оценки N_{**} поясняет рис. 7.

В случае значений τ_* , близких к единице, имеем $N_{**} = 2\tau_*(1 - \tau_*)^{-1} = 4N_*$; $u(N_{**}) \approx 1,25 u_3(N_{**})$. Выражение для u_3 принимает известный вид, справедливый при узкой зоне реакции,

$$\tau_* \rightarrow 1; \quad u_3^2 = 2\varphi_0(1 - \tau_*).$$

Результат рассмотрения можно суммировать заключением о том, что скорости распространения пламени близки к большему из значений u_K и u_3 . Это обстоятельство достаточно четко прослеживается и на рис. 2 и 4, иллюстрирующих численные расчеты.

Авторы благодарят К. В. Прибыткову и Л. А. Жукову за помощь в численных расчетах.

Поступила в редакцию
15 декабря 1978 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б. Распространение пламени по смеси, реагирующей при начальной температуре. Черноголовка: Ин-т хим. физики АН СССР, 1978 (Препринт).
2. Колмогоров А. Н., Петровский И. Г., Пискунов Н. С. — Бюл. МГУ. Сер. А, 1937, с. 1.
3. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А. — Журн. физ. химии, 1938, т. 12 с. 100; наст. кн., ст. 19.
4. Алдушин А. П., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. — Докл. АН СССР, 1972, т. 204, с. 1139.

КОММЕНТАРИЙ

Краткой работой ЯБ¹ и комментируемой статьей ЯБ с А. П. Алдушиным и С. И. Худяевым отмечен важный завершающий этап в теории нормальной скорости распространения плоского ламинарного пламени как фундаментального понятия теории горения.

¹ Zeldovich Ya. B. — Arch. Combust., 1980, N 1, p. 1—13.

После стартовой работы с Д. А. Франк-Каменецким 1938 года (см. статью 19 в настоящем томе), в которой была выведена формула для скорости пламени, в 1948 г. ЯБ выполнил основополагающее математическое исследование задачи ² и строго доказал, что если пренебречь скоростью химической реакции при начальной температуре горючей смеси, принять подобие распределений температуры и концентрации реагентов и ограничиться простой необратимой химической реакцией, то существует единственное решение задачи о ламинарном пламени, распространяющемся с постоянной скоростью. Сама скорость определяется как собственное значение краевой задачи. Я. И. Канель обобщил ³ доказательство существования и единственности на химическую реакцию более сложного вида.

Если химическая реакция протекает с заметной скоростью при начальной температуре газа, то понятие нормальной скорости пламени как фундаментальной константы горючей смеси теряет смысл, постоянную скорость можно понимать лишь в смысле промежуточной асимптотики на временах, когда уже перестали влиять условия поджигания и можно еще не учитывать изменения свойств исходной горючей смеси. Этот вопрос был предметом обсуждения в совместной работе ЯБ и Г. И. Баренблатта ⁴. Если горение происходит в потоке в условиях камеры сгорания, через торец которой подается реагирующая газовая смесь с высокой скоростью реакции, то горение может происходить в индукционном режиме (режим самовоспламенения), когда молекулярные процессы тепло- и массопереноса отступают на второй план; этот режим горения был рассмотрен ЯБ совместно с Р. М. Зайделем ⁵.

В неограниченном пространстве, заполненном горючим газом, конечная скорость реакции приводит к тому, что решение, отвечающее распространению с постоянной скоростью, не существует! В действительности при этом пламя существует, но распространяется с переменной скоростью, ускоряясь при перемещении в более нагретые тепло реакции области газа. Идея такого режима и способ расчета скорости даны в комментируемой работе. Есть и решение иного типа: если начальное состояние реагирующего газа неоднородно — имеются пространственные распределения температуры и концентраций, — то волны химического превращения могут возникнуть вследствие неодновременного протекания реакции в разных точках пространства; по классификации ЯБ (см. сноску 1), это режим спонтанного распространения. Его скорость, определяемая начальными условиями неоднородного состояния горючего газа, не имеет никаких ограничений; сверху в зависимости от соотношения между ней, нормальной скоростью пламени, скоростью звука и скоростью детонации реализуется тот или иной режим горения.

Другая ветвь исследований волновых режимов распространения химической реакции порождена работой А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского, Н. С. Пискунова (КПП) ⁶ и независимо от нее выполненной работой Р. А. Финера ⁷, в которых рассмотрено волновое распространение изотермической реакции. Поскольку скорость реакции обращается в нуль только в исходном состоянии вещества и имеет здесь максимальный темп нарастания, то оказывается, что имеется целый спектр скоростей стационарных волновых режимов распространения реакции, но устойчивой является лишь его нижняя граница, определяемая производной скорости реакции в исходном состоянии.

ЯБ рассмотрел взаимосвязь двух режимов волнового распространения — типа теплового пламени с зависимостью скорости от интеграла функции тепловыделения и типа

² Зельдович Я. Б. — Журн. физ. химии, 1948, т. 22, с. 27—48.

³ Канель Я. И. — Докл. АН СССР, 1963, т. 149, с. 367—369.

⁴ Баренблатт Г. И., Зельдович Я. Б. — Успехи мат. наук, 1971, т. 26, с. 115—129; Annu. Rev. Fluid Mech., 1972, vol. 4, p. 285—312.

⁵ Зельдович Я. Б., Зайдел Р. М. — Журн. прикл. механики и техн. физики, 1963, № 4, с. 59—65.

⁶ Колмогоров А. Н., Петровский И. Г., Пискунов Н. С. — Бюл. МГУ. Сер. А, 1937, вып. 1, 16 с.

⁷ Fisher R. A. — Ann. Enginics, 1937, vol. 7, p. 355—364.

автокаталитической реакции с определяющей ролью локальной характеристики скорости реакции — ее производной в исходной горючей смеси. Наиболее рельефно эта взаимосвязь проявляется при распространении пламени по горючей смеси, реагирующей при начальной температуре. Были сняты ограничения на вид функции скорости реакции автокаталитического типа, принятые в прежних исследованиях, и показано, что промежуточно асимптотические волновые режимы типа рассмотренных КПП осуществляются для более широкого класса реакций. Необходимо сопоставлять скорость распространения фронта, подсчитанную по КПП, со скоростью тепловой теории пламени Зельдовича—Франк-Каменецкого и выбирать из них максимальную. Это общее теоретическое соображение подкреплено численными расчетами системы уравнений теории горения. Реализуемость теоретических моделей стационарности волновых режимов распространения пламени можно проверять, решая задачу Коши о выходе химической реакции на режим распространения при инициировании ее локальным источником; этот прием особенно полезен, когда возможны несколько режимов стационарного распространения. Используемый в работе КПП, он с успехом применялся и ЯБ в совместной работе с Г. И. Баренблаттом⁸, а также в работах Я. И. Канеля⁹ и А. Г. Мержанова, В. В. Барзыкина, В. В. Гонтковской¹⁰.

⁸ Zeldovich Ya. B., Barenblatt G. I.— Combust. and Flame, 1959, vol. 3, p. 61—74.

⁹ Канель Я. И.— Мат. сб., 1964, т. 65, с. 398—409.

¹⁰ Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Гонтковская В. В.— Докл. АН СССР, 1963, т. 148, с. 380—383.

III

ГОРЕНИЕ ПОРОХА. ОКИСЛЕНИЕ АЗОТА

24

К ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ ПОРОХОВ И ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ *

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Весьма интересные экспериментальные работы, проведенные в последние годы Беляевым в лаборатории взрывчатых веществ в Институте химической физики Академии наук СССР, дают отправные точки для теоретического исследования ряда важных вопросов, как то:

- 1) о пространственном распределении температуры и состоянии вещества в зоне горения,
- 2) о скорости горения в зависимости ее от условий,
- 3) об условиях перехода горения в детонацию,
- 4) о воспламенении взрывчатого вещества или пороха и об условиях, необходимых для его горения.

Как известно, Беляев [1] привел убедительные доводы в доказательство того, что при горении летучих вторичных взрывчатых веществ взрывчатое вещество сперва нагревается до температуры кипения, затем испаряется, и пары взрывчатого вещества вступают в химическую реакцию после дополнительного прогрева. Визуальным наблюдением и фотографированием Беляев показал наличие темной зоны между поверхностью жидкости и собственно пламенем (местом, где происходит свечение, указывающее на интенсивную реакцию). Таким образом, теории, согласно которым реакция горения происходит в конденсированной фазе или на поверхности раздела жидкости и газа под действием прямого удара богатых энергией молекул продуктов реакции, были опровергнуты. В значительной мере вопрос о горении конденсированных взрывчатых веществ ¹ был сведен к теории распространения пламени в газах, которая была развита Франк-Каменецким и автором [2] одновременно с первыми работами Беляева по горению. Поскольку горение в газовой фазе испаренного вещества определяет наблюдаемую скорость горения, вопрос о скорости стационарного горения не содержал ничего нового по сравнению с вопросом о скорости горения газа. Специфические особенности задачи проявились при анализе нестационарных явлений и условий, необходимых для осуществления стационарного горения конденсированного вещества, т. е. при исследовании пределов существования стационарного режима. С одной стороны, можно было ожидать химической реакции в конденсированной фазе уже при температуре, приближающейся к температуре кипения; скорость такой реакции может быть значительной благодаря боль-

* Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1942, т. 12, вып. 11/12, с. 498—524.

¹ Мы применяем дальше сокращение ВВ вместо «взрывчатое вещество».

шой плотности конденсированной фазы; скорость реакции растет также с повышением температуры кипения, например, при повышении давления. Автором было найдено выражение для границы, выше которой реакции в конденсированной фазе делает стационарное горение невозможным. Физический смысл границы, однако, стал вполне ясен лишь позже, после того как Беляев [3] показал, что кипение жидкого ВВ чрезвычайно облегчает возникновение детонации. Стало ясным, что химическая реакция в жидкости приведет к вскипанию и вспениванию ее, а следовательно, к детонации, и найденное выражение границы возможности стационарного горения представляет условие перехода горения в детонацию.

Другой исследованный нами аспект связан с замечанием, что весьма велико количество тепла, запасенное в зоне прогрева конденсированной фазы от начальной температуры до температуры, при которой совершается переход в газообразную фазу (т. е. температуры кипения). Изменения этого запаса тепла, которые (изменения) отсутствуют только в строго стационарном режиме, оказывают сильнейшее влияние на энергетический баланс горения. Физические следствия идут по двум линиям:

1) воспламенение ВВ и осуществление стационарного горения требует создания указанного запаса тепла; таким образом устанавливаются принципы теории воспламенения,

2) оказывается, что стационарный режим горения в известных условиях становится неустойчивым, запас тепла в узкой зоне прогрева либо быстро пожирается ускорившимся (за счет этого тепла) пламенем, либо рассеивается в толще конденсированной фазы при одновременном замедлении пламени; конечным результатом отклонения от стационарного режима в обоих случаях является потухание ВВ. Формулируется дополнительное условие, необходимое для стационарного, устойчивого горения конденсированного вещества. Таким образом, дана теория предела, за которым следует потухание горения.

Экспериментальные исследования Беляева относились к жидким вторичным взрывчатым веществам — метилнитрату, нитроглицерину, нитроглицерину — и вторичным взрывчатым веществам, твердым при комнатной температуре, но плавящимся при их поджигании — тротилу, пикриновой кислоте и др.

Мы полагаем — в настоящее время это является лишь гипотезой, — что теоретические наши исследования относятся также и к горению порохов и прежде всего бездымного пороха. Классическая внутренняя баллистика не касается вопроса об интимном механизме и стадиях протекания химических реакций, составляющих существо горения пороха. Однако целый ряд аргументов Беляева и нашей — Франк-Каменецкого и автора — работы остается приложимым. Предлагаемая в настоящее время гипотетичная схема горения пороха отличается лишь тем, что вместо обратимого испарения следует говорить о первичной (необратимой) реакции превращения пороха в газ, однако еще не в окончательные продукты горения, за которой уже в газовой фазе следует реакция «собственно горения», сопровождающаяся выделением основной части тепла реакции.

Читатель, интересующийся новыми физическими представлениями, относящимися к горению пороха, теории воспламенения и предела горения, без ущерба пропустит часть § 3, посвященную более формальным вопросам, и § 4, в котором вопрос о переходе горения в детонацию не мог быть доведен до сопоставления с опытом за отсутствием ряда необходимых сведений и данных о роли других факторов.

§ 2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ СТАЦИОНАРНОГО ГОРЕНИЯ. СХЕМА ГОРЕНИЯ ПОРОХА

Напомним и соберем здесь основные положения теории стационарного горения, в том числе и те, которые рассеяны в цитированной выше литературе.

Задано и вполне точно определено начальное состояние пороха или ВВ. В определенных предположениях, например о достижении полного химического равновесия или о том, что реакция идет до определенных химических продуктов (окись азота), можно определить также состояние — состав и температуру — продуктов горения; выбор исходных предположений контролируется опытом — по крайней мере в настоящее время, при отсутствии достаточных сведений о кинетике химических реакций при высокой температуре.

Температура продуктов горения T_r , как правило, высока — 1200—2000° С, и продукты горения представляют собой смесь газов. В зоне горения осуществляется весь интервал температур от T_0 до T_r , можно показать, что в условиях медленного по сравнению со скоростью звука процесса недетонационного горения разрыв температуры существовать не может; осуществляются все промежуточные температуры. Одновременно с изменением температуры от T_0 до T_r происходит и изменение агрегатного состояния.

Для случая вторичных ВВ, способных перегоняться, как указывает Беляев, изменение агрегатного состояния происходит при температуре кипения, отвечающей внешнему давлению. Действительно, скорость испарения со свободной поверхности перегретой жидкости чрезвычайно велика², и перегрев ее практически невозможен. Разбавление паров продуктами реакции, диффундирующими из зоны горения, даже несколько снижает температуру поверхности жидкости сравнительно с температурой кипения.

Сложнее и менее исследован с физико-химической точки зрения процесс горения пороха. Существенное влияние давления на скорость горения с несомненностью указывает на роль газовой фазы.

Некоторые исследователи [4, 5] полагают, что удар молекул газообразных продуктов реакции, обладающих достаточной энергией, вызывает распад расположенных в поверхностном слое молекул веществ, из которых состоит порох. Такая концепция приводит к пропорциональности скорости горения давлению и зависимости ее от температуры продуктов горения.

Теории действия прямого удара газовых молекул можно назвать также теориями температурного скачка: они имеют смысл только в том случае, если граничат между собой холодный порох и горячие продукты реакции; если температура пороха и газа у поверхности раздела одинакова, то гораз-

² Зависимость скорости испарения от перегрева легко найдем, применяя принцип детального равновесия. Коэффициент аккомодации, т. е. вероятность прилипания молекул пара, падающих на поверхность жидкости, примем равным 1. Число испаряющихся в единицу времени молекул равно числу молекул, падающих в единицу времени на поверхность при равновесном давлении, которое, в свою очередь, равно произведению $1/2$ числа молекул в единице объема пара n и средней скорости молекул в направлении, нормальном поверхности c_x .

Если перегрев поверхности таков, что равновесная упругость пара в отношении $1 + \beta$ больше внешнего давления, скорость испарения, выраженная как линейная скорость оттока пара от поверхности, составит $\beta c_x / 2$. Скорости горения в 1 мм/с жидкого ВВ отвечает при атмосферном давлении скорость оттока паров порядка 50 см/с, чему отвечает β от 0,001 до 0,002 и перегрев на 0,02—0,04. При коэффициенте аккомодации $\alpha \neq 1$ и при прочих равных условиях перегрев растет пропорционально $1/\alpha$. Наконец, перегрев пропорционален скорости горения.

до вероятнее активация в результате теплового движения в твердом теле, а не активация ударом газовой молекулы.

При наличии температурного скачка между газом и твердым порошком должен возникнуть поток тепла огромной интенсивности, в сотни раз превосходящей выделение тепла горения. Очевидно, что такой поток тепла не может существовать при горении.

Мы вынуждены отказаться от наивных молекулярных представлений о прямом ударе и искать другой механизм горения пороха. Бездымный порох, основу которого составляют многоатомные нитроэферы клетчатки, в обычных условиях или в вакууме может быть перегнан. При нагревании он разлагается с выделением ряда продуктов, в том числе и тех веществ, которые содержатся в продуктах горения пороха (углекислота, окись углерода, пары воды, отчасти окись азота). Нельзя ли предположить, что ускоренное за счет повышения температуры разложение такого рода и представляет собой процесс горения, т. е. что горение и превращение в газ представляют собой одну неразделимую стадию, или еще в другой формулировке — что в газовой фазе химические реакции не идут, химическое превращение идет лишь в твердой фазе и при переходе твердой фазы в газ?

Температура продуктов горения предопределена значением теплоты реакции. Если из поверхности твердого пороха выделяются сразу окончательные продукты реакции, в газовой фазе не имеют место более химические реакции и выделение тепла. Следовательно, выделяющиеся из пороха продукты реакции, имеющие окончательный состав, должны иметь также и конечную температуру T_r : эту же температуру должен иметь в сделанных предположениях сам порох (твердая фаза) на границе, где происходит выделение газа.

Именно это представляется совершенно невероятным, если иметь в виду весьма высокую температуру горения пороха. Отличие условий при горении от обычного термического разложения заключается в быстроте процесса: при скорости горения 1 мм/с эффективная ширина зоны прогрева меньше 0,2 мм, время прогрева меньше 0,2 с (эти величины мало зависят от температуры поверхности, о которой речь идет ниже).

При таком быстром нагреве, энергичном подводе тепла рост температуры пороха ограничивается только эндотермическими реакциями, которые сопровождаются переходом его в газовую фазу³. Скорость этих реакций при низкой температуре меньше скорости обычного разложения, но с ростом температуры скорость эндотермических реакций растет быстрее⁴ и при какой-то температуре T_p достигает величины, равной скорости горения. Эта температура и будет достигнута на поверхности раздела пороха и газа.

Химическая энергия конечных продуктов горения меньше химической энергии пороха; именно в высвобождении химической энергии и превращении ее в тепловую и состоит сущность горения. Химическая энергия газообразных продуктов, получающихся при эндотермическом разложении пороха, очевидно, больше химической энергии пороха. Продукты такого раз-

³ Реакция может и не быть эндотермичной для того, чтобы температура твердого пороха не достигала температуры горения; нужно лишь, чтобы при реакции газообразования не выделялось все тепло горения, т. е. чтобы реакция была менее экзотермичной, чем реакция горения. Этим обуславливается возможность горения, т. е. последующей реакции газов с выделением тепла. Сделанная здесь отссылка относится ко всем случаям, когда ниже мы говорим кратко об эндотермичной реакции.

⁴ В этой связи следует отметить огромную величину предэкспоненциального множителя в выражении вероятности испарения в случае многих атомных молекул (см. Лэнгмюр [6]).

ложения реагируют дальше, т. е. горят уже в газовой фазе с выделением основных количеств тепла.

Таким образом, по нашему мнению, аналогом испарения низкомолекулярных ВВ при горении пороха является эндотермическое разложение с образованием богатых энергией промежуточных продуктов. Отметим черты различия: испарение происходит без разрыва химических связей: можно ожидать, что температура разложения пороха T_p окажется выше температуры кипения T_k таких веществ, как метилнитрат (63°C), нитроглицерин (250°C), тротил (300°C). Испарение является обратимым процессом, и T_k может быть найдено измерением упругости пара; T_k зависит от давления, при котором происходит горение, но от скорости горения непосредственно практически не зависит (см. подстрочное примечание 2). Напротив, температура разложения T_p определена кинетически из условия, чтобы скорость разложения равнялась скорости горения, иначе фронт пламени приблизится к поверхности, усилится поток тепла, температура поверхности T_p повысится до тех пор, пока не будет отвечать высказанному условию. Можно ожидать, что единственным фактором, определяющим T_p , является именно скорость горения; другие — как, например, давление, начальная температура, T_0 , влияют на T_p лишь постольку, поскольку они изменяют скорость горения. Однако и зависимость T_p от скорости горения должна быть в действительности слабой. Скорость разложения экспоненциально зависит от температуры; теплота активации, включающая для эндотермической реакции теплоту реакции, велика; в этих условиях достаточно будет небольшого изменения T_p , чтобы значительно изменить скорость разложения, т. е. чтобы скомпенсировать значительное изменение скорости горения. Изменением T_p мы пренебрегаем. Поэтому в дальнейшем там, где не оговорено особо, мы будем трактовать горение ВВ и пороха вместе, обозначая T_k температуру на поверхности раздела конденсированной фазы и газа (температуру кипения или соответственно температуру разложения) и L — тепловой эффект перехода из конденсированной фазы в газовую (скрытая теплота испарения или соответственно теплота разложения).

§ 3. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СТАЦИОНАРНОГО РЕЖИМА И СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ

Введем систему координат, в которой пламя покоится. Для определенности совместим координатную плоскость YOZ с поверхностью раздела конденсированной фазы (сокращенно кфазы) и газа, причем кфазы находится слева при $x < 0$. В системе, в которой пламя покоится, должно двигаться вещество. Скорость движения вещества u имеет положительный знак. Скорость движения кфазы вдали от пламени при $x < 0$ совпадает, очевидно, со скоростью горения u .

При увеличении x , сопровождающемся нагреванием, превращением в газ и химической реакцией вещества, скорость движения изменяется.

Начнем с установления законов сохранения. Для этой цели вдали от пламени поместим контрольную поверхность O ; величины, относящиеся к этой поверхности, будем отмечать индексом «0», так как они отвечают начальному состоянию вещества. Там, где мы поместили поверхность O на достаточном расстоянии от пламени, равны нулю также все градиенты.

Где бы мы ни выбрали теперь вторую контрольную поверхность Π (относящиеся к ней величины пишем без индекса), можно составить выражения

законов сохранения: при этом в рассматриваемом стационарном режиме состояние вещества между контрольными поверхностями постоянно, не меняются количество вещества, запас энергии и другие величины между поверхностями. Законы сохранения сведутся поэтому к равенству потоков на контрольных поверхностях.

Сохранение массы дает

$$\rho_0 u_0 = \rho u, \quad (3.1)$$

где ρ — плотность; u — скорость.

Закон сохранения можно приложить также к каждому отдельному сорту атомов. Пусть мы имеем g сортов молекул (первый индекс), состоящих из f сортов атомов (второй индекс), состав молекул характеризуем стехиометрическими числами v_{il} (число атомов сорта l в молекуле сорта i). Сохранение атомов данного сорта l запишется так:

$$u_0 \sum c_{i0} v_{il} = u \sum c_i v_{il} + \sum \delta_i v_{il}, \quad (3.2)$$

где c_i — концентрация молекул сорта i ; c_{i0} — то же на плоскости O ; δ_i — диффузионный поток молекул сорта i ; $\sum$ — знак суммирования по индексу i от $i = 1$ до $i = l$.

Наконец, закон сохранения энергии записывается для процесса, идущего при постоянном давлении, в виде

$$\rho_0 u_0 H_0 = \rho u H - \eta (dT/dx) + \sum \delta_i h_i^0, \quad (3.3)$$

где H — удельная энтальпия (теплосодержание, $H = E + pv$); η — теплопроводность, так что $-\eta (dT/dx)$ есть поток тепла, переносимый молекулярной теплопроводностью; h_i^0 — значения химической энергии различных молекул, т. е. энтальпии их h_i при абсолютном нуле⁵. Величины h_i^0 и h_i удовлетворяют следующим уравнениям:

$$h_i = h_i^0 + q_i = h_i^0 + \int_0^T c_p dT, \quad (3.4)$$

$$\rho H = \sum c_i h_i = \sum c_i h_i^0 + \sum c_i q_i = \sum c_i h_i^0 + \rho Q = \sum c_i h_i^0 + \rho \int c_p dT. \quad (3.5)$$

Мы ввели здесь, наряду с энтальпией H , h_i , тепловую энергию Q , q_i , значение которой ясно из формул. В выражении потока энергии, переносимого диффузией, стоит h_i^0 , а не h_i потому, что перенос физического тепла уже учтен в теплопроводности.

Выписанные выражения являются наиболее общими в частности, они имеют место и при наличии химической реакции, поскольку при реакции идет только превращение одних видов энергии в другие, одних сортов молекул в другие, без изменения количества энергии, числа атомов.

Выберем вторую контрольную поверхность так (положение I, индекс 1), чтобы между O и 1 можно было пренебречь химической реакцией. В этом случае сохраняются также потоки отдельных сортов молекул, поскольку

⁵ За ноль теплосодержания для всех g различных сортов молекул следует принять теплосодержание f определенных сортов молекул, содержащих все f сортов атомов в различных пропорциях.

в рассматриваемом промежутке не происходит превращение одних сортов молекул в другие. Наряду с выписанными выше уравнениями имеют место также следующие g уравнений:

$$u_0 c_{i0} = u_1 c_{i1} + \delta_{i1}. \quad (3.6)$$

В частности, во всей зоне, в которой химическая реакция не идет, конечные продукты реакции (вещества, для которых $c_{i0} = 0$) могут присутствовать, но поток их равен нулю в выбранной системе координат, в которой пламя покоится.

Сохраняется тепловая энергия, поскольку не имеет места превращение химической энергии в тепловую.

Пользуясь введенными выше обозначениями, напомним сохранение тепловой энергии в следующем виде:

$$\sum u_0 c_{i0} q_{i0} = \sum u_1 c_{i1} q_{i1} + \sum \delta_{i1} q_{i1} - \eta (dT_1/dx). \quad (3.7)$$

Используя предыдущие уравнения (3.6), мы представим закон сохранения тепла в следующем виде:

$$\sum u_0 c_{i0} (q_{i1} - q_{i0}) = \eta (dT/dx). \quad (3.8)$$

Вводя удельную теплоту исходной смеси

$$Q(T) = c_{i0} q_i(T)/\rho; \quad dQ(T)/dT = c_p, \quad (3.9)$$

где c_p есть теплоемкость исходного вещества, получим уравнение

$$\rho_0 u_0 [Q(T_1) - Q(T_0)] = \rho u [Q(T_1) - Q(T_0)] = \eta dT_1/dx. \quad (3.10)$$

Интегрированием этого уравнения мы легко найдем распределение температуры в зоне подогрева, где реакция еще не началась,

$$x = (\rho u)^{-1} \int \eta [Q(T) - Q(T_0)]^{-1} dT + \text{const}. \quad (3.11)$$

Значение постоянной определим из условия

$$T = T_K; \quad x = 0; \quad x_1 = (\rho u)^{-1} \int_{T_K}^{T_1} \eta [Q(T) - Q(T_0)]^{-1} dT. \quad (3.12)$$

Таков первый конкретный вывод, относящийся к распределению температуры.

В конденсированной фазе можно положить с удовлетворительной точностью

$$\eta = \text{const}; \quad \rho = \text{const}; \quad u = \text{const}; \quad c_p = \text{const}; \quad Q = c_p T. \quad (3.13)$$

В этом случае найдем (индекс 1 показывает, что расчет относится к зоне подогрева, где реакция еще не началась)

$$\begin{aligned} x_1 &= (\eta/c_p \rho u) \ln [(T_1 - T_0)/(T_K - T_0)]; \\ T_1 &= T_0 + (T_K - T_0) \exp(c_p \rho u x_1/\eta). \end{aligned} \quad (3.14)$$

Найдем распределение температуры в газе в тех прилегающих к $x = 0$ слоях, в которых еще не началась химическая реакция. Теплота испарения или теплота эндотермической реакции газообразования L равна скачку тепловой энергии исходного вещества. Таким образом, при $x = 0$ на границе

фаз терпит скачок величина теплового потока. Применяя один штрих для кфазы и два штриха для газа, составим уравнение

$$x = 0; \quad T'_k = T' = T''; \quad \eta'' dT''/dx = \eta' dT'/dx + \rho u L. \quad (3.15)$$

Уравнение (3.10) остается в силе.

Принимая в газовой фазе постоянными η'' и c_p'' (взяв средние значения этих величин, произведение ρu строго постоянно везде), найдем закон распределения температуры в газе в зоне, где реакция пренебрежимо мала.

Проделав расчет, найдем решение, удовлетворяющее (3.10) и условию на границе (3.15) в следующем виде:

$$T = T_0'' + (T_k - T_0'') \exp(c_p'' \rho u x / \eta''), \quad x > 0, \quad (3.16)$$

где

$$T_0'' = T_k - [c_p'(T_k - T_0) + L]/c_p''. \quad (3.16a)$$

T_0'' можно определить как температуру, при которой пары ВВ имели бы энтальпию, равную энтальпии жидкого ВВ при T_0 , если бы при охлаждении паров они не конденсировались и теплоемкость их c_p'' оставалась бы постоянной. Числитель дроби в выражении (3.16a) представляет полную затрату тепла, необходимую на нагревание от T_0 до T_k и испарение единицы массы ВВ.

С помощью (3.10) дадим приблизительную оценку ширины зоны l в газе от поверхности кфазы $x = 0$ до места завершения реакции. Для грубой оценки экстраполируем закон (3.10) до $T = T_r$ и найдем соответствующее значение x . Мы получим

$$l = (\eta''/c_p'' \rho u) \ln [(T_r - T_0'')/(T_k - T_0'')] \simeq \\ \simeq (\eta''/c_p'' \rho u) \ln \{(W + L)/[L + c_p'(T_k - T_0)]\}, \quad (3.17)$$

где W — теплота горения.

Как мы увидим ниже, химическая реакция практически целиком проходит при температуре, близкой к температуре горения.

Отсюда следует: 1) что оценка наша величины l численно достаточно близка и 2) что величина l представляет в действительности ширину темного пространства между поверхностью кфазы и тонкой зоной интенсивной химической реакции.

Выражение диффузионного потока, которое нам необходимо для исследования распределения концентраций, имеет сложный вид, так как мы имеем дело с многокомпонентной системой при наличии градиента температуры. Диффузионный поток данного компонента зависит в общем случае не только от градиента концентрации этого компонента, но и от градиентов концентрации других компонентов (увлечение одних компонентов другими)⁶ и от градиента температуры (термодиффузия).

Наиболее простой случай представляет собой смесь газов, у которой термодиффузия и увлечение отсутствуют. При наличии градиента температуры

⁶ В отличие от термодиффузии, увлечение в том значении термина, которое дано в тексте, почти не исследовано. Существование его легко установить путем рассмотрения трехкомпонентной системы А—В—С, в которой свойства А и В весьма близки между собой, а С от них резко отличается. Приведем в соприкосновение смесь I: z частей А и $(1 - z)$ В с одной стороны, и смесь II: zC , $(1 - z)$ В — с другой. Если С во много раз тяжелее А и В, А из первой смеси будет диффундировать во вторую, вытесняя В до состава I:

диффузионное равновесие в такой смеси достигается при постоянстве парциального давления каждого компонента.

Очевидно, что следует требовать постоянства парциального давления, а не концентрации, ибо при наличии градиента температуры сохраняется полное давление, тогда как сумма концентраций меняется пропорционально ρ , т. е. пропорционально $1/T$.

Диффузионный поток пропорционален $\delta_i \sim \text{grad } p_i$; чтобы привести получающееся выражение в соответствие с обычным определением коэффициента диффузии D , относящимся к изотермическому случаю, запишем для плоского пламени

$$\delta_i = -D \frac{c_i}{p_i} \frac{dp_i}{dx} = -\frac{D}{T} \frac{d(c_i T)}{dx}. \quad (3.18)$$

Далее мы положим

$$D = \eta/c_p \rho = \kappa, \quad (3.19)$$

где κ есть так называемая температуропроводность.

Будем считать, наконец, что химическая реакция идет без изменения числа молекул, без изменения среднего молекулярного веса смеси (в сущности, это необходимо уже для того, чтобы имело место равенство коэффициентов диффузии между собой и равенство их температуропроводности смеси).

В таком случае плотность смеси газов обратно пропорциональна абсолютной температуре. Выражение диффузионного потока мы сможем переписать

$$\delta_i = -(D/T) d(c_i T) dx = -\kappa \rho d(c_i/\rho)/dx. \quad (3.20)$$

Основное уравнение закона сохранения энергии, притом выписанное в таком виде, что оно не нарушается и при наличии химической реакции (3.3), мы сможем преобразовать для газовой фазы, используя сделанные допущения о диффузии

$$\begin{aligned} \rho_0 u_0 H_0 &= \rho u H - \eta (dT/dx) + \sum \delta_i h_i^0 = \rho u H - c_p \rho \kappa (dT/dx) - \\ &- \kappa \rho \sum h_i^0 d(c_i/\rho)/dx = \rho u H - \rho \kappa (dQ/dx + dH^0/dx) = \rho u H - \rho \kappa dH/dx. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Сокращая на величину $\rho u = \rho_0 u_0$, получим дифференциальное уравнение $(\kappa/u) dH/dx = H - H_0$. (3.22)

Общее решение его имеет одну произвольную константу

$$\begin{aligned} \int (H - H_0)^{-1} dH &= \int (u/\kappa) dx + \text{const}; \\ H &= H_0 + C \exp \int (u/\kappa) dx. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Решение остается конечным при неограниченном возрастании x в том и только в том случае, если $C = 0$, так что

$$H \equiv H_0. \quad (3.24)$$

Таким образом, мы установили, что удельная (единицы массы) энтальпия постоянна во всем пространстве, занятом газовой фазой, от $x = 0$ до $x \rightarrow \infty$;

зА, $(1 - z)$ В и II: зС, $(1 - z)$ зА, $(1 - z^2)$ В. Градиент концентрации А вызвал поток В, концентрация которого была постоянной, лишь позже пойдет медленная диффузия С, в результате чего все концентрации выравниваются. Теорию вопроса недавно рассматривал Хеллунд [7].

вблизи $x = 0$ температура, состав и плотность газа быстро меняются за счет процессов переноса и химической реакции; наш результат устанавливает связь между изменениями температуры и состава в газе. Одновременно мы выяснили предположения, в которых такая связь имеет место.

Напомним, что (3.24) было без вывода постулировано Льюисом и Эльбе [8] для горения газа.

В цитированной работе [2] также для горения газа было установлено подобие полей концентрации (относительных концентраций или парциальных давлений) и поля температуры, из которого следует также постоянство энтальпии во всей зоне горения.

Подобие было установлено в [2] путем рассмотрения дифференциальных уравнений второго порядка диффузии и теплопроводности. В сделанных предположениях о коэффициенте диффузии и теплопроводности подобие полей, а значит, и постоянство энтальпии, в случае горения газа имеет место во всем пространстве и притом не только в стационарной, но и в любой нестационарной задаче. Необходимо только, чтобы не было отвода тепла излучением или теплоотдачей стенкам сосуда, чтобы не было дополнительных — кроме химической реакции — источников энергии. Условия эти относятся и к горению пороха или ВВ и были молчаливо учтены нами при написании уравнений, где соответствующие члены отсутствуют.

В случае горения конденсированного вещества сохранение энтальпии и подобие имеют место только в газовой фазе, только в части пространства. В кфазе коэффициент диффузии много меньше коэффициента теплопроводности, имеет место нагрев кфазы теплопроводностью без разбавления диффузией, энтальпия кфазы на границе, при $x \rightarrow 0$ (со стороны $x < 0$), больше энтальпии кфазы вдали от зоны реакции и больше энтальпии продуктов горения. Преимущество приведенного здесь вывода заключается в том, что постоянство энтальпии в газовой фазе и равенство ее H_0 (H_0 — энтальпия кфазы вдали от зоны горения, при $x \rightarrow -\infty$) получены безотносительно к состоянию промежуточных слоев кфазы. Следует особенно подчеркнуть, что постоянство энтальпии в зоне горения имеет место лишь для стационарного процесса. Наличие слоев кфазы, имеющих повышенную энтальпию, открывает возможность в нестационарном процессе временного изменения энтальпии газа и температуры горения (об этом см. § 5).

Найдем концентрации на границе фаз при $x = 0$, $T = T_K$. В тех предположениях, которые были сделаны при выводе постоянства энтальпии, найдем

$$p_{\text{исх}} = p (T_K - T_K)/(T_K - T_0'') = p [W - c_p' (T_K - T_0)]/(W + L), \quad (3.25)$$

$$p_{\text{кон}} = p (T_K - T_0'')/(T_K - T_0'') = p [L + c_p' (T_K - T_0)]/(W + L), \quad (3.26)$$

где $p_{\text{исх}}$ и $p_{\text{кон}}$ — парциальные давления исходных и конечных веществ.

Таким образом, испарение ВВ происходит в среду разбавленных паров; соответствующее понижение температуры поверхности по закону Клаузиуса—Клапейрона составит

$$-\Delta T_K = (RT_K^2/L) (\Delta p/p) = (RT_K^2/L) [L + c_p' (T_K - T_0)]/(W + L). \quad (3.27)$$

Величина эта, например, для нитрогликоля, достигает 9° . В действительности реакция горения сопровождается, как правило, увеличением числа молекул, падением среднего молекулярного веса, и коэффициент диффузии

паров оказывается меньше температуропроводности смеси. Следует думать, что порядок величины ΔT_K при этом не изменяется.

Скорость горения входит в уравнения как параметр; в самом общем случае, задавшись произвольным значением скорости горения, мы всегда можем произвести численное интегрирование системы обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка, которым подчиняются распределение температуры и концентрации (уравнения теплопроводности и диффузии, все с учетом химической реакции; аргумент — координата). Интегрирование удобно вести со стороны конечных продуктов реакции ($x \gg 0$). При произвольном значении скорости не будут, вообще говоря, выполнены граничные условия при $x \ll 0$. Нам достаточно провести численное интегрирование до того места, где скоростью реакции можно пренебречь и установить, выполнены ли там выписанные ранее условия (3.6) — (3.8).

Производя интегрирование с различными значениями параметра u , мы найдем методом попыток значение, при котором граничные условия удовлетворены, а это и есть истинное значение скорости горения.

Состояние продуктов реакции при $x \gg 0$, от которого мы ведем интегрирование, мы находим из законов сохранения; эти же законы заключены в дифференциальных уравнениях. В общем случае различных D и κ между концентрациями и температурой нет простых связей. Однако потоки молекул различных сортов и поток тепла связаны между собой уравнениями (3.2) и (3.3). Поэтому выполнение одного из условий (3.6), (3.8) приведет к тому, что остальные тождественно окажутся выполненными. Варьируя одну величину u , мы должны добиться выполнения одного условия, что всегда возможно.

Метод интегрирования уравнений распределения температуры и концентрации в пламени, развитый в [2], основывается на следующей идее: скорость химической реакции неограниченно растет с ростом температуры; при наличии какого-то распределения температуры всегда надлежит учитывать реакцию при температуре, близкой к максимальной: как показал Фрэнк-Каменецкий в работе о тепловом взрыве [9], константа скорости реакции меняется в e раз при изменении температуры на величину $\theta \simeq RT^2/E$, где R — газовая постоянная; E — теплота активации. Этот интервал температуры и является определяющим; считая интервал θ малым по сравнению с интервалом T_r до T_0 (для этого нужно, чтобы было $E \gg RT_r$), мы в зоне реакции можем пренебречь изменением материальных констант и температуры. Сильно меняются — скорость изменения пропорциональна скорости реакции — потоки тепла и реагирующих компонент (но не температура и концентрации). В сделанном допущении $\theta \ll T_r - T_0$ уравнение гласит

$$-\frac{d}{dx} \eta \frac{dT}{dx} = -\eta \frac{d^2 T}{dx^2} = \Phi, \quad (3.28)$$

где Φ есть объемная скорость выделения теплоты при реакции. Замечая, что при $T = T_r$ $dT/dx = 0$, найдем

$$\frac{dT}{dx} = \left(2\eta^{-1} \int_T^{T_r} \Phi dx \right)^{1/2}. \quad (3.29)$$

Запишем условие баланса тепла, заключающееся в том, что все количество выделяющегося в единицу времени тепла генерируется химической реакцией,

$$\rho u W = \int \Phi dx. \quad (3.30)$$

Но с помощью (3.29) мы заменим

$$\int \Phi dx = -\eta dT/dx = \left(2\eta \int_{T_0}^{T_r} \Phi dT\right)^{1/2}, \quad (3.31)$$

причем везде интеграл распространяется на всю область, в которой $\Phi > 0$.
Окончательно

$$\rho_0 u_0 = \rho u = W^{-1} \left(2\eta \int_{T_0}^{T_r} \Phi dT\right)^{1/2}. \quad (3.32)$$

Скорость выделения тепла зависит не только от температуры, но и от концентрации реагирующих веществ. В случае $\kappa = D$ связь концентраций с температурой указана выше.

В случае $\kappa \neq D$, как показал Ландау, концентрация исходного вещества в зоне реакции оказывается в κ/D раз больше, чем в предыдущем.

Приближенно выражение скорости горения запишем, заменяя

$$\int_{T_0}^{T_r} \Phi dT = \Phi_{\max} \theta = \Phi_{\max} RT_r^2/E, \quad (3.33)$$

$$\rho_0 u_0 = (2\eta \Phi_{\max} RT_r^2/W^2 E)^{1/2}, \quad (3.34)$$

где $\Phi_{\max}$ — максимальное значение скорости тепловыделения.

Формулы интегральная (3.32) и приближенная (3.34) для практического пользования удобнее замкнутых выражений, получающихся после интегрирования в простейших случаях

Для дальнейшего существенны следующие основные выводы: скорость горения пропорциональна корню квадратному из скорости реакции в газе вблизи T_r . Скорость горения $\rho_0 u_0$ зависит ⁷ от давления как $p^{n/2}$, если химическая реакция n -го порядка, $\Phi \sim p^n$, скорость горения зависит от температуры как $\exp(-E/2RT_r)$, если E — теплота активации реакции, $\Phi \sim \exp(-E/RT_r)$.

Как видно из предыдущего ⁸, скорость горения зависит от свойств (T_r , η , Φ) продуктов горения и ближайших прилегающих к ним слоев, от свойств кфазы скорость горения зависит постольку, поскольку состав и температура продуктов горения зависит от состава, калорийности и температуры кфазы.

В сущности с точностью до численного множителя порядка 2 формула для скорости пламени может быть получена и без интегрирования уравнения второго порядка. Мы исходим из очевидного равенства (3.30), заменяем интеграл произведением $\Phi_{\max} \Delta x_{\text{эф}}$ и эффективную ширину зоны реакции $\Delta x_{\text{эф}}$ оцениваем, зная интервал температуры и порядок величины температурного градиента

$$\Delta x_{\text{эф}} = \theta/(dT/dx) = \eta\theta/(\eta dT/dx) = \eta\theta/\rho_0 u_0 W. \quad (3.35)$$

Собирая эти оценки воедино, получим выражение, отличающееся от (3.34) только отсутствием численного множителя.]

Соображения о скорости пламени в газах, относящиеся также к ВВ и порохам, см. также в [10].

⁷ ρ_0 — плотность кфазы — практически постоянна.

⁸ См. особенно описание общего метода нахождения скорости численным интегрированием.

Применительно к горению нитрогликоля точное следование скорости пламени экспоненциальной зависимости от температуры горения было показано Беляевым [41]. Для порохов в литературе уже давно имеются эмпирические формулы, предложенные Мюрауром [4] и Ямагой [5]. Содержание этих формул сводится к тому, что скорость пламени зависит от температуры горения пороха; сам вид зависимости, согласно Ямаге, — аррениусовский, как и следует из развитой здесь теории. Мюраур предлагает зависимость вида $u = \exp(A + BT)$. Как показал Франк-Каменецкий [9], такая зависимость является хорошим приближением к аррениусовской. Заметим, что оба автора (Ямага и Мюраур) связывают скорость с температурой горения в замкнутом объеме, рассчитываемой из условия равенства энергии пороха при T_0 и энергии пороховых газов.

По аналогии с газовыми системами мы называем температуру горения в замкнутом объеме $T_{\text{взр}}$, оставляя обозначение T_r для температуры горения при постоянном давлении.

В действительности продукты горения, только что образовавшиеся и находящиеся у самой поверхности пороха, всегда имеют температуру горения при постоянном давлении, рассчитываемую из условия равенства энтальпии пороха при T_0 и энтальпии продуктов при T_r .

В случае процесса в замкнутом объеме ту же температуру T_r имели в момент образования и ранее возникшие продукты горения, однако после этого в результате адиабатического сжатия в ходе повышения давления при горении температура газов росла. Таким образом, $T_{\text{взр}}$ в действительности осуществляется только как средняя величина — ср. теорию Махе взрыва газовой смеси в замкнутом объеме [42].

Скорость горения зависит в действительности от T_r . К счастью, связь обеих температур элементарна:

$$T_{\text{взр}} : T_r = c_p : c_v,$$

и переход от одной к другой не меняет вида формул Ямаги и Мюраура. Между собой эти формулы, относящиеся к скорости горения при высоком давлении порядка 1000 атм, согласуются плохо. Наиболее вероятное значение теплоты активации реакции, следующее из формул, 24 ккал/моль.

По зависимости скорости горения пороха от давления имеется множество работ, перечисляемых во всех курсах внутренней баллистики. Разные авторы дают зависимость от $u \sim p^{0,5}$ до $u \sim p$, что отвечает порядку реакции от первого до второго. В случае пороха имеется осложняющее обстоятельство: при низком давлении продукты горения содержат значительное количество окиси азота, исчезающей при высоком давлении. Таким образом, возможно, что изменение давления влияет на скорость пламени также за счет изменения направления реакции и температуры горения. В настоящее время разделить эти факторы количественно не представляется возможным.

§ 4. РЕАКЦИЯ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ И ПЕРЕХОД ГОРЕНИЯ В ДЕТОНАЦИЮ *

Изложению выдвинутых в заголовке вопросов предпослел более тонкий анализ основ теории.

Мы утверждали выше, что реакция в основном идет при температуре, близкой к температуре горения.

* Ниж следующее относится к горению жидких вторичных ВВ.

Действительно, скорость реакции достигает максимума вблизи температуры горения. Тот факт, что эта область является решающей, обнаруживается всего лучше при попытке рассчитать скорость горения в предположении реакции, идущей, например, на 80% с соответственно уменьшенным тепловым эффектом и температурой горения: скорость окажется меньше истинной. Можно описывать дело так, что горение при температуре, близкой к T_r , распространяется всего быстрее, обуславливает большую скорость пламени, при которой реакция при всякой более низкой температуре не успевает пройти, хотя абсолютное значение скорости при этой более низкой температуре может быть значительным¹⁰.

В случае горения газов такое положение является правилом, исключения из которого весьма редки.

В случае горения жидкого ВВ изменение агрегатного состояния вызывает резкий скачок свойств при постоянной температуре. Объемная скорость выделения тепла в газе монотонно падает при понижении температуры начиная с температуры, близкой к T_k . При T_k с переходом от газа к жидкости объемная скорость выделения тепла резко, скачком, возрастает за счет резкого увеличения плотности. При дальнейшем понижении температуры плотность жидкости остается постоянной и объемная скорость выделения тепла снова падает по закону Аррениуса температурной зависимости скорости реакции.

Также скачком возрастает ширина реагирующего слоя вследствие возрастания теплопроводности при превращении пара в жидкость.

В газе скорость горения уменьшается с понижением температуры горения — если пониженная температура горения при данном начальном состоянии получается вследствие неполноты горения. Скорость горения, однако, снова повышается, когда температура горения не превышает T_k , так что реакция ограничивается жидкой фазой; причины повышения указаны выше. Впрочем, здесь лучше говорить не о скорости горения, а о скорости распространения волны нагрева жидкости за счет реакции в жидкой фазе. Максимальная достижимая в жидкости температура ограничена величиной T_k , совершенно так же, как температура горения, в собственном смысле, ограничена величиной T_r . Расчет скорости волны нагрева в жидкости не представляет затруднений [см. формулы (3.32), (3.34)], если известна кинетика химической реакции в жидкой фазе.

Если вычисленная таким образом скорость волны нагрева меньше скорости горения, то реакция в жидкой фазе не нарушает стационарности горения, но лишь незначительно меняет распределение температуры в жидкости.

Напротив, если скорость волны нагрева больше скорости горения, стационарный режим невозможен: действительно, при горении поверхность жидкости нагревается до температуры T_k ; однако при этой температуре в жидкости начинает идти химическая реакция, нагревающая прилегающие слои жидкости раньше, чем они будут испарены и сгорят. Распределение температуры в жидкости окажется нестационарным.

Что произойдет при этом в действительности? Волна нагрева будет уходить вперед от поверхности, на которой горение газа испаряет жидкость. В распределении температуры образуется расширяющаяся область жидкости, доведенной до температуры T_k , но еще не испаренной.

¹⁰ Объяснение впервые выдвинуто автором в дискуссии на Ученом совете Института химической физики в 1940 г.

При температуре T_k реакция в жидкой фазе вовсе не останавливается; останавливается рост температуры жидкости при T_k , и причина остановки в том, что дальнейший подвод тепла пойдет на испарение жидкости. У свободной поверхности жидкости испарение идет без задержки и перегрева и отнимает тепло от ближайших перегретых слоев. Однако по мере того, как волна нагрева до T_k уходит вперед и расширяется область жидкости, нагретой до T_k , в этой области жидкость в результате химической реакции перегревается и происходит кипение.

Беляевым [3] было показано экспериментально, что кипящее ВВ, будучи подожжено, детонирует¹¹. Выдвинутое им объяснение вполне убедительно: с одной стороны, кипение резко увеличивает поверхность раздела жидкость—пар, на которой идет горение, и увеличивает таким образом количество сгорающего в единицу времени ВВ, увеличивает механические эффекты (повышение давления), сопровождающие горение. С другой стороны, наличие в жидкости пузырьков весьма сильно увеличивает также сжимаемость системы и чувствительность ее к механическим воздействиям¹².

Таким образом, можно предвидеть, что превышение скорости волны нагрева над скоростью горения приведет к переходу горения в детонацию.

Условие перехода горения в детонацию может быть предвычислено по экспериментальным данным с минимальными знаниями о механизме реакции: мы пользуемся при этом: 1) зависимостью скорости горения от давления, измеренной на опыте $u = u_1 p^m$; 2) скоростью выделения тепла $\Phi_{ж}$ в ходе реакции в жидкой фазе; эта величина может быть найдена калориметрически либо рассчитана из скорости реакции, измеренной по скорости выделения газа; зависимость скорости выделения тепла от температуры представляем в виде

$$\Phi'_{ж} = A \exp(-E/RT); \quad (4.1)$$

3) физическими константами жидкости: теплопроводностью η' , теплоемкостью c'_p , плотностью ρ' и теплотой испарения L ; последняя может быть найдена по зависимости упругости пара от температуры

$$p = B \exp(-L/RT). \quad (4.2)$$

Составим выражение для скорости распространения волны нагрева: реакция идет лишь настолько, чтобы нагреть ВВ от T_0 до T_k , так что в формулу (3.32) мы должны подставить тепловой эффект $W' = c'_p (T_k - T_0)$. Тепловой эффект этот составляет лишь малую часть теплового эффекта реакции, прошедшей до конца, поэтому можно пренебречь изменением концентрации реагирующих молекул¹³.

Выражение для скорости u' волны нагрева имеет вид

$$\begin{aligned} u'_1 &= (\rho' W)^{-1} (2\eta' \Phi'_{ж} (T_k) \theta')^{1/2} = \\ &= [2\eta' (RT_k^2/E) A \exp(-E'/RT_k)]^{1/2} / [\rho' c'_p (T_k - T_0)]. \end{aligned} \quad (4.3)$$

¹¹ К сожалению, по методическим причинам, опыты проводились с весьма малым количеством жидкости, часть которой испарялась. Более детальное исследование было бы весьма желательно.

¹² Харитон в неопубликованной работе 1939 г. наблюдал сильное падение чувствительности жидкого ВВ к удару при освобождении его от пузырька.

¹³ Если только продукты не оказывают резкого — положительного или отрицательного — каталитического влияния на скорость реакции.

Найдем зависимость скорости u' от давления: непосредственно в последнюю формулу давление не входит, однако от давления зависит температура поверхности T_k .

Сопоставляя (4.3) и (4.2), найдем

$$u = u_1 p^{E'/2L}, \quad (4.4)$$

где u_1 вычислено по (4.3) для T_{k1} — температуры кипения при давлении в 1 ата; мы пренебрегли всякой другой зависимостью u' от T_k , кроме экспоненциальной. Величина показателя $E'/2L$ больше единицы: так, для нитрогликоля¹⁴ $E' = 40\,000$, $L = 14\,500$ кал/моль, $E'/2L = 1,38$. Таким образом, при повышении давления скорость волны нагрева растет быстрее скорости горения; повышение давления способствует переходу горения в детонацию — в согласии с опытом. Условие перехода найдем в форме

$$u' = u; \quad u_1 p^m = u_1' p^{E'/2L}; \quad p = (u_1/u_1')^{2L/(E'-2L_m)}. \quad (4.5)$$

Следует заметить, что пользование простой зависимостью (4.2) с постоянным L возможно лишь при $p \ll p_{кр}$. Если полученное по формуле (4.5) давление становится сравнимым с $p_{кр}$, необходимо пользоваться при расчете уточненной кривой упругости пара. Как известно, теплота испарения понижается при повышении температуры; формулы (4.4), (4.5) с постоянным L , измеренным при низкой температуре, дают завышенное предельное давление. Наконец, если найденное давление превышает критическое, выше которого переход жидкости в газ совершается непрерывно, то развитая здесь теория неприменима.

В настоящее время при наличии скудного экспериментального материала было бы преждевременно рассматривать вопросы перегрева жидкости и выделения в виде пузырьков газообразных продуктов реакции.

Отметим в заключение один принципиальный момент: исходная аргументация Беляева состоит в сравнении вероятности реакции и вероятности испарения молекулы ВВ, находящейся в жидкости. Из того, что теплота активации реакции много больше теплоты испарения, делается вывод, что вероятность испарения резко превышает вероятность реакции: при подводе тепла, следовательно, произойдет испарение, реакция пойдет лишь в газовой фазе. Не противоречит ли учет реакции в конденсированной фазе этим основным положениям? В действительности приведенная аргументация неприменима без оговорок. Вероятность испарения отдельной молекулы не может быть написана просто как $\nu \exp(-L/kT)$, где ν — какая-то частота; в таком виде формула годится лишь для молекул, лежащих в поверхностном мономолекулярном слое и притом, если мы отвлекаемся от конденсации.

Для молекул, находящихся внутри жидкости, при всех температурах ниже температуры кипения, отвечающей внешнему давлению, вероятность испарения строго равна нулю. Между тем, вероятность реакции в этих условиях хотя и мала, но конечна¹⁵. Лишь дальше при температуре, превыша-

¹⁴ Измерено для реакции в газовой фазе.

¹⁵ Беляев рассматривал этот вопрос в неопубликованных им расчетах и показал, что при атмосферном давлении и низкокипящих ВВ число молекул, испаряющихся в поверхностном слое, больше числа молекул, реагирующих в слое толщиной в 1 см, т. е. отношение вероятности испарения к вероятности реакции больше отношения числа молекул в слое толщиной в 1 см к числу молекул в поверхностном слое. Однако положение меняется в условиях приближения перехода горения в детонацию при высоком давлении.

ющей температуру кипения, вероятность испарения становится заметной, бурно растет и вскоре резко превышает вероятность реакции. Именно это и наблюдал Беляев [13] в опытах по воспламенению нитроэфиров пережиганием проволоки, в которых быстрый подвод тепла при атмосферном давлении приводил к испарению, а не к его воспламенению или детонации.

§ 5. О НЕСТАЦИОНАРНОМ ГОРЕНИИ

Рассматривать в общем виде, отбрасывая предположения о стационарном распространении режима с постоянной скоростью, дифференциальные уравнения теплопроводности и диффузии в среде, в которой идет к тому же химическая реакция, не представляется возможным.

Ниже мы 1) пренебрегаем химической реакцией, идущей в кфазе, 2) температуру поверхности T_k считаем постоянной и 3) считаем время релаксации процессов, протекающих в газе, весьма малым по сравнению со временем релаксации (временем изменения) распределения тепла в кфазе. Ограничиваясь рассмотрением промежутков времени, значительных по сравнению со временем релаксации процессов в газе, мы будем считать, что состояние ближайшего к поверхности слоя газа, в котором сосредоточена химическая реакция, каждый момент находится в соответствии с распределением тепла в кфазе. После установления такого соответствия задача сводится к рассмотрению сравнительно медленного изменения распределения тепла в кфазе.

В обоснование второго пункта заметим, что в случае обратимого испарения (вторичные ВВ) T_k практически вовсе не зависит от скорости испарения и лишь слабо логарифмически зависит от давления; в случае необратимой газификации (порох) T_k не зависит непосредственно от давления и лишь слабо-логарифмически зависит от скорости газификации.

В обоснование третьего пункта приведем характерные цифры: время релаксации процесса в газе определим как отношение ширины зоны изменения температуры к скорости движения газа. Другими словами, время релаксации мы определим как время, в течение которого определенная частица газа пройдет путь от поверхности раздела до места, где реакция заканчивается.

Аналогично определим и время релаксации распределения тепла в кфазе. Приводим численный пример, относящийся к горению пороха при атмосферном давлении.

Плотность пороха равна $1,6 \text{ г/см}^3$, скорость горения $0,04 \text{ см/с}$. Теплопроводность пороха составляет $5,1 \cdot 10^{-4} \text{ кал/см} \cdot \text{с} \cdot \text{град}$, теплоемкость $0,36 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$, $\kappa = 1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$; если условно шириной зоны назвать состояние κ/u , на котором в e раз меняется разогрев, получим $\kappa/u = 0,025 \text{ см}$ и время сгорания такого слоя $\tau' = 0,025/0,04 = 0,625 \text{ с}$.

Аналогичную оценку мы производим и для газа. В газе скорость u значительно больше, соответственно падению плотности в 10 000 раз. Порядок величины времени релаксации в газе равен $\tau'' \simeq 9 \cdot 10^{-5} \text{ с}$, в $\tau'/\tau'' = 6800$ раз меньше времени релаксации распределения температуры в твердом порохе. При повышении давления отношение τ'/τ'' несколько уменьшается; при 100 атм оно равно еще 75. Эти цифры оправдывают принятый в пункте 3 способ рассмотрения.

Поскольку время релаксации горения в газе очень мало, мы имеем право считать, что горение в газе в каждый момент определяется тепловым состоянием ближайшего к поверхности раздела тонкого слоя кфазы: распределение температуры в более глубоко лежащих слоях прямого влияния на процесс,

происходящий у поверхности, не оказывает. Условия в газе должны полностью определяться мгновенным значением температуры поверхности и градиента температуры в кфазе у поверхности; для последнего введем сокращенное обозначение

$$(dT/dx)_{x=0} = \varphi. \quad (5.1)$$

Температуру поверхности (см. выше) T_k считаем постоянной.

Основной величиной, характеризующей горение в газе, является температура горения T_g . Найдем ее, составляя баланс тепла, отнесенный к единице времени. Нагретая до T_k кфаза сгорает, давая газообразные продукты горения, нагретые до T_g ; разность теплосодержаний секундных расходов составляет количество тепла, увиденное теплопроводностью в глубь кфазы

$$\rho' u' [H'(T_k) - H''(T_g)] = \varphi \eta'. \quad (5.2)$$

Произведение $\rho' u'$ можно снабдить одинаково и двумя штрихами (знак газовой фазы) и одним штрихом (знак кфазы), так как оно сохраняется. Мы выбрали кфазу для определенности. Сопоставим выражение (5.2) с элементарным выражением, определяющим температуру горения в стационарном режиме $T_{гс}$

$$H'(T_0) = H''(T_{гс}). \quad (5.3)$$

Воспользуемся соотношением между теплосодержанием, теплоемкостью и температурой и получим после простых преобразований

$$T_g - T_{гс} = (c_p'/c_p'') [(T_k - T_0) - \eta' \varphi / c_p' \rho' u']. \quad (5.4)$$

В стационарном режиме горения соотношение между величинами такое, что стоящее в квадратных скобках выражение равно нулю и, как и следовало ожидать, температура T_g не отличается от $T_{гс}$, вычисленной по (5.3).

В стационарном режиме так же в действительности горит кфаза, нагретая от T_0 до T_k , однако соответствующий выигрыш энергии компенсирован отводом тепла в глубь кфазы. Точная компенсация естественна, так как отводимое вглубь тепло идет как раз на нагрев кфазы от начальной температуры T_0 до T_k .

Воспользовавшись соотношением

$$(T_k - T_0) - (\eta' / c_p' \rho' u_c') \varphi_c = 0 \quad (5.5)$$

(индекс «с» означает стационарность), перепишем (5.4) в виде

$$T_g - T_{гс} = \Delta(1 - \varphi u_c' / \tau_c u'); \quad \Delta = (c_p' / c_p'')(T_k - T_0). \quad (5.6)$$

Различие температуры горения от стационарного ее значения зависит не только от значения φ (т. е. от прогрева кфазы), но и от скорости горения u' . В свою очередь, скорость горения зависит от температуры горения

$$u' = A \exp(-E/RT_g). \quad (5.7)$$

При данном значении градиента температуры φ мы имеем два уравнения для определения двух величин u' и T_g . Исследуем эту систему уравнений построением кривых в системе координат u' , T_g .

На рис. 1 жирной линией проведена кривая, соответствующая формуле (5.7). В формулу (5.6) в качестве параметра входит φ , семейство тонких линий отвечает различным значениям φ ; направление возрастания φ показана

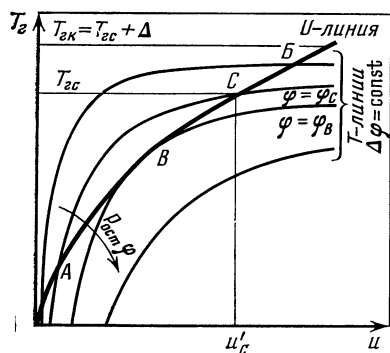


Рис. 1

но стрелкой. Тонкие линии представляют собой семейство равнобочных гипербол с общими асимптотами: осью ординат $u' = 0$ и линией, параллельной оси абсцисс $T_r = T_{rc} + \Delta$.

Мы назовем жирную линию U -кривой, так как она дает зависимость скорости горения от температуры; тонкие линии назовем T -линиями, так как формула (5.6) описывает зависимость температуры от скорости горения. В естественных науках понятия « a зависит от b » и « b зависит от a » неравнозначны, тогда как в математике $a = f_1(b)$; $b = f_2(a)$; $f_3(a, b) = 0$ имеют вполне тождественный смысл.

При больших значениях ϕ кривые все не пересекаются. Недостаточно прогретый с поверхности порох не горит. По мере прогрева и распространения тепла вглубь градиент ϕ падает.

Мы достигаем, наконец, T -линии, касающейся U -кривой в точке B при значениях $\phi = \phi_B$. Начиная с этого значения ϕ система уравнений имеет решения, возможно горение. Отвечающее касанию критическое значение ϕ_B определяет условие воспламенения кфазы, позволяет вычислить необходимое количество тепла, скорость нагревания. Расчет ϕ_B будет приведен ниже.

При еще меньших значениях ϕ кривые, как легко убедиться, имеют всегда по две точки пересечения: это следует из наличия у кривой (5.6) горизонтальной асимптоты и из того, что при малых T_r экспонента (5.7) падает быстрее алгебраической кривой (5.6), имеющей общую с экспонентой вертикальную асимптоту $u' = 0$.

В частности, при $\phi = \phi_c$ мы заведомо имеем решение, описывающее стационарное горение; уравнениям, очевидно, удовлетворяет решение $\phi = \phi_c$, $T_r = T_{rc}$, $u' = u'_c$ (точка C на рис. 1).

Выпишем значение

$$\phi_c = (c_p \rho' / \eta')(T_k - T_0) u'_c \quad (5.8a)$$

[ср. ниже (5.86)].

С изменением T_0 от T_k и ниже величины ϕ_c сперва растет за счет роста величины $T_k - T_0$; вскоре, однако, экспоненциальное падение u'_c перебивает рост $(T_k - T_0)$. Величина ϕ_c проходит при изменении T_0 через максимум $\phi_{c \max} = \phi_B$. Следовательно, одно значение ϕ_c соответствует двум различным стационарным режимам, с двумя различными T_0 и двумя различными u'_c . Таким образом, мы получаем подтверждение того, что одному значению градиента отвечают два значения u' и T_r . Каждый из них при соответствующем значении T_0 описывает режим, удовлетворяющий уравнениям стационарного горения.

Однако мы уже установили, что режим горения в газовой фазе должен определяться значением ϕ безотносительно к распределению температуры в кфазе на большой глубине и, в частности, безотносительно к T_0 .

Сравним поведение двух возможных режимов A и B , отвечающих одинаковому ϕ . Представим себе, что осуществлен режим A . Малое падение скоро-

сти горения u' вызовет, согласно T -кривой, падение температуры; отвечающее (U -кривая) падению температуры падение скорости будет еще больше и т. д., продолжение приведет нас к неограниченному падению температуры, означающему потухание. Если же исходя из A мы несколько увеличим температуру или скорость горения, то такая же последовательность рассуждений приведет нас к состоянию точки B . Напротив, тот характер пересечения T - и U -линий, который мы имеем в точке B (и во всех точках выше B), обеспечивает устойчивость: например, при повышении скорости температура растет слабо, соответствующее увеличение скорости невелико (меньше начального) и т. обратнo к B .

Таким образом, при данном φ из двух возможных режимов горения газа всегда осуществляется тот, который отвечает большей скорости горения, более высокой температуре горения.

Мы установили выше способ нахождения режима горения, т. е. u' и T_g , быстро устанавливающегося в газовой фазе при данном состоянии кфазы (т. е. данных T_k и ϕ). В свою очередь, в зависимости от скорости горения медленно меняется само распределение температуры в кфазе. Распределение и градиент ϕ в каждый данный момент зависит от всех предыдущих значений скорости горения, от всей тепловой предыстории пороха. Зависимость эта определяется решением уравнения теплопроводности с заданным значением $T = T_k$ на линии $X(t)$, причем $dX/dt = u'$ ¹⁶. Выписать эту зависимость аналитически нельзя. Элементарно из уравнения (5.8а) мы найдем предельное значение ϕ при длительном поддержании постоянного значения u' :

$$\lim \varphi = (c_p \rho' / \eta') (T_K - T_0) u'. \quad (5.86)$$

Мы легко убедимся в том, что точка C (см. рис. 1) является устойчивой относительно медленных изменений распределения температуры в кфазе. Пусть была осуществлена точка B , $\varphi < \varphi_c$, $u' > u'_c$. Большому значению u' отвечает в установившемся режиме большее значение φ . Следовательно, будет происходить увеличение φ , сопровождающееся переходом с одной T -кривой на другую в направлении, показанном стрелкой. Точка пересечения T -кривой и U -кривой перемещается при этом от B к C . В C движение останавливается, так как здесь не только режим горения отвечает тепловому состоянию кфазы, но и состояние кфазы соответствует скорости горения. Таким же способом можно рассмотреть установление стационарного горения после зажигания; установление это описывается на графике как подъем от B до C .

Мы молчаливо предположили, что точка C , описывающая стационарный режим, лежит выше точки касания B , как это показано на чертеже.

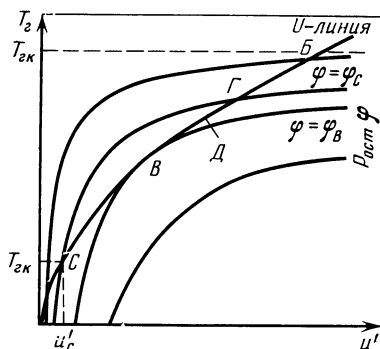


Рис. 2

¹⁶ Здесь X — координата, перпендикулярная пламени, относительно которой кфаза по-
 коится.

В действительности возможен и обратный случай, когда точка C лежит ниже B , так что пересечение U - и T -линий в точке C происходит по типу точки A (рис. 2)¹⁷.

Какого поведения системы мы ожидаем в этом случае? Представим себе осуществленными условия стационарного горения и прежде всего — соответствующий градиент φ_c . Как мы видели, при этом вместо C весьма быстро — за малое время релаксации газа — установится другой режим G , с тем же $\varphi = \varphi_c$, но большей скоростью горения. Соответственно увеличившейся скорости горения происходит медленный рост φ , сопровождающийся движением изображающей точки от G к B .

Докажем для произвольной точки D , лежащей на отрезке GB , что в случае рис. 2 будет иметь место рост φ .

φ_D является стационарным при u'_D и соответствующем T_{0D} , более высоком, чем T_0 , которому отвечает точка C ; что $T_0 < T_{0D}$, видно из того, что C лежит ниже D при меньшем T_r . Если имеет место [ср. 5.8а и 5.8б] тождество

$$\varphi_D = (c'_p \rho' / \eta') (T_K - T_{0D}) u'_D,$$

то для той же скорости и рассматриваемого T_0 значение, к которому стремится φ ,

$$\lim \varphi = (c'_p \rho' / \eta') (T_K - T_0) u'_D > (c'_p \rho' / \eta') (T_K - T_{0D}) u'_D = \varphi_D;$$

$$\lim \varphi > \varphi_D.$$

Доказательство роста φ остается в силе и на краю отрезка в точке B .

Таким образом, рост φ не останавливается в B .

Однако дальнейший рост φ приводит нас уже на T -линии, не пересекающие U -кривую, горение прекращается.

Физические процессы, происходящие при этом, таковы: прогретая внешним источником кфазы начинает гореть, но горит со скоростью, превышающей стационарную, и с температурой продуктов горения, превышающей вычисленную теоретическую температуру. Такое интенсивное горение происходит за счет необратимого расходования запасенного при поджигании количества тепла. После исчерпания этого запаса отвод тепла в глубь кфазы достигает такого большого значения, что пламя гаснет. Таким образом, при поджигании вместо стационарного горения получается отдельная вспышка, довольно энергичная, но заканчивающаяся потуханием.

Стационарное горение, возможное в том смысле, что можно построить режим, удовлетворяющий уравнениям стационарного горения, оказывается принципиально неосуществимым вследствие своей неустойчивости, подробно описанной выше.

Выясним условия, в зависимости от которых имеет место один или другой случай, точка C оказывается выше или ниже B .

Будем при постоянном химическом составе и постоянном давлении менять начальную температуру кфазы T_0 .

В исходной форме (5.2) мы видим, что семейство T -линий (в котором каждая кривая отвечает определенному значению φ) от T_0 не зависит; (5.2) можно переписать в виде

$$T_r = T_{rK} - (\eta' / \rho' c'_p) (\varphi' / u'), \quad \text{где } H''_i(T_{rK}) = H'(T_{rK}), \quad (5.9)$$

¹⁷ Напомним, что C описывает стационарный, при данном T_0 , режим.

так что $T_{гк}$ есть теоретическая температура горения кфазы, нагретой до наивысшей температуры ¹⁸ T_K .

Итак, для всех значений T_0 годится одна и та же диаграмма с одной U -кривой и семейством T -линий. В зависимости от T_0 меняется лишь положение точки C , которая всегда лежит на U -кривой. Связь $T_{гс}$ с T_0 элементарна. Стационарное горение возможно лишь при T_0 , таком, при котором $T_{гс} > T_B$, больше температуры, отвечающей точке касания. Порох или вторичное ВВ, охлажденное до более низкой температуры, не способно стационарно гореть и при поджигании дают лишь вспышки, как описано выше. Приступим к вычислению координат точки B , в которой происходит касание T - и U -линий.

Условие касания формулируется так:

$$(dT_{г}/du')_U = (dT_{г}/du')_{T, \Phi}. \quad (5.10)$$

Слева производная взята вдоль U -линии, справа — вдоль T -линии при постоянном Φ . Вычислим эти величины. Применим (5.7) и (5.9):

$$(dT_{г}/du')_U = (du'/dT_{г})_U^{-1} = (Eu'/2RT_{г}^2)^{-1} = (2RT_{г}^2/E)/u', \quad (5.11)$$

$$(dT_{г}/du')_{T, \Phi} = (\eta'/\rho'c'_p)/u'^2 = (T_{гк} - T_{г})/u'. \quad (5.12)$$

Условие (5.10) записывается так:

$$\begin{aligned} (T_{гк} - T_{г})/u' &= (2RT_{г}^2/E)/u'; \\ T_{гк} - T_{г} &= (c'_p/c''_p)(T_{гк} - T_0) = 2RT_{г}^2/E \simeq 2RT_{гк}^2/E; \\ (T_{гк} - T_0) &\simeq (c''_p/c'_p) 2RT_{гк}^2/E \simeq (c''_p/c'_p) 2RT_{гк}T_{г}/E. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Подставляя в (5.7), найдем в точке касания

$$u'_B = u'(T_B) = u'(T_{гк})/e. \quad (5.14)$$

Условие предела стационарного горения связано с температурной зависимостью скорости горения. Последняя формула гласит, что стационарное горение возможно лишь при такой начальной температуре, при которой скорость горения составляет не менее, чем $1/e$, т. е. не менее 37% скорости горения кфазы, нагретой сплошь до температуры T_K . Выше предела зависимость стационарной скорости от начальной температуры никаких изменений не претерпевает.

Результат любопытно сравнить с теорией предела распространения пламени в газах, развитой автором [14]. В случае газов наличие предела зависит только от теплоотдачи во вне; горение возможно лишь до тех пор, пока теплоотдача уменьшит скорость горения не более чем до $1/\sqrt{e}$, т. е. до 61% адиабатической скорости. Существенное отличие заключается в весьма крутом падении скорости у предела в случае газа. Принципиальное отличие в том, что в газе под пределом стационарные решения не существуют; в рассмотренном здесь случае горения кфазы стационарные решения существуют — теоретически — но неустойчивы и потому неосуществимы.

¹⁸ Сопоставляя (5.9) с (5.6), получим тождество

$$T_{гс} + \Delta = T_{гс} + (c'_p/c''_p)(T_{гк} - T_0) = T_{гк} = \text{const}, \quad (5.9a)$$

$$\Delta u'_c \Phi_c^{-1} = (c'_p/c''_p)(T_{гк} - T_0) u'_c [(c'_p \rho'/\eta')(T_{гк} - T_0) u'_c]^{-1} = \eta'/\rho'c'_p = \kappa = \text{const}. \quad (5.9b)$$

Полученный результат находится в соответствии с опытом. Так, в опытах Беляева [11] при температуре кипения нитрогликоля $u'(T_{гк}) = 0,65$ мм/с¹⁹. Наименьшая измеренная скорость составила при 0° С 0,26 мм/с (Андреев), т. е. 40% от $u'(T_{гк})$. Согласно частному сообщению Беляева, при более низкой температуре не удавалось наблюдать стационарное горение.

Много интересного материала по данному вопросу содержится в статье Андреева [15]. Так, по его наблюдениям, при атмосферном давлении и комнатной температуре нитроглицерин не дает стационарного горения. Стационарное горение удается наблюдать при пониженном до 230—380 мм давлении, при котором температура кипения понижается до 210—225° С вместо 245° С при 760 мм.

Пример этот особенно убедителен потому, что при уменьшении давления температура горения может только понизиться, скорость горения заметно падает. Тепловые потери во вне, которыми обычно объясняют предел, только растут; трудно найти другое объяснение наблюдаемому факту.

Объяснения, которые выдвигает Андреев, носят качественный характер и предвосхищают развитые здесь более детально представления: так, Андреев пишет о необходимости прогрева для воспламенения конденсированного вещества, о возможности потухания вследствие рассеивания в толще вещества тепла, которое было сосредоточено в тонком слое у поверхности, и т. д.

В случае горения конденсированных веществ исследование нестационарных процессов с учетом неadiaбатичности горения, которое мы здесь не даем, приводит к следующим выводам:

1. При данном T_0 и свойствах вещества наличие теплоотдачи во вне приводит — при малой теплоотдаче — к уменьшению скорости пламени против адиабатического стационарного значения; при достаточно большой теплоотдаче — к невозможности горения.

2. В данных внешних условиях (диаметр трубки и т. п.) относительная теплоотдача, от которой зависят скорость и возможность горения, тем больше, чем меньше скорость горения; естественно поэтому существование предела возможности горения при низком давлении, зависящего от падения скорости горения с уменьшением давления (наряду с возможностью существования верхнего предела, зависящего от увеличения T_k с повышением давления — см. выше пример нитроглицерина).

3. Режим горения на пределе (в том числе и на пределе, зависящем от теплоотдачи) находится на границе устойчивости стационарного режима. Граница возможности стационарного режима (см. [11]) не достигается.

4. В одномерной теории может быть вычислена скорость на пределе в зависимости от величины, характеризующей теплоотдачу.

Во всех случаях

$$u'(T_{гк})e^{-1/2} > u'_{\text{пред}} > u_{\text{ад}}e^{\frac{1}{2}}, \quad (5.15)$$

где $u'_{\text{пред}}$ — скорость на пределе; $u_{\text{ад}}$ — скорость стационарного адиабатического горения [вычисленная по (5.3) без потерь во вне].

В свете определенных теоретических предсказаний желательно детальное экспериментальное исследование вопроса.

¹⁹ Наблюдавшаяся при 184° С скорость 0,62 мм/с. При более высокой температуре образование пузырьков мешает измерению. Приведенная в тексте цифра получена экстраполяцией к $T_k = 200^\circ \text{С}$.

Найденное условие касания (5.14) существенно для теории воспламенения. Необходимое условие воспламенения заключается в том, что при температуре поверхности T_K градиент должен быть не больше того, который отвечает касанию кривых φ_B . В точке B найдем согласно (5.8) и (5.14)

$$\varphi_B = (c_p' \rho' / \eta') (T_{гк} - T_B) u_B' = (\rho' c_p'' / \eta') (2RT_{гк}^2 / E) u' (T_{гк}) e^{-1}. \quad (5.16)$$

Значение градиента, необходимое для воспламенения, не зависит от температуры кфазы T_0 ; от T_0 зависят, однако, количество тепла и длительность прогрева, необходимые для того, чтобы у поверхности достичь $\varphi = \varphi_B$.

С точностью до порядка величины найдем

$$x_B \cong (T_K - T_0) / \varphi_B \cong (T_K - T_0) (E / 2RT_{гк}^2) (c_p' / c_p'') \kappa' e / u' (T_{гк}), \quad (5.17a)$$

$$t_B \cong [(T_K - T_0) / (E / 2RT_{гк}^2) (c_p' / c_p'')]^2 \kappa' e^2 / [u' (T_{гк})]^2, \quad (5.17b)$$

$$q_B \cong \rho' c_p' (T_K - T_0) x_B = (T_K - T_0)^2 (E / 2RT_{гк}^2) (c_p' / c_p'') \eta' e / u' (T_{гк}), \quad (5.17b)$$

где x_B — ширина прогретого слоя; t_B — необходимое время прогрева; q_B — расходуемое на прогрев количество тепла.

Отметим, что условие возможности стационарного горения (5.13) можно записать

$$(T_K - T_0) (E / 2RT_{гк})^2 c_p' / c_p'' \leq 1. \quad (5.18)$$

Подставляя в (5.17), мы получим верхний предел соответствующих величин (времени прогрева и количества тепла, необходимого для воспламенения) при наинизшей температуре, при которой горение еще возможно. С повышением температуры T_0 потребное для воспламенения количество тепла и время падают как $(T_K - T_0)^2$; опыт качественно согласуется с этим выводом. Отметим, что, кроме прогрева кфазы, для воспламенения необходимо еще зажечь образующиеся пары ВВ; потребное для этого количество тепла весьма мало по сравнению с расходом тепла на прогрев кфазы (приблизительно в отношении времен релаксации — см. начало параграфа).

Мы изложили выше вопрос о нестационарном горении применительно к вторичным взрывчатым веществам. Применительно к горению бездымного пороха возможным осложняющим фактором является его многокомпонентность; в этой связи интересен приведенный Андреевым [15] факт стационарного горения нитроглицерина, желатинированного 1% нитроклетчатки. В случае дымных порохов и трубочных составов существенной может быть роль конденсированных продуктов горения, прилипающих к горячей поверхности и аккумулирующих тепло.

Наконец, развитые соображения об условиях воспламенения и возможности горения могут быть приложены также к горению угля, жидкого топлива и т. п. за счет кислорода окружающей среды. В этих случаях в тепловом балансе играет роль также градиент температуры в кфазе (в угле или масле); целый ряд существенных отличий, в особенности иной вид кривой скорости горения в зависимости от параметров, делает необходимым специальное рассмотрение, здесь неуместное.

Наряду с вопросами воспламенения и возможности (предела) горения развитые представления существенны для горения ВВ или пороха в переменных условиях, в частности — при непостоянном давлении. Переменному давлению отвечает и переменная скорость горения; каждому значению

скорости горения отвечает свое значение градиента ϕ , устанавливающееся в стационарном режиме, именно при этом значении ϕ_0 и осуществляется стационарное значение скорости горения. Между тем при быстром изменении давления распределение температуры в к-фазе не успевает следовать за изменением давления; соответственно отличному от стационарного ϕ мы должны ожидать, что и скорость горения окажется отличной от стационарного значения. При быстром изменении давления скорость горения оказывается зависящей не только от мгновенного давления, но и от кривой его изменения, что искажает классический закон горения.

По замечанию Харитона, развитые соображения позволяют объяснить своеобразное явление затухания пороха в стволе орудия после вылета снаряда: при высоком давлении скорость горения велика, велик градиент температуры, тонок прогретый слой пороха. Вылет снаряда сопровождается резким падением давления. Порох вполне устойчиво способен гореть при атмосферном давлении, но это горение происходит с небольшой — сравнительно — скоростью, при малом ϕ , требует значительной толщины прогретого слоя. Поэтому прогрев пороха, горящего при высоком давлении, может оказаться недостаточным для воспламенения при атмосферном давлении, при быстром падении давления распределение температуры не успевает перестроиться, аномально крутой — для горения при низком давлении — градиент температуры приводит к пониженной температуре горения и к потуханию пороховых зерен, в частности и тех, которые остались в стволе. Было бы весьма интересно подробно проанализировать изменение распределения тепла в порохе в задаче внутренней баллистики, в манометрической бомбе и в орудии, и влияние его на закон горения.

В заключение выражаю искреннюю благодарность моим коллегам по институту А. Ф. Беляеву, О. И. Лейпунскому, Д. А. Франк-Каменецкому и Ю. Б. Харитону за интерес к работе и ценные указания и возможность обсуждения и использования их неопубликованных результатов.

РЕЗЮМЕ

1. Предложена схема горения бездымного пороха, предусматривающая его превращение в богатые энергией газообразные вещества путем гетерогенной реакции и последующую реакцию этих веществ с выделением теплоты горения в газовой фазе у поверхности пороха — по аналогии со схемой горения ВВ Беляева.

2. Рассмотрена теория стационарного горения конденсированных веществ (вторичных ВВ и порохов), определяющая распределение температуры, концентраций и скорость горения.

3. Учет экзотермической реакции в жидкой фазе приводит к невозможности стационарного горения при высокой температуре кипения. По достижении предела происходит переход горения в детонацию. Даны формулы для расчета условий перехода.

4. Построена нестационарная теория горения конденсированных веществ, основанная на том, что время релаксации распределения тепла в конденсированной фазе во много раз больше времени релаксации газовой фазы.

5. Предсказан на основании нестационарной теории предел горения, достигаемый тогда, когда скорость горения падает до 37% скорости горения при температуре кипения. Предел зависит от внутренней неустойчивости горения, а не от внешних тепловых потерь.

6. Построена на основании нестационарной теории теория воспламенения конденсированных веществ.

Потребное для воспламенения время и количество тепла определяются в основном прогревом конденсированной фазы и пропорциональны квадрату разности температуры кипения и начальной температуры.

Лаборатория горения.
Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
25 сентября 1942 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беляев А. Ф. — Журн. физ. химии, 1938, т. 12, с. 93.
2. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А. — Журн. физ. химии, 1938, т. 12, с. 100; наст. кн., ст. 19.
3. Беляев А. Ф. — Докл. АН СССР, 1939, т. 24, с. 253.
4. Muraour H. — C. r. Bull. chim. Soc., 1928, t. 187, p. 289; 1933, t. 4, p. 613.
5. Jamaga N. — Ztschr. ges. Schiess Sprengstwesen, 1930, Bd. 11, S. 113.
6. Langmuir I. — J. Amer. Chem. Soc., 1932, vol. 54, p. 2806.
7. Hellund A. — Phys. Rev., 1940, vol. 57, p. 319, 328, 737, 743.
8. Lewis B., Elbe G. — J. Chem. Phys., 1934, vol. 21, p. 537.
9. Франк-Каменецкий Д. А. — Журн. физ. химии, 1939, т. 13, с. 738.
10. Зельдович Я. Б., Семенов Н. Н. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1940, т. 10, с. 1116.
11. Беляев А. Ф. — Журн. физ. химии, 1940, т. 14, с. 1009.
12. Flamm P., Mache H. — Wien. Ber., 1917, Bd. 9, S. 126; Mache H. Die Physik der Verbrennungserscheinungen. Leipzig: Velta Co, 1918.
13. Беляев А. Ф. — В кн.: Сборник статей по теории горения/Под ред. К. К. Андреева, Ю. Б. Харитона. М.; Л.: Оборонгиз, 1940, с. 7.
14. Зельдович Я. Б. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1941, т. 11, с. 159; наст. кн., ст. 20.
15. Андреев К. К. — В кн.: Сборник статей по теории горения/Под ред. К. К. Андреева, Ю. Б. Харитона. М.; Л.: Оборонгиз, 1940, с. 39.†

КОММЕНТАРИЙ

Ценность комментируемой работы обусловлена прежде всего правильной теорией горения пороха, в которой химические превращения происходят и в конденсированной, и в газовой фазах — с определяющим влиянием второй на первую. Но первая фаза, прогретый слой в ней, играет важную роль аккумулятора тепла, что и вызывает своеобразные явления при нестационарном горении.

Центральной посылкой теории нестационарного горения порохов и взрывчатых веществ, разработанной ЯБ в комментируемой статье, является положение о быстрой перестраиваемости газовой фазы горения по сравнению с тепловыми изменениями в конденсированной фазе, что позволяет рассматривать газовую фазу как квазистационарную. Это фундаментальное свойство горящих конденсированных веществ позволяет не только существенно упростить решение задачи, сводя ее к анализу нестационарного распределения температуры в приповерхностном слое конденсированного вещества, но и не проводить детального рассмотрения сложной структуры зоны горения над веществом (многостадийности химического превращения, термического разложения и газификации диспергированных частиц конденсированного вещества и других процессов).

Следуя основной идее ЯБ, для описания нестационарного горения можно воспользоваться стационарными зависимостями скорости горения пороха от начальной температуры, которые снимаются в базовых баллистических экспериментах. Их можно пересчитать в виде зависимостей скорости горения от градиента температуры у поверхности пороха, пригодных и для нестационарного горения. В своей работе 1943 г. (она опублико-

вана позже, в 1964 г.¹⁾, ЯБ на основе такого феноменологического подхода предложил теорию нестационарного горения пороха при быстрых изменениях давления, в том числе и при настолько сильном его уменьшении, что порох гаснет. (Этот эффект получил широкое практическое применение — сбросом давления осуществляют отсечку тяги пороховых реактивных двигателей.)

В другой работе ЯБ рассматривал² взаимодействие пульсаций давления в пороховой ракетной камере при сверхзвуковом истечении продуктов горения с пульсациями скорости горения; оказалось, что при небольших размерах камеры сгорания возникает самовозбуждение колебаний, приводящее к автоколебательному режиму горения. По горению порохов и твердых ракетных топлив ЯБ с соавторами написал две монографии. В монографии «Импульс реактивной силы пороховых ракет»³ была предложена эффективная методика термодинамических расчетов продуктов горения пороха и их истечения через сверхзвуковое сопло для получения реактивной силы. Монография «Теория нестационарного горения пороха»⁴ посвящена нестационарным явлениям: воспламенению, горению с переменной скоростью, погасанию, пределам распространения, критерию устойчивого горения.⁵

По каждому из перечисленных направлений идеи ЯБ, изложенные в комментируемой работе, развивались и частично видоизменялись в последующих многочисленных теоретических и экспериментальных исследованиях. Так, эксперименты показали⁶, что область устойчивого горения пороха больше, чем предсказывалось теорией; теоретические исследования, которые в развитие идей ЯБ 1943 г. учли изменения температуры поверхности пороха, дали этому факту адекватное объяснение^{6,7}. Б. В. Новожилов обобщил феноменологический подход ЯБ к нестационарному горению на случай переменной температуры в зоне реакции газификации пороха и развил теорию нелинейных колебаний скорости горения при периодически изменяющемся давлении и автоколебаний за границей устойчивости⁸. Сопоставление основных результатов теории, известной теперь как теория Зельдовича—Новожилова, с экспериментальными данными, полученными в Институте химической физики АН СССР, выполнено в работе А. А. Зенина⁹.

Способность горящей поверхности пороха усиливать отражающиеся акустические волны была подробно исследована применительно к ракетным камерам сгорания¹⁰, теоретическое рассмотрение этого вопроса было выполнено С. С. Новиковым и Ю. С. Рязанцевым¹¹. Критические условия гашения пороха уменьшением давления стали объектом исследований¹², этот вопрос развивался также теоретически¹³. Экспериментально

¹ Зельдович Я. Б.— Журн. прикл. механики и техн. физики, 1964, № 3, с. 126—138.

² Зельдович Я. Б.— Журн. прикл. механики и техн. физики, 1963, № 1, с. 67—76.

³ Зельдович Я. Б., Ризин М. А., Франк-Каменецкий Д. А. Импульс реактивной силы пороховых ракет. М.: Оборонгиз, 1963. 186 с.

⁴ Зельдович Я. Б., Лейпунский О. И., Либрович В. Б. Теория нестационарного горения пороха. М.: Наука, 1975. 131 с.

⁵ Коротков А. И., Лейпунский О. И.— В кн.: Физика взрыва. М.: Физматгиз, 1953, вып. 3, с. 213—215.

⁶ Истратов А. Г., Либрович В. Б.— Журн. прикл. механики и техн. физики, 1964, № 5, с. 38—44.

⁷ Новиков С. С., Рязанцев Ю. С.— Журн. прикл. механики и техн. физики, 1965, № 1, с. 65—69.

⁸ Новожилов Б. В.— Журн. прикл. механики и техн. физики, 1965, № 4, с. 157—161; 1970, № 4, с. 73—78.

⁹ Зенин А. А. Физические процессы при горении и взрыве. М.: Атомиздат, 1980. 215 с.

¹⁰ Марголин А. Д., Позил П. Ф.— Физика горения и взрыва, 1971, т. 7, с. 188—194.

¹¹ Новиков С. С., Рязанцев Ю. С.— Журн. прикл. механики и техн. физики, 1966, № 2, с. 57—63.

¹² Ассовский И. Г., Истратов А. Г., Маршаков В. Н., Лейпунский О. И.— Физика горения и взрыва, 1967, т. 3, с. 232—238; 1969, т. 5, с. 3—11; 1977, т. 13, с. 200—205.

¹³ Истратов А. Г., Либрович В. Б., Новожилов Б. В.— Журн. прикл. механики и техн. физики, 1964, № 3, с. 139—144; 1971, № 4, с. 34—41.

изучалось воспламенение порохов¹⁴, анализировались различные режимы воспламенения конвективными и радиационными тепловыми потоками^{15, 16}. Имея под собой иную исходную базу, теория нестационарного горения порохов и твердых ракетных топлив в Советском Союзе развивалась иным путем, чем аналогичные исследования за рубежом, где не использовали положение о квазистационарности газовой фазы горения и анализировали, зачастую численными методами, ее нестационарную структуру. Сопоставление различных подходов к нестационарному горению выполнено в совместной американско-советской работе¹⁷.

Отметим, что некоторые вопросы, поставленные ЯБ в комментируемой статье, до сих пор не решены: например, о двух стадиях реакций азота в газе — до NO и затем раскисление до N₂; о конкретной структуре зоны газификации.

¹⁴ Мухеев В. Ф., Левашов Ю. В. — Физика горения и взрыва, 1973, т. 9, с. 506—511.

¹⁵ Либрович В. Б. — Журн. прикл. механики и техн. физики, 1963, № 6, с. 74—79.

¹⁶ Ассовский И. Г. — Дис. ...канд. физ.-мат. наук. М.: Ин-т проблем механики АН СССР, 1973.

¹⁷ Summerfield M., Caveny L. H., Battista R. A., Kubota N., Gostinzev Yu. A. — AIAA Pap., 1970, N 70, p. 667—672.

25

ОКИСЛЕНИЕ АЗОТА ПРИ ГОРЕНИИ *

Совместно с П. Я. Садовниковым и Д. А. Франк-Каменецким

§ 6. ТЕОРИЯ ПОДОБИЯ

ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ВО ВЗРЫВЕ

Рассмотрим вопрос о величинах, определяющих количество окиси азота в продуктах взрыва. Нетрудно их перечислить: концентрации кислорода и азота в продуктах взрыва, температура взрыва (зависящая, в первую очередь, от содержания горючего во взрывчатой смеси), скорость охлаждения продуктов взрыва, выражение константы равновесия C [теплота реакции Q и предэкспоненциальный множитель B , $C = B \exp(-Q/RT)$], выражение константы скорости реакции разложения окиси азота K [теплота активации A и предэкспоненциальный множитель D , $K = D \exp(-A/RT)$]. Константа скорости образования окиси азота K' выражается через K и C , и потому можно ее не рассматривать¹.

Ограничимся взрывами практически мгновенными: в этом случае мы можем не рассматривать время достижения максимальной температуры и теплотопотери за это время. Максимальную температуру в этом случае можно отождествить с теоретической температурой взрыва. Но и после таких упрощений число величин, определяющих интересующий нас выход окиси азота, остается большим. Задача теории подобия заключается в том, чтобы логическим анализом и анализом размерностей рассматриваемых величин представить интересующие нас зависимости в виде, наиболее простом и удобном для

* Из кн.: Зельдович Я. Б., Садовников П. Я., Франк-Каменецкий Д. А. Окисление азота при горении. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947. 147 с. В настоящей книге публикуются параграфы 6 и 7 главы II «Кинетика реакции во взрыве», с. 43—57.

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

экспериментального исследования. Первый шаг заключается в вычислении равновесного при теоретической температуре содержания окиси азота — $[\text{NO}]$. Эта величина, в которую входят O_2' , N_2 , B , Q , $T_{\max}$, является естественным масштабом для интересующего нас количества окиси азота в продуктах взрыва — NO . Мы можем определить безразмерный выход окиси азота как отношение $\text{NO}/[\text{NO}]$.

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

Безразмерный выход зависит от подвижности реакции; но что считать мерой подвижности реакции? В первую очередь мы обращаемся к величине константы скорости реакции при максимальной температуре K ($T_{\max}$), сокращенно $K_{\max}$. Однако безразмерный выход окиси азота может зависеть лишь от безразмерного критерия подвижности. Константа скорости бимолекулярной реакции имеет размерность (время) $^{-1}$ · (концентрация) $^{-1}$. Безразмерный критерий подвижности мы получим из константы скорости, только умножив ее на время реакции τ (зависящее от скорости охлаждения) и на концентрацию; за масштаб концентрации была еще раньше выбрана равновесная концентрация $[\text{NO}]$ при теоретической температуре. Таким образом, безразмерный критерий подвижности реакции имеет вид

$$K_{\max} \tau [\text{NO}], \quad (6.1)$$

и теория подобия приводит к существованию зависимости

$$\text{NO}/[\text{NO}] = f(K_{\max} \tau [\text{NO}]). \quad (6.2)$$

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

$$d\text{NO}/dt = K' \text{N}_2 \cdot \text{O}_2' - K \text{NO}^2. \quad (6.3)$$

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

$$d\text{NO}/dt = K (\text{NO})^2 - K \text{NO}^2. \quad (6.4)$$

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

$$t = 0, \quad T = T_{\max}, \quad K = K_{\max}, \quad (\text{NO}) = [\text{NO}]. \quad (6.5)$$

В произвольный момент времени t

$$K = K'_{\max} f_1(t/\tau); \quad (\text{NO}) = [\text{NO}] f_2(t/\tau). \quad (6.6)$$

Дифференциальное уравнение кинетики может быть записано в следующем виде:

$$\frac{d\text{NO}/[\text{NO}]}{dt/\tau} = K'_{\max} [\text{NO}] f_1 \frac{t}{\tau} \left(f_2^2 \frac{t}{\tau} - \frac{[\text{NO}^2]}{[\text{NO}]^2} \right). \quad (6.7)$$

Отсюда следует, что интересующая нас безразмерная величина $\text{NO}/[\text{NO}]$ в конце процесса, при большом t/τ , является интегралом уравнения, в которое, кроме общих для всех взрывов функций f_1 и f_2 , входит только характерное для данного взрыва значение произведения $K'_{\max} \tau [\text{NO}]$, введенного выше критерия подвижности. Таким образом, рассмотрение дифференциального уравнения приводит к полученному нами выше методом анализа размерностей соотношению (6.2). Точное определение величины τ и интегрирование уравнения кинетики в определенных предположениях о виде f_1 и f_2 отложим до следующего § 7. Здесь мы найдем при помощи качественных соображений выражения функции f формулы (6.2), изображающей зависимость безразмерного выхода от критерия подвижности в двух предельных случаях — весьма малой и весьма большой подвижности реакции.

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

$$\text{NO} = K'_{\max} \text{N}_2 \cdot \text{O}_2 \tau = K'_{\max} [\text{NO}]^2 \tau, \quad (6.8)$$

или в форме зависимости между безразмерными величинами

$$\text{NO}/[\text{NO}] = K'_{\max} [\text{NO}] \tau. \quad (6.9)$$

Так как безразмерный выход всегда меньше 1, т. е. $\text{NO} < [\text{NO}]$, очевидно, что последнее соотношение может быть справедливо лишь при $K'_{\max} [\text{NO}] \tau < 1$; его можно рассматривать как первый член разложения в ряд функций f формулы (6.2) по степеням $K'_{\max} [\text{NO}] \tau$.

Второй предельный случай большого критерия подвижности реакции $K'_{\max} [\text{NO}] \tau \gg 1$ осуществляется в смесях, богатых горючим.

Для получения зависимости обратимся к тому экспериментальному факту, что предварительная добавка окиси азота в этих смесях практически не влияет на содержание окиси азота в охлажденных продуктах взрыва. Отсюда можно заключить, что в рассматриваемом предельном случае абсолютное количество окиси азота в продуктах не зависит от достигнутой во взрыве максимальной температуры. Действительно, сравним в одинаковых условиях два взрыва, в одном из которых достигнута температура $T_{\max 1}$, а в другом $T_{\max 2}$, причем $T_{\max 1} > T_{\max 2}$; и обе температуры настолько высоки, что подвижность можно считать высокой. Во втором взрыве, в котором максимальная температура $T_{\max 2}$ по условию выше, чем в первом, температура $T_{\max 1}$ достигается в какой-то момент в ходе охлаждения. В чем заключается разница между состоянием продуктов второго взрыва в этот момент и начальным состоянием продуктов первого взрыва, когда температуры их одинаковы и равны $T_{\max 1}$? Продукты второго взрыва в этот момент,

после определенного периода охлаждения, уже содержат значительное количество окиси азота; продукты первого взрыва в начальный момент окиси азота не содержат. Но, как уже упоминалось, из специальных опытов с добавкой окиси азота в исходную смесь (см. § 5, табл. 3) мы знаем, что содержание окиси азота в смеси в первый момент после взрыва не влияет на выход окиси азота в продуктах взрыва в случае высокой температуры взрыва.

Воспользуемся утверждением о независимости выхода от максимальной температуры взрыва для определения вида функциональной зависимости f формулы (6.2) при

$$K_{\max} [\text{NO}] \tau \gg 1.$$

Для этого выпишем в явном виде:

$$\begin{aligned} \text{NO} &= [\text{NO}] f(K_{\max} [\text{NO}] \tau) = \\ &= C(T_{\max}) \sqrt{N_2 \cdot O_2} f(K_{\max}(T_{\max}) C(T_{\max}) \sqrt{N_2 \cdot O_2} \tau) = \\ &= B \exp(-Q/RT_{\max}) \sqrt{N_2 \cdot O_2} f(D \exp(-A/RT_{\max}) \times \\ &\times B \exp(-Q/RT_{\max}) \sqrt{N_2 \cdot O_2} \tau). \end{aligned} \quad (6.10)$$

Для того чтобы определенная таким образом величина NO не зависела от $T_{\max}$, т. е. для того чтобы сократилась зависимость от $T_{\max}$ равновесного количества $[\text{NO}]$ и критерия подвижности $K[\text{NO}] \tau$, необходимо, чтобы функция f была степенной с показателем $-Q/(A+Q)$. Положив округленно $A = 4Q = 86$ ккал/моль, получаем предельный закон выхода окиси азота в смесях с высокой температурой взрыва и большой подвижностью реакции. В форме связи между безразмерными критериями закон имеет вид'

$$\text{NO}/[\text{NO}] = \alpha (K_{\max} [\text{NO}] \tau)^{-0,2}. \quad (6.11)$$

Раскрывая выражения $[\text{NO}]$ и $K_{\max}$, перепишем последнюю формулу в виде, показывающем независимость выхода от температуры:

$$\text{NO} = \alpha (B \sqrt{N_2 \cdot O_2})^{0,8} D^{-0,2} \tau^{-0,2}. \quad (6.12)$$

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

Формулы (6.11) и (6.12) являются примером силы методов теории подобия, так как из соображений о температурной зависимости выхода окиси азота удалось вывести совершенно неочевидную зависимость этого выхода от скорости охлаждения (т. е. от времени τ). Как видно из формулы, опыт со взрывом весьма высокой температуры позволяет найти D измерением скорости охлаждения и количества окиси азота в продуктах, без учета достигнутой во взрыве температуры.

Вследствие сложного распределения температуры в продуктах взрыва (Махе-эффект, см. § 3) возможность расчета D и абсолютного значения константы скорости безотносительно к $T_{\max}$ весьма полезна и была нами использована (см. ниже, § 8). Физический смысл формул, относящихся ко второму предельному случаю, можно пояснить так: конечный выход окиси азота определяется не максимальной температурой, а той температурой, при которой разложение окиси азота перестает следовать за падением равновесного коли-

чества в ходе охлаждения, окись азота «замерзнет». Температура эта T_3 при данной скорости охлаждения зависит от скорости реакции, и, наоборот, зная температуру «замерзания» реакции, можно определить абсолютное значение константы скорости. О температуре замерзания реакции можно судить по конечному выходу NO, приравнивая его равновесному содержанию $[\text{NO}]_3$ при температуре замерзания. Выведенные выше формулы можно получить таким расчетом, если условие замерзания написать в виде

$$K(T_3)[\text{NO}]_3\tau = K(T_3)\text{NO} \cdot \tau = \text{const.} \quad (6.13)$$

В этой формуле K и $[\text{NO}]_3$ взяты при температуре замерзания T_3 ; величина константы (const) не может быть найдена рассуждениями. Эта константа однозначно связана с константой α формулы (6.11), теоретический расчет которой дан в следующем параграфе.

В целом теория подобия сводит вопрос о количестве окиси азота, образующейся при взрывах, к одной серии опытов, которой в принципе достаточно для определения характеристической кривой в безразмерных координатах $\text{NO}/[\text{NO}]$ в зависимости от $K_{\max}[\text{NO}]\tau$; такая кривая, полученная из опытов с водородными смесями с равным содержанием кислорода и азота в продуктах взрыва при $P_0 = 200$ мм и объеме сосуда 3 л, представлена на рис. 14;

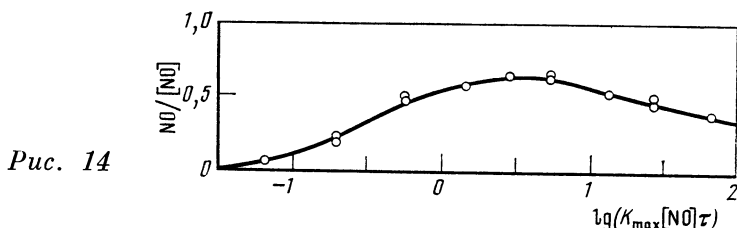


Рис. 14

величина $K_{\max}[\text{NO}]\tau$ отложена в логарифмическом масштабе. При построении рис. 1 мы воспользовались тем выражением произведения $K\tau$, которое получилось при обработке данных по образованию и разложению окиси азота,

$$K\tau = 1,86 \cdot 10^6 \exp(-82\,000/RT). \quad (6.14)$$

Пользуясь этим выражением², относящимся к определенным условиям, и зная, как зависит скорость охлаждения от условий (размера сосуда, давления, состава продуктов взрыва), мы сумеем рассчитать выход окиси азота в любом случае. Для этого термодинамическим расчетом найдем $T_{\max}$ и $[\text{NO}]$, подсчитаем по (6.14) $K\tau$, учтем изменение τ в условиях рассматриваемого опыта по сравнению с опытами серии, послужившей для вывода (6.14), и далее по кривой рис. 1 найдем $\text{NO}/[\text{NO}]$, соответствующее новому (с учетом изменения τ) значению $K_{\max}[\text{NO}]\tau$. Как видно из рис. 14, $\text{NO}/[\text{NO}]$ достигает максимума около 0,65—0,68 при определенном значении $K_{\max}[\text{NO}]\tau$ и уменьшается в обе стороны. Один и тот же фактор, изменяющий $K_{\max}[\text{NO}]\tau$ в определенное число раз, будет изменять выход окиси азота в ту или другую сторону в зависимости от того, в какой области производится исследование — до или после максимума характеристической кривой. Так, можно было предвидеть, что повышение давления или увеличение размера сосуда

² Выражение (6.14) является уравнением прямой, проведенной на рис. 13, § 5.

будет увеличивать количество окиси азота при малом $K_{\max} [\text{NO}] \tau$ (низкой температуре взрыва) и уменьшать выход окиси азота при большом $K_{\max} [\text{NO}] \tau$. Вывод этот был подтвержден Франк-Каменецким (см. главу IV) в отношении влияния размеров сосуда и нами (см. § 8) и позже Садовниковым (см. главу V) в гораздо более широком интервале в отношении влияния давления.

§ 7. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ОБРАТИМОЙ БИМОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕАКЦИИ ВО ВЗРЫВЕ

Нам предстоит здесь решить до конца, до численных результатов, задачу о протекании обратимой бимолекулярной реакции в условиях переменной температуры, учитывая различную зависимость скорости прямой и обратной реакции от температуры. Мы ограничиваемся рассмотрением мгновенного взрыва, т. е. мгновенного подъема температуры до максимального значения, за которым следует охлаждение продуктов взрыва. Именно в ходе охлаждения и разыгрываются интересующие нас процессы образования и разложения окиси азота.

Математическая формулировка задачи определяется законом охлаждения. С одной стороны, желательно, чтобы при выбранном законе охлаждения сохранилось подобие (см. предыдущий § 6); тогда математическая задача сведется к определению одной функции, дающей зависимость безразмерного выхода от критерия подвижности. Для того чтобы было подобие, необходимо [см. формулы (6.6) и (6.7)], чтобы законы изменения константы скорости и равновесного количества при изменении температуры в ходе охлаждения были универсальными. При данном законе изменения температуры изменение константы скорости и равновесного количества зависит также от теплоты активации и теплоты реакции. С другой стороны, очевидно, что закон охлаждения должен формулироваться так, что в данных условиях скорость охлаждения зависит только от температуры газа, но не зависит ни от теплоты активации, ни от равновесного количества окиси азота. Обоим условиям удовлетворяет единственный закон

$$dT/dt = -aT^2, \quad (7.1)$$

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

¹ Для доказательства напомним необходимое условие [см. (6.6)]:

$$K = D \exp(-A/RT) = K_{\max} f_1(t/\tau).$$

Прологарифмируем это выражение:

$$\ln K = \ln D - A/RT = \ln K_{\max} + \ln f_1(t/\tau)$$

и продифференцируем его по времени:

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

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

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

Этот закон охлаждения дает

$$1/T = at + 1/T_{\max}; \quad (7.2)$$

$$K = D \exp(-A/RT) = D \exp(-A/RT_{\max} - aAt/R) = \\ = K_{\max} \exp(-aAt/R); \quad (7.3)$$

$$(\text{NO}) = \sqrt{N_2 \cdot O_2} B \exp(-Q/RT) = \sqrt{N_2 \cdot O_2} B \exp(-Q/RT_{\max} - aQt/R) = \\ = [\text{NO}] \exp(-aQt/R). \quad (7.4)$$

Определим время реакции τ следующей формулой:

$$\tau = R/A'a = R/a (A + 2Q) = R/6aQ, \quad (7.5)$$

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

$$K' = K'_{\max} \exp(-t/\tau); \quad K = K_{\max} \exp(-4t/6\tau); \\ (\text{NO}) = [\text{NO}] \exp(-t/6\tau). \quad (7.6)$$

Напомним, что K' — константа скорости образования; K — константа скорости разложения окиси азота. Таким образом, время реакции τ , вычисленное по формуле (7.5), представляет собой то время, в течение которого скорость прямой реакции образования окиси азота падает в e раз.

Введенный закон охлаждения действительно дает универсальные законы изменения констант и, следовательно, обеспечивает подобие хода реакции во взрывах при равном $K_{\max}[\text{NO}]\tau$. Наконец, закон охлаждения (7.1) отлично согласуется с экспериментальными данными по охлаждению продуктов взрыва в широком интервале 3000—1500 К; как эмпирический закон (7.1) был предложен Боном [1]. Позже правильность его подтвердил Садовников. Дифференциальное уравнение обратимой реакции при этом имеет вид

$$d(\text{NO}/[\text{NO}])/d(t/\tau) = \\ = K_{\max}[\text{NO}] \tau \exp(-4t/6\tau) [\exp(-2t/6\tau) - \text{NO}^2/[\text{NO}]^2]. \quad (7.7)$$

Надлежит интегрированием уравнения при начальном условии

$$\text{NO}/[\text{NO}] = 0, \quad \text{при} \quad t/\tau = 0, \quad (7.7a)$$

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

$$\text{NO}/[\text{NO}] \quad \text{при} \quad t/\tau \rightarrow \infty. \quad (7.76)$$

Легко решить задачу при малом $K_{\max}[\text{NO}]\tau$; в этом случае мало и $\text{NO}/[\text{NO}]$; пренебрегая квадратом этой величины в скобках, т. е. пренебрегая разло-

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

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

жением окиси азота, найдем

$$d(\text{NO}/[\text{NO}])/d(t/\tau) = K_{\max} [\text{NO}] \tau \exp(-t/\tau), \quad (7.8)$$

$$\text{NO}/[\text{NO}] = K_{\max} [\text{NO}] \tau [1 - \exp(-t/\tau)], \quad (7.9)$$

$$\text{при } t/\tau \rightarrow \infty \quad \text{NO}/[\text{NO}] = K_{\max} [\text{NO}] \tau. \quad (7.10)$$

Последняя формула совпадает с выражением (6.9) и оправдывает название «времени реакции во взрыве», которое мы дали величине τ , определенной по формуле (7.5).

Для интегрирования уравнения в общем случае, при произвольном $K_{\max} [\text{NO}] \tau$, были введены новые переменные

$$x = \exp(-t/6\tau)(6K_{\max} [\text{NO}]\tau)^{1/6}; \quad (7.11)$$

$$y = \text{NO}(6K_{\max} [\text{NO}]\tau)^{1/6}/[\text{NO}],$$

которые преобразуют уравнение (7.7) к виду

$$dy/dx = x^3 (y - x^2). \quad (7.12)$$

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

$$t/\tau = 0; \quad x = x_0 = (6K_{\max} [\text{NO}] \tau)^{1/6}; \quad y = 0. \quad (7.13)$$

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

$$y \text{ при } x = 0. \quad (7.14)$$

Уравнение (7.12) типа Рикатти не интегрируется в элементарных функциях. Однако оно имеет замечательное свойство [2]: прямой подстановкой можно доказать, что двойное отношение любых четырех интегралов уравнения y, ξ, η, θ не изменяется при изменении аргумента x

$$\frac{d}{dx} \left[\frac{y - \eta}{y - \theta} \frac{\xi - \eta}{\xi - \theta} \right] = 0, \quad (7.15)$$

откуда

$$\frac{y - \eta}{y - \theta} \frac{\xi - \eta}{\xi - \theta} = \Gamma = \text{const.} \quad (7.16)$$

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

$$y = \frac{\eta(\xi - \theta) - \Gamma\theta(\xi - \eta)}{\xi - \theta - \Gamma(\xi - \eta)}, \quad (7.16a)$$

если найдены, например, численным интегрированием три частных интеграла ξ, η, θ . Таких три частных интеграла были найдены нами разложением в ряды по степеням x при $x \ll 1$, разложением в ряд по степени $1/x$ при $x \gg 1$ и численным интегрированием по методу Рунге в средней области. При любом заданном значении $K_{\max} [\text{NO}] \tau$ находим соответствующее x_0 по формуле (7.13), далее определяем константу Γ интересующей нас интегральной кривой, подставляя в (7.16) $y = 0$ и значения η, ξ, θ при $x = x_0$, наконец, определяем конечный выход, находя $y(0)$ по формуле (7.16a) подстановкой найденного Γ и значений η, ξ, θ при $x = 0$ и переходя от $y(0)$ к NO

по формуле (7.14). Таким способом была построена вся кривая

$$\text{NO}/[\text{NO}] = f(K_{\max} [\text{NO}] \tau),$$

которая представлена на рис. 15. На этом же рисунке представлены и полученные интегрированием уравнения предельные законы:

$$\text{NO}/[\text{NO}] = K_{\max} [\text{NO}] \tau, \quad (7.17)$$

совпадающий с истинной кривой при $K_{\max} [\text{NO}] \tau \leq 0,3$, и

$$\text{NO}/[\text{NO}] = 0,745(K_{\max} [\text{NO}] \tau)^{1/2}, \quad (7.18)$$

совпадающий с истинной кривой при $K_{\max} [\text{NO}] \tau \geq 3$. На рис. 2 дана также кривая максимального достигаемого в ходе взрыва количества окиси азота

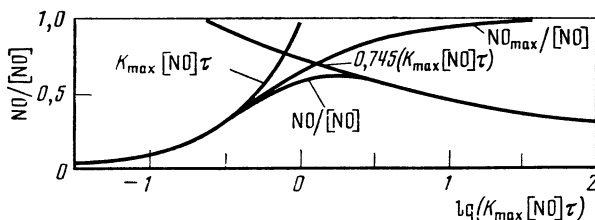


Рис. 15

$\text{NO}_{\max}/[\text{NO}]$; количество, равное $\text{NO}_{\max}$, может быть получено при мгновенном охлаждении продуктов взрыва в соответствующий момент. Расхождение между кривыми $\text{NO}_{\max}/[\text{NO}]$ и $\text{NO}/[\text{NO}]$ характеризует разложение окиси азота в ходе естественного охлаждения продуктов взрыва после достижения максимальной концентрации $\text{NO}_{\max}$. Сопоставление опытных данных с расчетами (кривые рис. 14 и 15, а также данные по разложению окиси азота) показывает общее качественное согласие опыта и теории как в отношении вида зависимостей, так и в отношении численного значения максимального выхода (от 0,65 до 0,68 — из опытных данных и 0,65 по расчету).

Вместе с тем имеются определенные количественные расхождения. Расчет дает для неизменяемой при взрыве концентрации в пределе при низкой температуре взрыва

$$\{\text{NO}\}/[\text{NO}] \leq \sqrt{2/3} = 0,82, \quad (7.19)$$

тогда как на опыте (ср. рис. 12, § 5)

$$\{\text{NO}\}/[\text{NO}] \cong 1. \quad (7.20)$$

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

Расхождения, естественно, объясняются неравномерным распределением температуры в продуктах взрыва (Махе-эффект). Вследствие большой теплоты активации реакции образования окиси азота неравномерность температуры существенно увеличивает среднюю скорость реакции, даже при неизменной средней температуре продуктов взрыва. Теплота активации разложения меньше и скорость разложения увеличивается в меньшей степени, чем и объясняется увеличение $\{\text{NO}\}/[\text{NO}]$. Истинное значение константы скорости примерно в 2 раза меньше, чем было получено в § 5 и принято при построении рис. 14 (§ 6). Такому изменению константы отвечает сдвиг кривой рис. 14 влево, после которого опытная и расчетная кривая совпадут

при больших $K_{\max} [\text{NO}]$; при малых $K_{\max} [\text{NO}]$ опытная кривая даст $\text{NO}/[\text{NO}]$ в 2 раза больше теоретического, что объясняется влиянием Махе-эффекта и согласуется с изменением $\{\text{NO}\}/[\text{NO}]$ в этих смесях. Не приводя здесь детальных расчетов реакции при учете Махе-эффекта, сделаем важный для дальнейшего качественный вывод: для надежного определения константы скорости реакции следует пользоваться данными по взрывам с высокой температурой, сопоставляя их с предельным законом с показателем — $1/5$ [формула (7.18)], в котором выпадает максимальная температура взрыва [см. формулы (6.11) и (6.12)]. Наконец, было теоретически рассмотрено образование окиси азота в том случае, если в ходе опыта производится резкое изменение (увеличение) скорости охлаждения — так называемая «закалка», применяемая с целью уменьшить разложение окиси азота в ходе охлаждения и таким образом повысить выход окиси азота в богатых смесях. Экспериментально этот вопрос рассмотрен в главе V.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bone W. Gaseous combustion of high pressures. L., 1929.
2. Weyr E.— Abh. Böhm. Ges. Wissensch., 1875, Bd. 6, S. 8. Цит. по: Schlesinger H. Lehrbuch der Differentialgleichungen. 1912.

26

ОКИСЛЕНИЕ АЗОТА ПРИ ГОРЕНИИ И ВЗРЫВАХ*

Образование окислов азота при горении и взрывах изучалось многими учеными, однако до сих пор нет единого мнения по вопросу о природе и механизме этого процесса. Нернст [1] полагал, что при взрыве вследствие высокой температуры идет прямая бимолекулярная реакция молекулярного кислорода с молекулярным азотом. Габер [2] приписывал заряженным частицам в пламени каталитическую роль. Бон [3] считал, что в пламени происходит активизация азота. Поляков [4, 5] считает окись азота продуктом обрыва цепей цепной реакции горения.

В Институте химической физики АН СССР в 1935—1940 гг. было проделано широкое исследование вопроса в разнообразных условиях. Это исследование привело к вполне определенным выводам о термической реакции, идущей по цепному механизму, не связанному с горением. Подробно результаты этой работы будут опубликованы в другом месте в статьях автора, Франк-Каменецкого и Садовникова *². Ниже даем краткую сводку результатов, полученных автором.

С точки зрения современной кинетики вопрос распадается на три:

1. Является ли реакция индуцированной или термической, т. е. влияет ли химическая реакция горения и взрыва каким-либо специфическим образом — электронами, излучением или активными центрами — на окисле-

* Доклады Академии наук СССР, 1946, т. 51, № 3, с. 213—216.

*² Эти результаты были обобщены в книге: Зельдович Я. Б., Садовников П. Я., Франк-Каменецкий Д. А. Окисление азота при горении (см. предыдущую статью).— Прим. ред.

ние азота, или же горение и взрыв играют лишь роль источника тепла, обеспечивающего высокую температуру, а реакция окисления азота при этом идет в точности так же, как она шла бы в соответствующей смеси кислорода и азота при той же температуре при любом другом способе нагревания.

2. Если реакция термическая, то каковы ее законы протекания, т. е. какова формальная кинетика реакции, зависимость скорости реакции от концентраций NO , N_2 , O_2 и температуры, и, наконец,

3. Вопрос об истинном механизме реакции, т. е. о тех элементарных актах, которые приводят к наблюдаемым формально-кинетическим законам.

Для решения первого вопроса была проделана следующая работа. Изучена зависимость количества окиси азота от состава смеси при взрывах смесей различных горючих (H_2 , CO , C_2H_4 , CH_4) с кислородом и азотом. Во всех смесях, за исключением наиболее разбавленных, при данном проценте горючего количество NO пропорционально $\sqrt{\text{N}_2 \cdot \text{O}_2'}$, где O_2' — концентрация кислорода в продуктах горения. Отношение $\text{NO}/\sqrt{\text{N}_2 \cdot \text{O}_2'}$ закономерно растет с ростом содержания горючего, т. е. с ростом температуры горения. При одинаковой температуре оно приблизительно одинаково для различных горючих. Такое полное отсутствие какой-либо химической специфики является аргументом в пользу термического характера окисления азота.

Исследовано влияние начальной температуры взрывчатой смеси на количество окиси азота на примере смесей $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ и $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{N}_2$; показано, что отношение $\text{NO}/\sqrt{\text{N}_2 \cdot \text{O}_2'}$ зависит от полной энергии (суммы тепловой и химической энергии) смеси, так что подогрев вполне эквивалентен увеличению содержания горючего в соответствии с термической точкой зрения. Прделаны точные расчеты температуры взрыва и равновесного химического состава, в частности — равновесного количества окиси азота при температуре взрыва. На примере смесей окиси углерода с воздухом при начальном давлении 5 атм экспериментально и теоретически исследован случай медленного горения с большими тепловыми потерями за время взрыва и выяснено соотношение между средней температурой, измеряемой по давлению, и истинной температурой газа. Измеренные химическим анализом количества окиси азота в продуктах взрыва во всех случаях меньше равновесных при максимальной температуре, что согласуется с представлением о термической реакции.

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

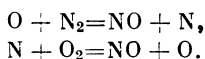
Решение вопроса о величине скорости и зависимости скорости реакции от температуры и — в первом приближении — от состава реагирующего газа потребовало ввиду сложных условий взрыва ряда опытов и расчетов. Прделаны взрывы смесей с заранее добавленным известным количеством окиси азота. Определялось содержание окиси азота после взрыва и, в частности, то количество окиси азота, которое при взрыве остается неизменным. Скорость реакции разложения NO пропорциональна квадрату concentra-

ции NO. Определена теплота активации разложения окиси азота, около 82 ккал/моль, и теплота активации образования окиси азота, около 125 ккал/моль. В смесях с малым содержанием горючего (низкая температура взрыва $T_{\max}$) неизменное при взрыве количество окиси азота весьма близко к равновесному количеству [NO] при $T_{\max}$. Количество окиси азота, образующейся без предварительной добавки окиси азота, в этом случае мало вследствие того, что реакция медленна и охлаждение наступает раньше достижения равновесия. В смесях, богатых горючим (высокая температура взрыва $T_{\max}$), происходит значительное обратное разложение окиси азота в процессе охлаждения.

Дальнейшее развитие вопроса требовало учета специфики протекания обратимой реакции при взрыве, т. е. в условиях переменной температуры. Была развита теория подобия химической реакции во взрыве: безразмерная концентрация окиси азота (которую мы определили как отношение концентрации к равновесной концентрации при наивысшей температуре) представляет собой универсальную функцию другого безразмерного критерия, характеризующего подвижность реакции в данном взрыве. Этот критерий строится из константы скорости, равновесной концентрации и времени охлаждения. Были найдены предельные выражения универсальной функций как в области, в которой реакция не успевает пройти и увеличение подвижности повышает концентрацию азота, так и в области, в которой подвижность реакции велика и в ходе охлаждения происходит значительное разложение окиси азота — тем большее, чем больше подвижность.

При законе охлаждения, полностью удовлетворяющем требованиям теории подобия, была полностью развита математическая теория обратимой бимолекулярной реакции. Прделаны все численные расчеты для образования окиси азота; найдена упомянутая выше универсальная функция. Исследовано образование окиси азота при взрывах водородных смесей при атмосферном начальном давлении. Показано, что влияние изменения давления в пределах от 200 мм до 1 атм согласуется с теорией; по данным о скорости охлаждения продуктов взрыва и о количестве окиси азота в продуктах взрыва с помощью теории вычислены абсолютные значения скоростей реакции образования и распада окиси азота. Предсказано, что, так же, как и повышение давления, увеличение размеров сосуда увеличит выход окиси азота в смесях, бедных горючим, и уменьшит выход окиси азота в смесях, богатых горючим, за счет изменения времени охлаждения. Этот вывод был подтвержден Франк-Каменецким. Таким образом, была развита формальная кинетика реакции с учетом сложных условий ее протекания, что позволило объяснить наблюдаемые на опыте зависимости и по экспериментальным данным найти абсолютное значение скорости реакции.

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



Цепной механизм приводит к выражению скорости реакции

$$d\text{NO}/dt = \text{O}_2^{-1/2} (K''\text{N}_2 \cdot \text{O}_2 - K'''\text{NO}^2),$$

в котором K'' и K''' представляют сложные выражения, составленные из констант скоростей элементарных актов. При этом соотношение K'' и K''' таково, что скорость реакции тождественно обращается в нуль, когда концентрации окиси азота, азота и кислорода удовлетворяют условию термодинамического равновесия. Абсолютное значение скорости реакции вполне согласуется с цепным механизмом. Так как скорость распада пропорциональна квадрату концентрации окиси азота, остаются в силе все выводы формально кинетических расчетов, проделанных в предположении бимолекулярной реакции. Цепной механизм реакции не противоречит представлению о термической природе реакции, так как концентрация активных центров реакции — атомов кислорода и азота — полностью определяется концентрациями молекулярного кислорода и азота и мгновенной температурой газа, а реакция горения топлива прямого влияния на реакцию окисления азота не оказывает. Цепной механизм приводит к зависимости от содержания кислорода константы скорости, которая была бы постоянной при простом бимолекулярном механизме.

Проделаны опыты со смесями с весьма малым содержанием кислорода. По аналогии со способом создания и поддержания малых концентраций водородных ионов в буферных смесях и электрохимии были применены смеси с избытком горючего, в которых малая концентрация кислорода определялась подвижным равновесием диссоциации $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$. Опыты с определенностью показали правильность нового, следующего из цепного механизма, выражения для скорости реакции.

Благодаря тщательному рассмотрению условий реакции во взрыве определение количества вещества в продуктах взрыва стало точным кинетическим методом. Этот метод позволил исследовать кинетику реакции, протекающей за тысячные и сотые доли секунды при температуре, достигающей 2000—3000 К, и полностью выяснить закон протекания и механизм химической реакции наиболее простых и распространенных веществ — кислорода и азота.

Поступила в редакцию
25 сентября 1945 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Nernst W.* — *Ztschr. anorg. und allg. Chem.*, 1905, Bd. 45, S. 120.
2. *Haber F., Coates M.* — *Ztschr. phys. Chem.*, 1909, Bd. 69, p. 338.
3. *Bone W.* *Gaseous combustion at high pressures.* L., 1929.
4. *Эльженбард А. Г., Генкина Р. И., Поляков М. В.* — *Журн. физ. химии*, 1939, т. 13, с. 464.
5. *Genkina R. I., Poljakow M. V.* — *Acta physicochim. URSS*, 1939, vol. 11, p. 443.

КОММЕНТАРИЙ

Значение комментируемых работ для науки о горении велико с разных точек зрения. Выполнено детальное исследование кинетики окисления азота при высоких температурах, доказан и изучен механизм цепной неразветвленной реакции с активными центрами — атомами кислорода и азота, — играющий основную роль в образовании и распаде окиси азота. Этот механизм тщательно проверен экспериментально — результаты экспериментов и сопоставление с теорией составляют содержание других разделов монографии «Окисление азота при горении», не вошедших в настоящую книгу, а также подробной статьи ЯБ¹.

¹ *Zeldovich Ya. B.* — *Acta physicochim. URSS*, 1946, vol. 21, p. 577—628.

Более того, эксперименты, следуя теоретической схеме, позволили определить энергии активации элементарных актов, необходимые для дальнейших исследований окисления азота. Предложенный и теоретически обоснованный метод «закалки» продуктов реакции их быстрым охлаждением (дана полная математическая трактовка метода «закалки») нашел в дальнейшем широкое применение для анализа промежуточных и конечных продуктов реакции. В условиях изменяющейся температуры введено критериальное описание процесса окисления. В качестве критерия подобия предложено отношение характерных времен: времени релаксации реакции и времени охлаждения горючей смеси. Найдена универсальная зависимость для выхода окиси азота (отнесенного к равновесному при максимальной температуре) при автомоделном законе охлаждения.

В химической кинетике исследование такого рода уникально. Процесс имеет место не только при горении. При сильных взрывах в атмосфере образование окиси азота играет важную роль, изменяя оптические свойства продуктов взрыва. Дальнейшее окисление окиси азота ведет к образованию двуокиси азота, активно излучающей в видимой части спектра.

Кинетика образования окиси азота и доокисления ее до двуокиси при сильном взрыве была рассмотрена Ю. П. Райзером² и изложена в монографии ЯБ и Ю. П. Райзера^{2а}. Окисление азота осуществляется также при импульсном и непрерывном оптических разрядах в воздухе, высокая температура плазмы в них (~15 000 К) поддерживается лучом лазера. При оптическом разряде конвекция приводит к быстрому охлаждению плазмы и к закалке окиси азота³.

Окись азота образуется как промежуточный продукт при горении баллиститных порохов на основе нитроцеллюлозы. При газификации пороха нитросоединения разлагаются с образованием группы NO₂, которая, вступая в реакции с другими продуктами разложения, раскисляется и дает NO. При малых давлениях NO остается в продуктах горения, при больших — переходит в N₂. Эта медленная, завершающая стадия многостадийного процесса, как указывает ЯБ, может протекать через реакции



Малая скорость превращения подтверждена экспериментами по распространению пламени в смесях NO с устойчивыми горючими газами (водородом, окисью углерода, метаном), некоторые из них были выполнены ЯБ совместно с Ю. Х. Шауловым⁴. NO и NO₂ обладают способностью быстро реагировать с непредельными углеводородами и соединениями металлов, вводимых в порох в качестве катализаторов — по-видимому, в этом следует искать одну из причин катализа в газовой фазе пороха. Соответствующие эксперименты проводились А. И. Розловским⁵. Аналогичные вопросы рассматриваются в монографии А. П. Глазковой⁶.

В последнее время работы по окислению азота при горении топлива в смеси с воздухом приобрели большой размах в связи с загрязнением окружающей среды токсичными продуктами сгорания (к которым относится и NO). Хороший обзор этих исследований сделан А. Н. Хейхерстом и И. М. Винсом⁷, применительно к горению угля — А. Маче-

² Райзер Ю. П. — Журн. физ. химии, 1959, т. 33, с. 700—709.

^{2а} Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. 2-е изд. М.: Наука, 1966. 686 с.

³ Райзер Ю. П. Лазерная искра и распространение разрядов. М.: Наука, 1974. 406 с.

⁴ Зельдович Я. Б., Шаулов Ю. Х. — Журн. физ. химии, 1946, т. 20, с. 1359—1362.

⁵ Розловский А. И. — Докл. АН СССР, 1971, т. 196, с. 152—157.

⁶ Глазкова А. П. Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука, 1976. 531 с.

⁷ Heiherst A. N., Vincent I. M. — Progr. Energy and Combust. Sci., 1980, vol. 6, p. 35—43.

ком⁸. Подробная экспериментальная и теоретическая работа по образованию окислов азота в турбулентных газовых пламенах была выполнена П. Моро и Р. Боржи⁹.

В работах ЯБ предполагалось, что атомный кислород находится в термодинамическом равновесии с молекулярным. Реакция горения может приводить к сверхравновесной концентрации атомов О, что, в свою очередь, ускоряет образование NO. Образующийся таким образом избыток NO по сравнению с расчетом по формулам ЯБ называют «быстрым» («prompt») NO. Роль его в технических условиях, как правило, невелика.

Турбулентное пламя как источник NO изучалось также В. Я. Басевичем, С. М. Когарко, В. Ю. Пашковым, А. Н. Тюриным¹⁰ и В. Р. Кузнецовым¹¹.

Важным вопросом в исследованиях образования NO при горении угля и других азотсодержащих топлив является выяснение количеств окислов, поступающих из атмосферного азота и из азота топлива. Г. Семержан и А. Бранош считают¹², что в последнем случае определяющая роль принадлежит реакциям



Предлагаются различные способы снижения концентраций NO в продуктах сгорания: снижением температуры¹³, что уменьшает выход NO из обоих источников; введением добавок аммония^{14,15}, который охотно реагирует с NO; использованием плазменной струи из атомов азота¹⁶. При горении угля окись азота удаляется в гетерогенной реакции на поверхности угольных частиц¹⁷.

⁸ Mažek A.— In: 17th Intern. Symp. on combustion. Leeds, 1978, p. 65—71.

⁹ Moreau P., Borghi R.— J. Energy, 1981, vol. 5, p. 3—12.

¹⁰ Басевич В. Я., Когарко С. М., Пашков В. Ю., Тюрин А. Н.— Хим. физика, 1982, № 11, с. 1557—1563.

¹¹ Кузнецов В. Р.— Изв. АН СССР. МЖГ, 1982, № 6, с. 3—9; Бурико Ю. Я., Кузнецов В. Р.— Физика горения и взрыва, 1983, т. 19, с. 71—79.

¹² Semerjian H., Vranos A.— In: 16th Intern. Symp. on combustion.— Pittsburgh, 1977, p. 169—174.

¹³ Когарко С. М., Басевич В. Я.— Физика горения и взрыва, 1981, т. 17, с. 3—11.

¹⁴ Lucas D., Brown N.— Combust. and Flame, 1982, vol. 47, p. 219—224.

¹⁵ Miller J. A., Branch M. K., Kee R. J.— Combust. and Flame, 1981, vol. 43, p. 81—88.

¹⁶ Bechbahani H. F., Worris A. M., Weinberg F. J.— Combust. Sci. and Technol., 1983, vol. 30, p. 289—294.

¹⁷ Wendt J., Pershing D., Lee J., Glass J.— In: 17th Intern. Symp. on combustion. Leeds, 1978, p. 77—85.

ДЕТОНАЦИЯ

27

К ТЕОРИИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ДЕТОНАЦИИ
В ГАЗООБРАЗНЫХ СИСТЕМАХ *

Критически рассматриваются существующие теории детонации. Показано, что соображения, с помощью которых производится отбор стационарного значения скорости детонации, не убедительны. В связи с вопросом о протекании химической реакции в детонационной волне опровергаются возражения против высказанного в XIX в. Ле Шателье и Вьеом представления о поджигании газа ударной волной. На основе этого представления удастся строго обосновать существующий метод расчета скорости детонации. Рассматривается распределение температуры, давления, массовой скорости во фронте распространяющейся детонационной волны по мере протекания химической реакции. В предположении отсутствия потерь чистое сжатие газа в ударной волне до начала химической реакции развивает температуру, близкую к температуре горения данной смеси при постоянном давлении. При этом удельный объем и давление связаны уравнением прямой, проходящей через точку, отвечающую исходному состоянию газа (прямая Тодеса):

$$p - p_0 = -D^2 (v - v_0)/v_0^2.$$

Рассматривается влияние гидродинамического сопротивления и тепловых потерь. Потери во время протекания химической реакции уменьшают скорость распространения детонации, что приводит к понижению температуры в ударной волне, зажигающей газ, падению скорости химической реакции и дальнейшему увеличению потерь. Из этих соображений устанавливается существование предела распространения детонации, причем максимальное понижение скорости детонации по сравнению с вычисленной теоретически не велико для реакций, скорость которых растет с температурой. На пределе химическая реакция затягивается на расстояние, равное нескольким диаметрам трубы. Развитая теория позволяет для химической реакции с известной кинетикой предвычислить скорость распространения детонации в реальных условиях с учетом потерь, пределы стационарного распространения детонации, распределение давления, температуры, массовой скорости, удельного объема, концентрации в стационарно распространяющейся детонационной волне. Выводы теории, относящиеся к структуре фронта детонационной волны и ходу охлаждения и торможения продуктов, сопоставляются с экспериментальными данными.

Практическое применение развитой одномерной теории к расчету влияния потерь на скорость детонации ограничивается тем, что даже на пределе время реакции невелико и теплоотдача и торможение не захватывают всего сечения трубки. Вместе с тем в огромном большинстве случаев уже задолго

* Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1940, т. 10, вып. 5, с. 542—568.

до достижения предела экспериментально наблюдается так называемый спин — спиралеобразное или периодическое распространение детонации, не описываемое нашей теорией. Высказаны некоторые соображения относительно безразмерных критериев, от которых зависит спин.

§ 1. СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ДЕТОНАЦИИ. КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Согласно классической теории распространения детонации Чепмена [1], Шустера [2], Жуге [3], Крюссара [4], построенной по аналогии с теорией ударных волн Римана [5], Гюгоню [6], Релея [7], Ранкина [8], в предположении отсутствия каких бы то ни было диссипативных сил (отдачи тепла или количества движения наружу, влияния вязкости и теплопроводности вдоль направления распространения), уравнения сохранения могут быть написаны следующим образом:

$$\rho (D - u) = \text{const} = A_1, \quad (1a)$$

$$p + \rho (D - u)^2 = \text{const} = A_2, \quad (1б)$$

$$\rho (D - u)[E + (D - u)^2/2] + p (D - u) = \text{const} = A_3. \quad (1в)$$

Уравнения (1a), (1б), (1в) выражают соответственно законы сохранения вещества, количества движения и энергии для стационарно распространяющегося со скоростью D режима, т. е. для случая, когда все величины p , ρ , u , E зависят от времени и координаты лишь в комбинации $x - Dt$; так, например,

$$p = p(x, t) = p(x - Dt). \quad (2)$$

Напомним смысл обозначений: p — давление (в $\text{г} \cdot \text{см} \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{см}^{-2}$); ρ — плотность (в $\text{г}/\text{см}^3$); E — удельная энергия (в $\text{г} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{г}^{-1}$); u — скорость движения газа (в $\text{см}/\text{с}$), причем E может включать и химическую энергию; все только что перечисленные величины в распространяющейся детонационной волне могут меняться от точки к точке (например, по мере протекания химической реакции), в то время как величина D (скорость распространения детонации, $\text{см}/\text{с}$) для данного режима представляет константу. Введенные уравнениями (1a)—(1в) константы A_1 , A_2 , A_3 имеют простой смысл потока массы (A_1), суммы потока количества движения и импульса сил давления (A_2), суммы потока энергии тепловой, химической, кинетической и работы сил давления (A_3) через поверхность, движущуюся со скоростью D вместе с детонационной волной, так что величина $x - Dt$ на поверхности постоянна. При этом и выражения кинетической энергии, и другие даны в системе координат наблюдателя, движущегося со скоростью D вместе с волной, например, кинетическая энергия единицы массы $1/2 (D - u)^2$, а не $1/2 u^2$. Переходя к более удобной переменной: обратной плотности — удельному объему v ($\text{см}^3/\text{г}$) — и выписывая все выражения для начального состояния взрывчатого газа, получим основную систему уравнений

$$(D - u)/v = A_1 = D/v_0, \quad (3a)$$

$$p + (D - u)^2/v = A_2 = p_0 + D^2/v_0, \quad (3б)$$

$$I + 1/2(D - u)^2 = A_3/A_1 = I_0 + D^2/2. \quad (3в)$$

Мы ввели энтальпию $I = E + pv$ (в $\text{кал}/\text{г}$, или $\text{г} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{г}^{-1}$).

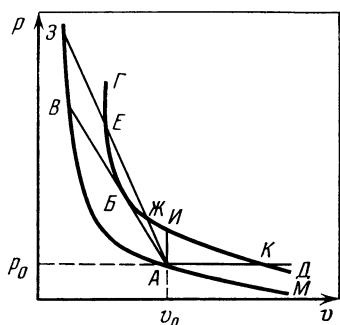


Рис. 1

Все величины для начального состояния отмечены индексом «нуль», причем скорость движения газа в начальном состоянии принята равной нулю (так что в этой системе отсчета все скорости суть скорости исходной невозмущенной смеси).

Исключая из уравнений (3) величины D и u ,

$$D^2 = v_0^2 (p - p_0) / (v_0 - v), \quad (4a)$$

$$(D - u)^2 = v^2 D^2 / v_0^2 = v^2 (p - p_0) / (v_0 - v), \quad (4б)$$

$$u = (v_0 - v) D / v_0 = \sqrt{(v_0 - v)(p - p_0)}, \quad (4в)$$

получим основное уравнение — так называемую динамическую адиабату Гюгонио [6]

$$I(p, v) - I_0(p_0, v_0) - 1/2(v_0 + v)(p - p_0) = 0. \quad (5)$$

В случае, если в интересующем нас состоянии вещество имеет тот же химический состав, что и в начальном состоянии, так что функции I и I_0 совпадают (ударная волна без изменения химического состава), то удовлетворяющая уравнению (5) кривая в плоскости p, v имеет вид $ЗВАМ$ (рис. 1); в частности, $p = p_0, v = v_0$ (точка A) является очевидным решением. Напротив, в том случае, если переход из состояния p_0 и v_0 в состояние p и v сопровождается протеканием экзотермической химической реакции, так что при данных p и v

$$I(p, v) \ll I_0(p, v),$$

так как I_0 содержало еще химическую энергию, которой в I больше нет, — в этом случае связь p и v , согласно уравнению (5), изображается кривой вида $ГЕБЖИКД$ (см. рис. 1).

В соответствии с формулой (4а), связывающей скорость распространения с изменением состояния, кривая $ГЕБЖИКД$ распадается на три части. Часть $КД$ отвечает распространению пламени со скоростью меньше скорости звука в исходной смеси, — так называемая дефлаграция. Обычные скорости распространения пламени отвечают точкам, весьма близким к точке K , в которой $p = p_0$. При этом, согласно формуле (4в), скорость продуктов горения отрицательна, т. е. они движутся в обратном движению пламени направлении.

Часть $ИК$ кривой отвечает мнимым значениям скорости распространения и поэтому не соответствует никакому реальному процессу. Наконец, часть $ГЕБЖИ$ кривой отвечает распространению пламени со скоростью больше скорости звука в исходном газе — детонации, причем скорость газов имеет тот же знак, что и скорость детонации; сжатые до высокого давления и плотности больше начальной, продукты горения движутся в направлении исходного вещества.

На диаграмме рис. 1 скорость детонации также может принимать значения от некоторой минимальной D до бесконечности, как скорость дефлаграции (тихого горения) может меняться от нуля до некоторой максимальной D_1 .

Эксперимент, однако, показывает резкое различие детонации и дефлаграции в этом отношении.

Скорость дефлаграции значительно меньше характеристического (максимального) значения D_1 , вычисляемого из приведенных газодинамических соображений. Скорость дефлаграции в десятки и сотни раз меньше величины D_1 и может сильно меняться при небольшом изменении состава смеси (например, при присадке следов водорода к смесям окиси углерода), совершенно не изменяя D_1 . В соответствии с этим во всех теориях дефлаграции скорость ее связывается с теплопроводностью и скоростью химической реакции в смеси. Между тем, для детонации характерна именно большая устойчивость значения скорости распространения, весьма мало зависящего от внешних условий.

В большом числе случаев, со всей точностью, которую можно было бы разумно требовать, измеренная скорость детонации совпадает с минимальной скоростью D , возможной вообще на ветви кривой *ГЕБЖИ* рис. 1 [1].

Соответствующий режим отличается также тем замечательным свойством [3], что скорость звука в продуктах сгорания в точности равна скорости распространения детонации относительно продуктов сгорания:

$$c = D - u, \quad (6)$$

где c есть скорость звука

$$c^2 = v^2 (\partial p / \partial v)_s. \quad (7)$$

Эквивалентность обоих условий (Чепмена [1] и Жуге [3]) в классической теории распространения детонации без потерь была строго доказана Крюсаром [4].

Для точных численных расчетов скорости детонации в отсутствие потерь, но с учетом диссоциации, зависимости теплоемкости от температуры и т. п., условие Чепмена оказывается более удобным (см. расчеты Ратнера и автора [9]). Однако физический смысл условия Жуге [6] гораздо яснее, и именно к нему приводят развиваемые нами ниже представления о механизме протекания химической реакции в детонационной волне.

§ 2. ОТБОР ОПРЕДЕЛЕННОГО ЗНАЧЕНИЯ СКОРОСТИ ДЕТОНАЦИИ В СУЩЕСТВУЮЩИХ ТЕОРИЯХ

В то время, как предшествующие выводы, основанные на неоспоримых законах механики, допускают для скорости детонации любое, большее или равное D значение, отбор одного определенного значения скорости и соответственно одного определенного состояния продуктов горения в одной определенной точке на отрезке *ГЕБЖИ* рис. 1 требует введения дополнительных соображений.

Как явствует из предыдущего параграфа, условия Чепмена—Жуге, в соответствии с опытом, выбирают точку касания B прямой ABV , проведенной из точки, изображающей начальное состояние, к динамической адия-

Вышележащие точки удается исключить более или менее убедительно, замечая, что для состояний *ГЕВ*

$$c > D - u, \quad (8)$$

так что возмущение (волна разрежения, идущая по продуктам взрыва) сможет догнать фронт детонационной волны и ослабить ее ¹.

Возникновение волны разрежения связывают с тем, что в фронте детонационной волны имеет место повышенная (по сравнению с начальной) плотность, откуда видно, что при зажигании смеси в закрытой трубе со стороны зажигания должна быть область пониженной плотности, так как общее количество вещества, а следовательно, и его средняя плотность должны сохраняться. При рассмотрении стационарного распространения невозможность поддержания постоянной повышенной плотности [соответствующей постоянной положительной и отличной от нуля массовой скорости по уравнению (1а) или (3а)], постоянного повышенного давления и температуры в действительности получается в результате трения газа о стенки и теплоотдачи боковым стенкам трубки, заключающей газ.

Предвосхищая детальное исследование теплоотдачи и торможения в детонационной волне, нетрудно установить, что единственно возможное конечное состояние продуктов горения по истечении достаточного времени после прохода детонационной волны характеризуется температурой, равной температуре стенок вследствие действия теплообмена, и скоростью движения газов, равной нулю, благодаря тормозящему действию стенок. В согласии с уравнением (1а) [именно одно это уравнение сохранения вещества остается в силе, несмотря на введение сопротивления и теплообмена, изменяющих вид уравнений (1б), (1в), (3б), (3в)] при равной нулю скорости газов плотность не отличается от начальной.

Разрежение — падение плотности и давления по сравнению с условиями во фронте волны — налицо. Но одновременно вследствие охлаждения произошло и падение скорости звука до величины, значительно меньшей скорости детонации.

Следовательно, если бы удалось построить режим, в котором за состоянием, изображаемым точкой *Е* на отрезке *ГЕВ*, где выполняется (8) (к моменту окончания химической реакции), вещество подвергалось бы торможению и отбору тепла, то при этом возникал бы слой вещества с пониженной (вследствие понижения температуры) скоростью звука, который защитил бы фронт детонации от любых добавочных волн разрежения.

Так, вопрос об исключении отрезка *ГЕВ* принимается в строгой теории стационарного распространения внешне совершенно отличный аспект. В действительности, однако, и в этой, более строгой, теории построение полного режима (с последующим торможением и охлаждением), в котором к моменту окончания химической реакции выполнялось бы соотношение (8), оказывается невозможным; обычные представления о волне разрежения, догоняющей детонационную, весьма близки к истине.

Совершенно неудовлетворительны, однако, те соображения, с помощью

¹ Вендландт [10] подчеркивает аналогию между пересжатой детонационной волной на ветви *БЕГ* и простой ударной волной сжатия без химической реакции, которая также догоняется и ослабляется волнами разрежения сзади. Напротив, детонационная волна в точке касания, для которой выполняется условие Чепмена—Жуге, подобна звуковой волне и обращается в звуковую волну при тепловом эффекте реакции, стремящемся к нулю.

которых исключают нижнюю ветвь *БЖД* (см. рис. 1) адибаты Гюгонио. Жуге указывает на то, что описываемые точками на отрезке *БЖД* режимы, для которых

$$c < D - u, \quad (9)$$

якобы неустойчивы. Жуге правильно отмечает [3], что вследствие скорости волны (относительно продуктов горения) большей, чем скорость звука, любое малое возмущение состояния продуктов горения не сможет догнать фронт волны; напротив, расстояние между возмущенной областью и фронтом будет увеличиваться. Однако нельзя согласиться с тем выводом, что это говорит о «неустойчивости» волны, ибо расстояние между возмущением и волной увеличивается, но само возмущение вовсе не растет (при наличии диссипативных сил — даже уменьшается), т. е. не нарушает распространения волны.

Беккер указывает [11] на то, что при заданной скорости детонации (определенный наклон прямой, выходящей из точки *A*, например, *AЖЕЗ*, рис. 1 или 2) энтропия на нижней ветви (точка *Ж*) меньше, чем в точке пересечения на верхней ветви *E* [в которой имеет место неравенство (8)]. Далее Беккер пишет дословно следующее: «Выглядит так, как если бы при данной скорости детонации продукты горения имели выбор переходить или в нижнюю точку (*Ж*) или в верхнюю (*З*)» и дальше: «Если представить себе, что продукты горения в момент их образования все-таки принимают состояние, которому в духе статистической механики отвечает большая вероятность, тогда можно будет заключить, что они (продукты горения. — *Я. З.*) при названном выборе решаются на точку *B* (на верхней ветви; обозначения наши. — *Я. З.*), так что нижняя часть детонационной ветви не будет отвечать никакому действительному процессу».

Неубедительность этих соображений очевидна. Простейший пример, опровергающий такие априорные утверждения, представляет распространение по газу ударных волн сжатия: в ударной волне энтропия растет, увеличивается вероятность, но для того, чтобы происходил этот переход в более вероятное состояние, недостаточно одного осознания газом роста энтропии — необходимо еще движение поршня, сжимающее газ.

Еще ближе к случаю детонации подходит следующий мысленный эксперимент: газу, заключенному в трубке с прозрачной стенкой, световым зайчиком сообщается некоторое небольшое количество энергии. Поворотом зеркала мы легко можем осуществить любую скорость перемещения места выделения энергии по трубке (даже скорость больше скорости света). Очевидно, что при сверхзвуковой скорости перемещения зайчика состояние подвергнувшегося действию света газа будет описываться именно точкой *Ж* (см. рис. 2), отвечающей данной скорости, для которой рост давления и температуры пропорционален энергии светового луча, вызывающего изменение состояния.

Для верхней точки *E*, отвечающей данной скорости зайчика, напротив, мы получим мощный рост давления, температуры и энтропии, зависящий только от скорости, но практически не зависящий от мощности самого луча света.

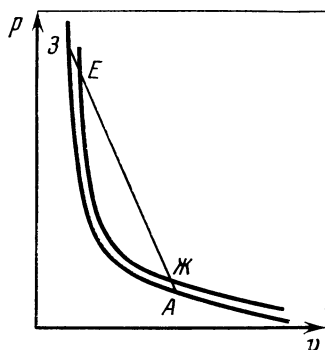


Рис. 2

Очевидно, что последний режим E (при отсутствии поршня, сжимающего газ, в дополнение к действию зайчика) невозможен. Неосуществимость при детонационном горении смесей режимов, отвечающих нижней ветви кривой, может вытекать (и действительно вытекает, как мы увидим ниже) только из конкретного механизма выделения химической энергии в детонации. Возвратимся к приведенному выше примеру распространения возмущения при движении зайчика; если угодно, освещение газа может не только нагревать газ вследствие поглощения света, но и вызывать фотохимическую реакцию с выделением тепла².

В чем заключается отличие истинной (обычной) детонации от такого псевдораспространения с извне (движением зеркала) заданной скоростью?

В нашем примере нагревание одного объемчика газа следовало после (но не вследствие) нагревания предыдущего объемчика, следуя за движением зайчика. Но в действительном распространении детонации $\text{post hoc} = \text{propter hoc}$, выделение химической энергии в некотором объеме находится в причинной связи с протеканием химической реакции в предыдущих (по ходу волны) объемах газа. В этом смысле ближе всего к истине качественные соображения Иоста [12]: на нижней ветви (особенно при подходе к точке I , отвечающей постоянному объему) скорость распространения детонации больше скорости звука, и химическая энергия, выделяющаяся на известном расстоянии, не может быть передана фронту волны. Только исключив такими малоубедительными рассуждениями обе ветви выше и ниже точки B , современная теория приходит к единственной неопороченной точке, в которой в точности $c = D$ — и, именно к точке касания B , которая и дает, как было указано выше, одно определенное и подтверждаемое опытом значение скорости детонации. Вряд ли здесь заслуживают упоминания попытки получить точку касания как единственно возможную или из иного недоказуемого условия (минимума скорости детонации или минимума энтропии и т. п.), взятого не то в дополнение, не то взамен уравнений гидродинамики и химической кинетики [12].

Наконец, вовсе недопустимы в настоящее время попытки отождествления скорости детонации со скоростью движения тех или иных молекул, атомов или радикалов в продуктах горения, вслед за чем соответствующие частицы объявляются активными центрами цепной химической реакции [13].

Как бы хороши ни были численные совпадения, это не более чем подгонка и явный шаг назад по сравнению с изложенной термодинамической теорией, что видно хотя бы из того, что совершенно неясно, какая именно — средняя или среднеквадратичная, или еще какая-нибудь — скорость молекул должна войти в расчет.

Сам автор упомянутой теории указывает на произвольность выбора носителя реакции; в случае детонации смеси ацетилена с окисью азота рассчитывается скорость атомарного кислорода, атомарного углерода и молекулярного азота; среднее арифметическое (!) этих трех величин дает с точностью 0,6% измеренную скорость детонации.

Льюис указывает [13] на желательность слияния его «цепной теории скорости детонации» с классической теорией Чепмена—Жуге. Вряд ли, однако, последняя что-нибудь выиграет от такого слияния...

² См. § 4.

§ 3. СОВРЕМЕННЫЕ ВЗГЛЯДЫ НА ПРОТЕКАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ДЕТОНАЦИОННОЙ ВОЛНЕ

Таким образом, даже в классической теории динамической адиабаты и скорости детонации, имеющей ряд неоспоримых достижений — непрекращаемые уравнения (1) — (5) и практически вполне удовлетворительный способ вычисления скорости детонации, — даже в этой теории нет полной ясности в логических основах ее. Еще значительно хуже обстоит дело с вопросом об условиях протекания химической реакции в детонационной волне.

Большинство исследователей склоняется к точке зрения, которую разделяет и развивает дальше автор, что начало химической реакции, зажигание, связано с нагреванием газа выше температуры его самовоспламенения адиабатическим сжатием в ударной волне. Именно поэтому мы рассмотрим сперва другие точки зрения и встречающиеся в литературе возражения против такого представления.

Только курьеза ради можно упомянуть о «квантово-механическом резонансе» между состояниями газа до и после прохода детонационной волны, мистическим образом способствующем протеканию химической реакции [14].

Невозможность полного завершения химической реакции на протяжении одной длины свободного пробега, в особенности для сколько-нибудь сложных реакций, требующих нескольких столкновений вполне определенного рода, достаточно убедительно обоснована, например, в известной книге Иоста [12]. Так, между двумя тройными столкновениями молекула испытывает при обычных плотностях около 1000 столкновений обычных. Теплота активации порядка 40 000 кал/моль даже при температуре 3000 К уменьшает вероятность реакции до 0,001, так что снова требуется около 1000 столкновений на элементарный акт реакции.

Как только мы установили, что химическая реакция не может протекать на длине порядка одного пробега, отпадают и все теории, в которых в возбуждении реакции существенную роль играет прямой удар молекул продуктов реакции по молекулам исходных веществ. Действительно, между свежим непрореагировавшим газом и продуктами реакции имеет место более или менее широкая зона, в которой реакция идет, происходит изменение концентраций температуры, плотности, давления, массовой скорости движения.

Поскольку ширина этой зоны значительно больше длины свободного пробега молекул, следует говорить не о передаче энергии прямым ударом, а о теплопроводности и других диссипативных процессах в газе — диффузии и вязкости — связанных с градиентами температуры, концентрации и скорости по нормали к фронту волны.

Именно теплопроводности вдоль волны (по направлению распространения детонационной волны) Беккер приписывает [11] основное значение в распространении детонации. При этом Беккер, не исследуя более подробно вопрос, указывает на пример распространения ударной волны, в которой рост энтропии происходит, в последнем счете, именно за счет диссипативных процессов, прежде всего теплопроводности во фронте волны.

Анализ условий распространения нормального пламени позволяет оценить порядок величины количеств тепла, переносимых теплопроводностью.

Действительно, при нормальном (тихом) горении, распространение ко-

того может происходить только за счет теплопроводности³, поток тепла есть величина того же порядка, что и теплота горения, выделяющаяся в единицу времени. Ширина фронта должна быть того же порядка, что и произведение времени протекания химической реакции на скорость распространения пламени.

Сравним теперь условия в тихом пламени с условиями в детонационной волне. Порядок величины температур и температурных разностей в обоих случаях один и тот же. При одинаковом времени химической реакции ширина зоны окажется в случае детонационной волны больше, чем в случае тихого горения в отношении скоростей: $D/D''_{\text{тих}}$; в таком случае градиенты температуры, концентрации упадут в обратном отношении: D''/D ; в том же отношении упадет и величина потока тепла, переносимого теплопроводностью (или диффузионного потока). Напротив, при равной или близкой калорийности детонирующей и дефлагрирующей смеси выделяющееся в единицу времени на единицу поверхности фронта пламени количество тепла в случае детонации больше, чем в случае дефлаграции в отношении D/D'' . Наконец, принимая, что в дефлаграции (нормальном горении) поток тепла, передаваемый теплопроводностью, одного порядка с выделяющейся теплотой горения, для детонации мы получим оценку того же отношения (потока тепла к тепловыделению)

$$\frac{K}{QD} \frac{\partial T}{\partial x} \cong \left(\frac{D''}{D} \right)^2 \cong 10^{-9} \div 10^{-5}. \quad (10)$$

Здесь приняты обозначения: K — теплопроводность (в кал·град⁻¹·см⁻¹·с⁻¹, или эрг·град⁻¹·см⁻¹·с⁻¹ = г·см·град⁻¹·с⁻³); T — температура; x — координата, нормальная фронту пламени (в см); Q — объемная калорийность детонирующего вещества (в кал/см, или эрг/см³ = г/см·с²); D — скорость детонации (в см/с); D'' — скорость дефлаграции (в см/с).

Полученное отношение (10) настолько мало, что нет никакой надобности заниматься уточнением соотношения теплопередачи и тепла реакции в тех или иных теориях нормального горения [3, 4, 15—18] или уточнением разностей температур в детонационной волне и т. п. операциями, которые никак не смогут изменить основные результаты: малость теплового потока вдоль направления распространения детонации; с огромной точностью адиабатическое (если только не рассматривать теплопотери в боковые стенки трубки) протекание химической реакции в детонационной волне; невозможность принятия сколько-нибудь заметной роли теплопередачи от нагретых продуктов сгорания в поджигании свежего, не вступившего в реакцию газа.

Остается выяснить внутренние причины ошибки Беккера, ту глубокую разницу между условиями в ударной и детонационной волне, которая обусловила незакономерность переноса роли теплопроводности с одного случая на другой.

При рассмотрении стационарно распространяющейся ударной волны сжатия у нас нет никакой заранее заданной характеристической величины времени или длины. Такие величины — ширина фронта ударной волны, время сжатия в ударной волне — появляются лишь в тот момент, когда мы вводим в рассмотрение диссипативные явления: теплопроводность и вязкость

³ Или за счет другого, вполне аналогичного по молекулярному механизму, процесса переноса — диффузии активных центров. Замена теплопроводности диффузией ничего не изменит в наших выводах.

во фронте волны. Ширина фронта ударной волны подбирается (или, если угодно, вычисляется) именно так, чтобы дать достаточно большой градиент температуры, чтобы поток тепла был достаточно велик и обеспечил требуемый рост энтропии, не зависящий от величины теплопроводности, а определяемый расхождением между динамической адиабатой Гюгонио и (статической) адиабатой — изэнтропой Пуассона. В терминах теории подобия ударная волна в целом, за вычетом узенькой полоски фронта, автомодельна относительно диссипативных величин.

Чем меньше теплопроводность, тем больше должен быть градиент температуры, тем меньше ширина фронта и время сжатия в ударной волне. Как показали Прандтль [9] и Беккер [11], при этом для сколько-нибудь значительного сжатия ширина фронта в ударной волне в газе оказывается близкой к длине свободного пробега.

Совсем иначе обстоит дело в детонационной волне. В этом случае мы имеем вполне определенное характеристическое время — время протекания химической реакции: в комбинации с определенной линейной скоростью распространения детонации мы получаем ширину зоны химической реакции, которая уже не может (так, как это было в случае ударной волны) меняться, следуя за изменениями теплопроводности. Химическая реакция не может пройти за время одного столкновения; потребуется много столкновений молекул между собой, ширина зоны растягивается на много длин свободного пробега.

Если, согласно расчетам Беккера, только при ширине порядка длины пробега тепловой поток теплопроводности становится сколько-нибудь заметным, то, естественно, что для зоны, растянутой на много длин свободного пробега, тепловой поток станет пренебрежимо малым — в соответствии с нашим результатом (10). Уместно только снова подчеркнуть, что в оценке (10) привлечение скорости дефлаграции было не больше, чем способом оценить порядок величины времени химической реакции при высокой температуре по известным экспериментальным данным.

Весьма любопытна попытка построения теории детонации Измайлова и Тодеса [20], нигде не опубликованная и известная автору по их докладу на Ученом совете Института химической физики в 1934 г.

Комбинируя первые два основных уравнения стационарно распространяющегося режима, именно уравнение сохранения вещества и уравнение количества движения, так, чтобы получить уравнение

$$D^2 = v_0^2 (p - p_0)/(v_0 - v), \quad (4a)$$

Измайлов и Тодес дают этому уравнению новую интерпретацию, указывая, что в стационарно распространяющемся с одной определенной скоростью режиме, как бы ни протекала химическая реакция, удельный объем и давление вещества должны быть связаны между собой линейно согласно формуле (4a).

Движение в плоскости p, v по мере протекания химической реакции должно происходить по прямой ABB (см. рис. 1), проходящей через начальную точку A , — прямой, которую Измайлов и Тодес называют изовелой (т. е. отвечающей постоянной скорости), мы же назовем «прямой Тодеса».

Далее возникает вопрос о том, в каком именно направлении, как происходит движение изображающей точки по прямой Тодеса.

Измайлов и Тодес предполагали, что точка непосредственно поднимается из начального состояния A , лежащего, очевидно, на динамической адиабате

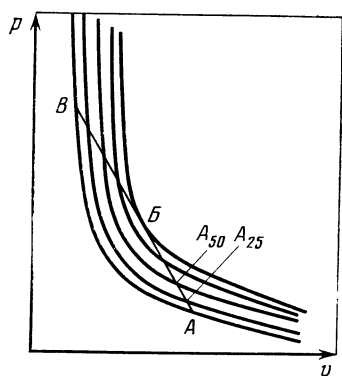


Рис. 3

для свежего неизмененного химически газа, до точки *В*, лежащей на адиабате Гюгонню, отвечающей полностью закончившейся химической реакции. Мы можем провести ряд промежуточных адиабат, которые соответствовали бы протеканию реакции на 25—50—75 %, и легко установить таким образом соответствие между протеканием химической реакции и движением изображающей точки по прямой Тодеса от *А* до *А*_{25%}, *А*_{50%} и так далее по точкам пересечения с соответствующими адиабатами (рис. 3).

Нетрудно видеть, однако, физическую недопустимость выбранного направления движения: в наши рассуждения по необходимости входит теперь скорость химической реакции при низких температурах, начальной темпера-

туре и близких к ней, что должно привести к огромному растягиванию зоны.

При комнатной температуре смесь водорода с кислородом реагирует годами, между тем как детонационная волна за секунду уходит на 2—3 км.

Теплопроводность, как мы видели, в случае детонации не может быть ответственной за начальный подъем температуры там, где температура низка и скорость химической реакции явно недостаточна.

Наконец, все движение изображающей точки на пути *А—В* проходит в области, в которой скорость звука меньше скорости распространения режима $c < D - u$. Так же, как при разборе псевдораспространения в примере с лучом света, скользящим по газу (см. выше), соотношение (9) противоречит возможности причинной связи между отдельными фазами горения; реакция при начальной температуре как бы начинается сама собой, независимо от подхода детонационной волны, ибо передача зажигания материальным агентом в сплошной среде невозможна через слой вещества, для которого имеет место соотношение (9).

Отбрасывая физические представления Измайлова и Тодеса о пути движения системы, о начале реакции при начальной температуре, мы полностью используем в дальнейшем наглядное и изящное понятие прямой Тодеса (изовелы).

Выдвинутые Беккером [11] возражения против представления о поджигании взрывчатой смеси ударной волной со ссылками на Нернста [21] и Вант-Гоффа [22] совершенно неправильно и основаны на явных недоразумениях. Ссылаясь на указанных авторов, Беккер утверждает, будто бы для адиабатического воспламенения необходимы гораздо более высокие — до 100 или 250 атм — давления, чем те давления, которыми мы располагаем в детонационной волне.

В действительности 250 атм Вант-Гоффа — «...давление значительно выше 100 атм», упомянутого у Нернста [21], — все это суть те давления, которые могут развить при сгорании адиабатически сжатые до температуры самовоспламенения взрывчатые смеси.

Напротив, давления адиабатического (изэнтропического по Пуассону) сжатия, которые нужны для того, чтобы довести взрывчатую смесь до самовоспламенения, составляя 19,5—23,9 атм по расчету Вант-Гоффа, 25—40 атм по приведенным у Нернста данным Фалька [23].

К тому же в ударной волне (адиабата Гюгонио) при сильном сжатии повышение температуры значительно превышает разогрев при изэнтропическом сжатии (по адиабате Пуассона) до того же давления.

Так, сжатие газа ударной волной оказывается необходимым, возможным и единственным способом зажигания газа, вызывания химической реакции в распространяющейся детонационной волне.

Каковы характеристики ударной волны, распространяющейся перед волной детонационной, поджигающей газ? Часто приходится встречаться (Жуге [3], Соколик [24], Крюссар [4]) с утверждениями о том, что ударная волна имеет то же давление, что и волна детонации (или меньшее, Крюссар [4]), давление в ударной волне, распространяющейся по свежей непрореагировавшей смеси, равно давлению, отвечающему точке касания динамической адиабаты, давлению газа в том состоянии, в котором газ оказывается к моменту окончания химической реакции.

Приведем заимствованное у Жуге [3] сопоставление исходного состояния газа, состояния газа в момент окончания реакции и состояния в ударной волне, развивающей как раз температуру воспламенения (555°C) (табл. 1).

Таблица 1

Состояние газа	Состав	p	v	T	Скорость распространения, м/с
Исходное	$\text{H}_2 + (1/2) \text{O}_2 + (3 1/2) \text{N}_2$	1	1	$10^\circ \text{C} = 283 \text{ K}$	—
Детонационная волна	$\text{H}_2\text{O} + (3 1/2) \text{N}_2$	12,87	0,575	$2019^\circ \text{C} = 2292 \text{ K}$	1659
Ударная волна	$\text{H}_2 + (1/2) \text{O}_2 + (3 1/2) \text{N}_2$	12,13	0,241	$555^\circ \text{C} = 828 \text{ K}$	1210

Мы видим прекрасное численное совпадение: для смеси, предельно разбавленной азотом (при большем разбавлении смесь уже неспособна детонировать), давление детонации только-только достаточно для того, чтобы в ударной волне такого же давления произошло самовоспламенение смеси. Однако меньшая скорость распространения ударной волны (по сравнению с волной детонационной) при равном давлении делает невозможным построение стационарного режима, в котором впереди продуктов горения идет поджигающая ударная волна. В приведенном примере непонятно, каким образом ударная волна, скорость распространения которой всего 1210 м/с, обеспечивает распространение химической реакции детонации со скоростью 1660 м/с.

Из рассмотрения (к тому же неточного, и мы не можем здесь на этом останавливаться) условий возникновения детонационной волны, в частности основываясь на экспериментально установленном факте появления в точке возникновения детонации обратной, так называемой ретонационной волны сжатия, распространяющейся по продуктам горения, Крюссар [4] заключает, что зажигающая ударная волна должна удовлетворять условиям

$$p < p_{\text{детон}}; \quad u > u_{\text{детон}}. \quad (11)$$

Соблюдение этих двух условий обеспечивает «правильное» регулярное возникновение детонации.

Практическое применение условий (11) осложнено тем, что при своем возникновении детонационная волна имеет зачастую скорость и давление

значительно большие, чем в стационарном режиме (см., например, данные Бона, Фразера и Уилера [25], согласно которым в смеси СО и O_2 скорость детонации в момент возникновения достигает 3000 м/с, в то время как стационарная скорость равна 1760 м/с; многочисленны упоминания о сверхдавлениях и поломке трубок в точке возникновения детонации.

Совершенно недопустим перенос условий (11) на ударную волну, непрерывно поджигающую газ в стационарно распространяющейся детонации: в этом случае и речи нет о ретонационных волнах; те или иные, более или менее обязательные для возникновения детонации условия не имеют вовсе отношения к стационарному распространению.

Условие равенства давления в ударной волне или волне детонации [т. е. условия (11)], которое для Жуге [3] «представляется естественным», в действительности в области газодинамики и скоростей, сравнимых со скоростью звука, не имеет оснований. Более подробные экспериментальные работы по пределу детонации опровергают найденные Жуге совпадения (см. ниже).

Если мы ищем строго стационарный режим распространения детонации, в котором все явление перемещается в пространстве с одной определенной и постоянной скоростью, очевидно, что поджигающая газ ударная волна должна удовлетворять одному и только одному условию — распространяться по газу со скоростью, равной скорости детонации.

В ранней литературе известны отдельные отрывочные упоминания об ударных волнах равной D скорости распространения: так, Вьей [26] в заметке, подчеркивающей роль разрывов (ударных волн) в распространении взрывов для гремучего газа $2H_2 + O_2$ (скорость звука 510 м/с, скорость детонации 2800 м/с), находит давление в ударной волне такой же скорости равным 40 атм и дальше обсуждает возможность достижения такого давления при сгорании без изменения объема предварительно сжатого до нескольких атмосфер газа.

Крюссар [4] для смеси $2CO + O_2$, в которой измеренная скорость детонации переменна и близка к 1210 м/с, указывает, что в ударной волне, распространяющейся со скоростью 1210 м/с, температура сжатия составляет $720^\circ C$, так что при этой температуре еще возможна заметная задержка самовоспламенения. В 1924—1925 гг. ученик Нернста Вендландт [10] энергично защищает точку зрения, согласно которой газ поджигается ударной волной скорости, равной скорости детонационной волны. Вендландт детально исследует концентрационные пределы распространения детонации во взрывчатых смесях и измеряет скорость детонации вблизи предела при поджигании исследуемой смеси детонацией гремучего газа в особой части трубы. Стационарность распространения детонации устанавливается сопоставлением скорости на двух отрезках пути. Вблизи предела скорость круто падает, заметно отличаясь от вычисленной. Полученные Жуге совпадения оказываются совершенно иллюзорными. Напротив, температура в ударной волне равной скорости (а не равного давления) на пределе оказывается как раз порядка температуры самовоспламенения с минимальными задержками, температуры начала быстрой реакции. Мы заимствуем у Вендландта рис. 4, содержащий для водородо-воздушных смесей результаты всех его опытов и расчетов. По оси абсцисс отложено содержание водорода в процентах по оси ординат — скорости, м/с. Кривая 1 дает вычисленные по классической теории скорости детонации. Здесь же отложены результаты расчетов Ратнера и автора [9] (кривая 2), произведенных в 1940 г. по современным значениям теплоемкостей и констант диссоциации.

Далее темными точками отмечены скорости распространения на первом, ближайшем к месту поджигания, участке пути, светлыми — на втором, более далеком, участке. Над пределом в области распространения обе скорости совпадают; под пределом детонационная волна затухает, скорость на втором отрезке меньше, чем на первом.

Наконец, пунктирными линиями нанесены скорости, отвечающие ударным волнам, в которых развиваются температуры, обозначенные на этих линиях (1000 К, 900 К и т. д.). Мы видим, что на пределе в ударной волне равной скорости (а не равного давления, как полагал Жуге) как раз достигается температура самовоспламенения с минимальными задержками.

Чтобы закончить обзор существующих взглядов на распространение детонации, мы должны еще кратко остановиться на явлении спина в детонации и нескольких попытках его объяснения.

Кемпбелл и Финк [27] обнаружили известную периодичность на фотоснимках детонации в некоторых смесях ⁴. Ряд последующих опытов показал, что такая периодичность может быть связана с распространением фронта детонации по спирали, т. е. существенно неоднородным ее протеканием.

Единственная теоретическая работа [29], в которой делается попытка описания такого распространения в цилиндрической трубе в трех измерениях, не убедительна, так как положенные в основу «уравнения винтового движения» никак не обосновываются. Весьма существенна, однако, предвычисленная в упомянутой работе связь пространственного периода с диаметром трубки, прекрасно оправдывающаяся на опыте.

Напротив, в нескольких работах самого последнего времени игнорируется отмеченная связь, игнорируются прямые доказательства спиралеобразного распространения. Спин описывается как одномерное, но нестационарное явление.

Беккер в работе 1936 г. [30] рассматривает смесь с недостаточной скоростью химической реакции, для которой стационарная детонация, удовлетворяющая условию Чепмена—Жуге, невозможна, так как температура недостаточно высока. Перескакая детонационная волна, отвечающая верхней ветви адиабаты Гюгонио, с более высокой, чем в точке касания, температурой, распространяется, сжигая смесь. Однако такая волна ослабляется постепенно до нормальной. При этом детонация срывается, но ударная волна, происходящая от все еще довольно живо протекающей реакции, снова вызывает детонацию газа на некотором расстоянии впереди: детонация снова срывается и т. д.

Иост [12, 31] рассматривает «разрывную реакцию», т. е. реакцию, начинающуюся только по истечении определенного времени τ (периода индукции) после нагревания смеси. Вошедшая в газ ударная волна в течение времени τ

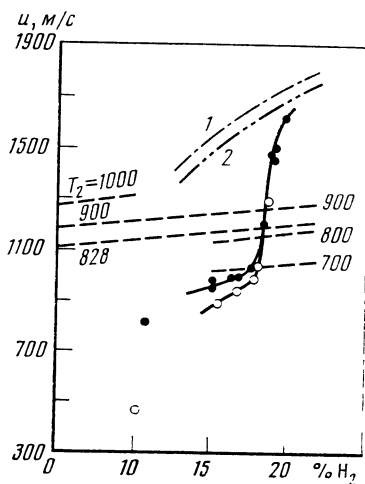


Рис. 4

⁴ Периодичность распределения светящихся частиц в охлаждающихся продуктах детонации, настолько точно выполняющаяся, что ее нельзя считать случайной, отмечена Диксоном [28].

распространяется по газу до начала реакции, постепенно ослабляясь. По истечении периода индукции τ происходит воспламенение сжатой смеси, от места воспламенения распространяются ударные волны; идущая вперед волна догоняет первоначальную, ослабленную волну, усиливает ее, и все начинается сначала.

Совершенно аналогичные взгляды относительно периодического изменения процесса, причем ударная волна то уходит вперед, то догоняется пламенем, развивают Аванесов и Рукин [32]; при этом они еще особо останавливаются на цепном характере процесса, роли активных центров и т. п.

Однако от таких рассуждений еще очень далеко до теории периодического распространения. Бросается в глаза бездоказательность. Чтобы доказать существование периодического режима, нужно прежде всего рассмотреть возможные стационарные режимы (полное отсутствие реакции, дефлаграцию, детонацию), выяснить их закономерности и устойчивость; построить количественно предполагаемый периодический режим, в частности найти среднюю скорость его распространения, и показать, что этот режим не обращается асимптотически ни в какой стационарный режим.

Только зная условия поджигания в стационарной детонационной волне, можно будет судить, может ли неспособная детонировать с нормальной скоростью взрывчатая смесь поджигаться ударными волнами, происходящими от «все еще довольно живо протекающей реакции» (цитирую Беккера [30] дословно. — Я. З.).

В тех же представлениях о «разрывной реакции», что и у Иоста [31], вполне возможно построить строго стационарный режим — ударная волна с последующим дополнительным поджатием для компенсации потерь и фронт быстрой химической реакции на постоянном расстоянии (произведение скорости детонации на период индукции) от фронта ударной волны. Неясно, не приведет ли ступенчатое распространение, описанное Иостом, именно к такому режиму.

В предлагаемой работе мы ограничимся рассмотрением одномерного стационарного распространения детонации, изучением условий протекания реакции, влияния теплоотдачи и сопротивления, распределения температуры, давления и т. п. в строго стационарном режиме.

По нашему мнению, такие расчеты необходимы и как отправной пункт всякой более сложной теории распространения детонации в трех измерениях, теории периодических режимов и т. п.

§ 4. ЗАЖИГАНИЕ СЖАТИЕМ В УДАРНОЙ ВОЛНЕ И ОТБОР ОПРЕДЕЛЕННОГО ЗНАЧЕНИЯ СКОРОСТИ

В следующем параграфе мы перейдем к построению строгой теории стационарного распространения детонации с учетом потерь, которые нужны во всех случаях для определения граничных условий. Перед этим дадим элементарное доказательство того, что механизм зажигания ударной волной действительно исключает возможность осуществления нижней ветви *БЖII*.

Представлениям Ле Шателье [15], Бертело [33], Вьея [26] о зажигании ударным сжатием, дополненным категорическим указанием [10] о зажигающей ударной волне скорости, равной D , а также представлениям Измайлова и Тодеса [20] о том, что в ходе реакции из законов сохранения следует линейная связь удельного объема и давления, отвечает следующая картина процесса в плоскости p, v (см. рис. 1): мгновенный скачок из точки A в точку B —

мгновенное ударное сжатие без химической реакции; в то время как в начальном состоянии A скорость химической реакции была пренебрежимо мала, состояние B отвечает высокой температуре, при которой химическая реакция идет с заметной скоростью. Протеканию химической реакции отвечает движение изображающей точки вдоль прямой Тодеса ABB по направлению от B вниз в точку B .

При большей скорости детонации после скачка AZ происходит движение по отрезку ZE , и невозможность в детонации попасть в точку $Ж$ нижней ветви $BЖИ$, таким образом, прямо вытекает из механизма протекания химической реакции, требующей для своего начала ударного сжатия с последующим плавным сползанием по прямой Тодеса; скачкообразное движение вдоль прямой Тодеса (отвечающее ударным волнам) возможно только в направлении снизу вверх, так как только этому направлению отвечает рост энтропии.

Следует особо подчеркнуть, что из наших соображений вытекает возможность распространения детонации со скоростью, превышающей вычисленную из условия Жуге, с осуществлением в продуктах реакции состояния $Ж$ на нижней ветви адиабаты Гюгонио; это в том случае, если поджигающий агент, например излучение продуктов реакции, распространяется быстрее, чем ударная волна, и вызывает химическую реакцию в веществе в состоянии A или чрезвычайно близком⁵. В этом случае, отвечающем первоначальным представлениям Тодеса и Измайлова о движении по отрезку AB , с тем же успехом возможно и движение с иной скоростью, например прямо по отрезку $AЖ$ с осуществлением точки $Ж$ на нижней ветви, несмотря на месьшую энтропию. Это последнее замечание может быть существенно для теории детонации пористых конденсированных взрывчатых веществ.

§ 5. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ДЕТОНАЦИИ В ТРУБЕ С УЧЕТОМ ТОРМОЖЕНИЯ И ТЕПЛООТДАЧИ

Рассмотрим распространение детонационной волны в трубе с учетом теплообмена и торможения о боковые стенки трубы. Мы ограничимся одномерной теорией, в которой теплообмен и торможение будут равномерно распределены на все сечение трубы. Обозначим x координату, отсчитываемую от фронта детонационной волны по направлению к непрореагировавшему газу, по направлению распространения волны, от которой только и зависят в стационарной и одномерной теории все величины:

$$\frac{d}{dx} \frac{D-u}{v} = 0; \quad \frac{D-u}{v} = \frac{D}{v_0} = M, \quad (12)$$

$$\frac{d}{dx} \left[p + \frac{(D-u)^2}{v} \right] = -F, \quad (13)$$

$$\frac{d}{dx} \left[I + \frac{(D-u)^2}{2} \right] \frac{D-u}{v} = G - DF. \quad (14)$$

Здесь наряду с общепринятыми обозначениями D — скорость детонации; u — скорость движения вещества (обе измеренные относительно непрореагировавшей невозмущенной свежей смеси); p — давление; v — удельный объем (в $\text{см}^3/\text{г}$); I — энтальпия единицы массы, введены еще следующие величины: M — массовый поток на единицу движущейся со скоростью

⁵ См. § 2.

детонации поверхности⁶ (в г/см³·с), равный массовой скорости горения; F — сила торможения на единицу длины трубки, отнесенная к единице ее сечения,

$$F = -\zeta u |u|/2dv, \quad (15)$$

согласно принятому в гидродинамике определению безразмерного коэффициента сопротивления:

$$\zeta = \zeta(\text{Re}, l/d) > 0;$$

G есть отнесенное к единице сечения количество тепла, отдаваемое газом стенкам на единицу длины трубы в единицу времени. В случае, если скорость теплообмена определяется теплоотдачей от газа стенкам:

$$G = (\alpha \zeta |u|/2dv)(I + u^2/2 - I_{\text{ст}}), \quad (16)$$

где $I_{\text{ст}}$ есть энтальпия газа при температуре стенки, коэффициент $\alpha = 1$, если выполнена аналогия Рейнольдса теплообмена и трения, $\alpha < 1$ в шероховатых трубах (см. любой курс газодинамики и теплопередачи). В уравнении (14) член $-DF$ представляет работу сил торможения в системе координат, движущейся с волной.

Энтальпия I , кроме пары переменных, определяющих физическое состояние вещества (например, p и S или p и v), зависит еще от химической переменной n — глубины протекания необратимой химической реакции, которую для определенности отождествим с концентрацией (безразмерной, г/г) конечного продукта реакции. Следует иметь в виду, что реакция протекает, в особенности в начале, необратимо.

Составим

$$I = I(p, v, n); \quad dI = (\partial I/\partial p)_{v, n} dp + (\partial I/\partial v)_{p, n} dv + (\partial I/\partial n)_{p, v} dn; \quad (17)$$

$(\partial I/\partial n)_{p, v}$ есть взятая с обратным знаком теплота химической реакции, отнесенная к единице массы продукта реакции, положительная в экзотермической химической реакции. Можно показать, что входящая в уравнение детонационной волны теплота реакции

$$-Q = \left(\frac{\partial I}{\partial n} \right)_{p, v} = - \frac{c_p Q_v - c_v Q_p}{c_p - c_v}, \quad (18)$$

где c_p и c_v — теплоемкости; Q_p и Q_v — теплоты реакции при постоянном давлении и объеме. В случае реакции, при которой число молекул не меняется,

$$Q = Q_p = Q_v. \quad (18a)$$

Производные, взятые при постоянном значении химического параметра, т. е. в отсутствие необратимой химической реакции, могут быть преобразованы с помощью термодинамических соотношений. Сопоставляя (17) с $I = I(p, S, n)$; $S = S(p, v, n)$;

$$\begin{aligned} dI &= (\partial I/\partial p)_{S, n} dp + (\partial I/\partial S)_{p, n} dS + (\partial I/\partial n)_{p, S} dn = \\ &= v dp + T dS + (\partial I/\partial n)_{p, S} dn = [v + T (\partial S/\partial p)_{v, n}] dp + \\ &\quad + T (\partial S/\partial v)_{p, n} dv + [T (\partial S/\partial n)_{p, v} + (\partial I/\partial n)_{p, S}] dn, \end{aligned}$$

⁶ Величина A_1 из формулы (1a).

найдем

$$(\partial I / \partial p)_{v, n} = v + T (\partial S / \partial p)_{v, n}; \quad (19)$$

$$(\partial I / \partial v)_{p, n} = T (\partial S / \partial v)_{p, n} = -T (\partial p / \partial v)_{S, n} (\partial S / \partial p)_{v, n}.$$

В дальнейшем обозначим ⁷

$$H^2 = -(\partial p / \partial v)_{S, n} = c^2 / v^2; \quad T (\partial S / \partial p)_{v, n} = v'. \quad (20)$$

Введенная константа H имеет ту же размерность, что и M ; величина c — скорость звука.

После простых алгебраических выкладок приводим наши уравнения (12)—(14) к виду

$$dp + M^2 dv = -F dx, \quad (21)$$

$$dp + H^2 dv = -[(v_0 - v)/v'] F dx + (v_0/v' D) G dx - (Q/v') dn = \\ = -\xi F dx, \quad (22)$$

$$\xi = \frac{v_0 - v}{v'} - \frac{v_0}{v' D} \frac{G}{F} + \frac{Q}{v' F} \frac{dn}{dx} = \frac{v_0 - v}{v'} - \frac{v_0}{v' D} \frac{G}{F} + \frac{Q}{v' F (D - u)} \frac{dn}{dt}. \quad (22a)$$

При энергично протекающей реакции $\xi > 1$; напротив, по окончании химической реакции в процессе торможения и охлаждения продуктов горения $\xi < 1$.

Для конкретных расчетов мы должны добавить уравнение химической кинетики

$$dn/dt = f(n, T, p) = \varphi(n, p, v). \quad (23)$$

Для дальнейшего, однако, нам достаточно самых общих утверждений относительно кинетики реакции: скорость реакции велика в области малых и средних выгораний и обращается в нуль при подходе к равновесному состоянию.

Граничные условия, в которых интегрируются уравнения, таковы: при $x > 0$ исходная смесь в начальном состоянии (A , см. рис. 1 или 5). При $x = 0$ помещаем разрыв (ударную волну), переводящий вещество в состояние B , полностью определенное скоростью распространения волны D . На большом расстоянии после прохождения волны $x \rightarrow -\infty$ должно установиться состояние, при котором в результате действия торможения и теплоотдачи

$$F = 0; \quad G = 0; \quad u = 0; \quad v = v_0; \\ T = T_{ст}; \quad p = p_{ст} = Q T_{ст} / v_0. \quad (24)$$

Здесь мы уже использовали уравнение (2) для вывода $v = v_0$; $T_{ст}$ — температура стенок, $p_{ст}$ — отвечающее ей давление при начальной плотности и начальном удельном объеме. Интегральные кривые p, v, n в зависимости от x вполне определены уравнениями (12)—(14) или (21) и (22) и начальными условиями. Наложенные граничные условия позволяют дополнительно определить и собственное значение скорости детонации D , входящей в уравнения как параметр непосредственно через M и через координаты точки B в плоскости p, v .

⁷ Для идеального газа $v' = v/(k - 1)$

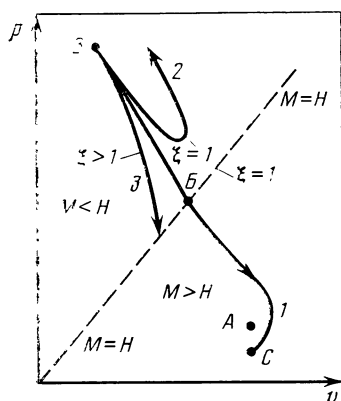


Рис. 5

Таким образом, наши уравнения не требуют для нахождения определенного значения скорости детонации введения извне каких-либо дополнительных условий, таких, какие вводили Чепмен [1] или Жуге [3]. Это вполне естественно, так как в уравнениях и граничных условиях (21)–(24) заключены не только условия во фронте волны, но и последующее торможение и охлаждение продуктов.

Разрешим уравнения (15) и (16):

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(M^2 - H^2)dv &= (\xi - 1)Fdx; \\ (M^2 - H^2)dp &= (\xi M^2 - H^2)Fdx. \end{aligned} \quad (25)$$

Линия $M^2 = H^2$ является особой линией уравнения (пунктир, рис. 5). Определяя детонацию как режим, в котором распространение пламени происходит со скоростью больше ско-

рости звука в исходном газе, найдем в точке A $c < D$; $c^2/v_0^2 < D^2/v_0^2$, $H^2 < M^2$. После ударного сжатия, в точке B, как известно, $c > D$, $H^2 > M^2$; ударное сжатие сопровождается скачком через линию $M = H$.

Конечное состояние продуктов горения (точка C), согласно граничным условиям, весьма мало отличается от исходного — только за счет изменения числа молекул при реакции. При этом в точке C снова $H^2 < M^2$.

Одновременно напомним, что величина ξ формулы (22а) значительно превышает единицу в зоне энергичной химической реакции; в процессе охлаждения и торможения газа, при отсутствии или медленном только протекании химической реакции $\xi < 1$.

Переход из B к C, требующий пересечения интегральной кривой и линии $H = M$, возможен лишь при одновременном (кривая 1, рис. 5)

$$H = M; \quad \xi = 1. \quad (26)$$

Нетрудно установить, рассматривая уравнения (25), что при уменьшении x от 0 до $-\infty$, если значение $\xi \leq 1$ достигается при $H > M$, в верхней области интегральная кривая, не пересекая линию $M = H$, загибает обратно и граничные условия не могут быть удовлетворены (кривая 2, рис. 5). Такое положение получится, если в смеси с меньшей, чем для кривой 1, калорийностью, попытаться построить режим с той же скоростью детонации.

Если, напротив, к моменту достижения $M = H$, $\xi > 1$ (кривая 3, рис. 5) интегральная кривая, дойдя до линии $M = H$, не находит продолжения в вещественной области; если обозначить γ расстояние точки от линии $M = H$ (положительное в верхней области $M < H$), при малых γ имеет место дифференциальное уравнение

$$\gamma d\gamma \sim (\xi - 1)Fdx; \quad \gamma^2 \sim (\xi - 1)Fx + \text{const}. \quad (27)$$

Если $\gamma = 0$ при $\xi > 1$, дальнейшее уменьшение x , пробегающего в выбранной системе координат значения от 0 до $-\infty$, приводит к мнимым значениям γ . Случай 3 получится, если, не изменяя скорости, увеличить калорийность смеси по сравнению с кривой 1.

После пересечения линии $M = H$ при $\xi = 1$ (кривая 1) выполнение граничных условий (24), т. е. попадание интегральной кривой в точку C, обес-

печено. Подставляя значения F и G в уравнения (22а) и (25), нетрудно убедиться, что после прекращения химической реакции точка C является особой точкой типа узла, через которую проходят все интегральные кривые нижней области. В нижней области

$$H^2 < M^2; \quad (D - u)/v > c/v; \quad D > c + u; \quad (28)$$

естественно, что как бы ни шли охлаждение и торможение продуктов реакции, они всегда приведут к конечному состоянию (24), причем передача возмущения вперед и обратное воздействие на режим невозможны.

Таким образом, рассмотрение уравнений (21) и (22) привело нас к условию Жуге [3] [ср. (6)]:

$$H^2 = M^2, \quad \text{т. е. } c/v = (D - u)/v; \quad c = D - u. \quad (29)$$

При этом в той точке, в которой удовлетворено условие Жуге (29) или (6), химическая реакция еще не закончилась; $\xi = 1$ отвечает определенной скорости химической реакции, уравнивающей действие теплоотдачи и торможения,

$$\frac{dn}{dt} = \frac{vG}{Q} + \frac{(v' + v - v_0)(D - u)}{Q} F, \quad (30)$$

т. е. предполагает наличие некоторого количества горючего, реагирование которого затягивается в зону охлаждения, $M > H$, и не влияет на скорость детонации.

В литературе встречаются указания на то, что при замедленной химической реакции не все тепло реакции успевает выделиться во фронте детонационной волны, чем и объясняется пониженная по сравнению с вычисленной по классической теории скорость детонации (Вендландт [10], Льюис и Фриоф [4], Ривин и Соколик [35], Иост [12, 31]).

Формула (30) устанавливает, что потери на недожог во фронте волны связаны со скоростью теплоотдачи и торможения. Чем меньше теплоотдача и торможение, тем меньше должна быть скорость химической реакции на линии $M = H$ при $\xi = 1$ (на задней границе фронта волны), меньшая концентрация недогоревшего вещества нужна для поддержания меньшей скорости реакции. Наряду с потерями на недожог, уменьшающими теплоту реакции во фронте, необходимо учитывать второй вид потерь — торможение и теплоотдачу во фронте, в ходе энергичной химической реакции. В нулевом приближении, считая скорость химической реакции очень большой, $\xi \rightarrow \infty$ во фронте волны, $\xi = 1$ отвечает чрезвычайно малому, стремящемуся к нулю недожогу, потери в ходе реакции также стремятся к нулю. Наши уравнения дают в пределе классические уравнения детонационной волны вместе с условием Жуге, которое при этом получается как математическое следствие из уравнений и граничных условий (21)–(24) и не нуждается в специальном обосновании.

Интегрируя уравнения до точки x_1 ($x_1 < 0$), в которой $M = H$, $\xi = 1$, найдем

$$\begin{aligned} \frac{D}{v_0} &= \frac{D - u_1}{v_1}; \quad p_1 + \frac{(D - u_1)^2}{v_1} = p_0 + \frac{D^2}{v_0} - \int_0^{x_1} F dx; \\ I_1 + \frac{(D - u_1)^2}{2} &= I_0 + \frac{D^2}{2} + \frac{v_0}{D} \int_0^{x_1} g dx - v_0 \int_0^{x_1} F dx; \\ -(\partial p_1 / \partial v_1)_{S, n} &= D^2 / v_0^2; \quad I_0 = I_0' + Q_0(n_0); \quad I_1 = I_1' + q_1. \end{aligned} \quad (31)$$

В последних формулах мы разбили энтальпию, выделив из нее химическую энергию: $Q_0(n_0)$ — теплотворную способность исходной смеси и q_1 — теплотворную способность недожога в точке x_1 , причем количество непрореагировавшего в этой точке вещества определяется из условия (30), чтобы оно давало скорость реакции, уравнивающую потери, $\xi = 1$.

Введем для краткости обозначения (знак D следует из формул (9) и (10) и $x_1 < 0$ в выбранной системе отсчета):

$$-\frac{v_0}{D} \int_0^{x_1} G dx = g > 0; \quad -v_0 = \int_0^{x_1} F dx = f > 0. \quad (32)$$

Полагая теплотворную способность свежей смеси большей, как по сравнению с физическим теплом смеси при начальной температуре, так и по сравнению с потерями:

$$f, g, q_1, I_0 \ll Q_0, \quad (33)$$

найдем в предположении постоянной теплоемкости отклонение скорости от вычисленной классически в отсутствие потерь

$$\frac{\Delta D}{D} = -\frac{1}{2(k_1^2 - 1)} \frac{f}{Q_0} - \frac{1}{2} \frac{g}{Q_0} - \frac{1}{2} \frac{q_1}{Q_0}, \quad (34)$$

где k_1 — показатель адиабаты Пуассона в точке x_1 .

§ 6. УСЛОВИЯ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Начало реакции в детонационной волне связано с сжатием и нагревом газа ударной волной (скачок $A-B$, рис. 1 или 5). Рассмотрим условия протекания химической реакции, сопровождающейся изменением состояния, более или менее близко следующим уравнению прямой Тодеса.

Сравним условия в детонационной волне с условиями в тихом, дефлаграционном горении. В последнем случае скорость реакции в исходном состоянии ничтожно мала; начало реакции связано с нагревом смеси теплопроводностью от продуктов горения. Практически реакция целиком протекает в зоне температур, весьма близких к температуре горения. Общности молекулярного механизма процесса тепла и диффузии в газах отвечает состав реагирующей смеси, приближающийся к составу продуктов горения (см. работу Франк-Каменецкого и автора [18]). Напротив, в детонационной волне вещество быстрым сжатием доводится до температуры, при которой идет энергичная химическая реакция без изменения состава.

Ориентировочные расчеты в предположении постоянных теплоемкостей, отсутствия диссоциации и т. п. упрощений показывают, что в ударной волне, распространяющейся со скоростью, равной скорости детонации (точка B , рис. 1 или 5), плотность газа в 6 раз больше начальной, давление в 2 раза больше давления в момент окончания реакции (точка B , рис. 1 или 5) и в 4 раза больше давления взрыва в замкнутом объеме; температура весьма близка (для реакции без изменения числа молекул) к температуре горения данной смеси при постоянном давлении. Численные расчеты температуры см. у Вендландта [10].

Как уже указывалось, продольным теплообменом и диффузией в детонационной волне можно пренебречь, так что химическая реакция протекает почти адиабатически. В случае автокаталитической реакции отсутствие

диффузии катализирующих продуктов может значительно задержать течение реакции в детонационной волне. В ходе реакции вдоль прямой Тодеса выделение тепла связано со значительным повышением температуры.

Любопытно, что максимум температуры на прямой Тодеса несколько смещен влево (см. рис. 1 или 5) относительно точки касания B , так что между максимумом и точкой B находится парадоксальная область, в которой протекание экзотермической реакции и выделение тепла сопровождаются понижением температуры вследствие одновременного расширения вещества. Выделение тепла в этой области сопровождается ростом энтропии. Ориентировочные расчеты дают превышение максимальной температуры над температурой в точке B по окончании реакции порядка $50\text{--}100^\circ$.

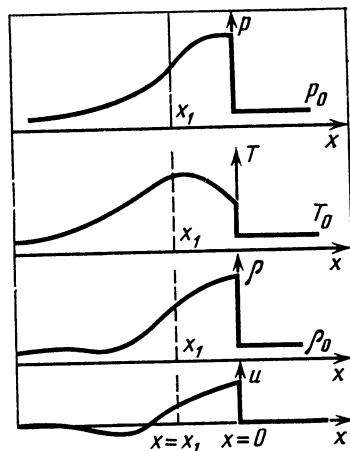


Рис. 6

Интегрирование наших уравнений в области охлаждения и торможения продуктов реакции приводит к подходу интегральной кривой к конечной точке со стороны $v > v_0$, чему отвечает в стационарном режиме, согласно уравнению сохранения вещества, обращение знака массовой скорости $u < 0$ в качественном согласии с опытными данными Диксона [28].

Далее можно показать, что сама точка x_1 (точка B , рис. 5), в которой имеет место пересечение линии $M = H$, выполняется условие Жуге (29) и одновременно $\xi = 1$ (30), не отвечает никаким особенностям в кривых давления, плотности и других величин. Примерный вид распределения различных величин в пространстве, вытекающий из уравнения, представлен на рис. 6.

Условия протекания реакции чрезвычайно близки к условиям адиабатического взрыва.

Как известно, время развития взрыва для всякой реакции, скорость которой растет с температурой и — тем более — для автокаталитической реакции, определяется в основном наименьшей скоростью химической реакции при наиболее низкой начальной температуре [36, 37]⁸:

$$\tau \sim \exp(E/RT_B). \quad (35)$$

В выражении (34) первые два члена определяются полным временем реакции в интервале $0\text{--}x_1$, или в плоскости p, v от точки B до пересечения линии $M = H$. Последний член определяется скоростью реакции в самой точке x_1 , на пересечении линии $M = H$ в плоскости p, v , т. е. при температуре, значительно более высокой, чем температура в момент сжатия, $x = 0$, точка B .

При отсутствии специальных причин для реакции, скорость которой растет с температурой, первые два члена выражения (34) — потери на торможение и теплоотдачу во время хода реакции, определяющиеся в основном

⁸ В тихом распространении пламени скорость его определяется максимальной скоростью химической реакции при температуре вблизи максимальной температуры горения; зона низкой температуры и малой скорости реакции преодолевается действием теплопроводности.

условиями в начале реакции, в точке B , — окажутся значительно больше последнего члена, описывающего недожог в волне. Обратное может иметь место лишь в таких системах, в которых химическая реакция распадается на две стадии, причем вторая значительно медленнее — даже при более высокой температуре, чем первая. Примерами такого рода, возможно, являются смеси дициана с кислородом, где образование окиси углерода идет значительно быстрее окисления ее (Диксон [28]), распад нитроэфиров, где в первой стадии легко образуется окись азота (Бертело [33], Аппин, Беляев [38]). В этом случае вторая медленная стадия может целиком протекать в зоне $x < 1$, $\xi < 1$ и не оказывать влияния на скорость детонации.

В обычном случае единой реакции, скорость которой растет с ростом температуры, это не так, и основные потери определяются состоянием вещества, скоростью его движения и временем реакции вблизи точки B (см. рис. 5). Используя приближенные соотношения для детонационной и ударной волны при большой калорийности смеси, найдем

$$\frac{\Delta D}{D} = - \frac{2 + 2\alpha k_1^2 - 2\alpha}{(k_2 + 1)^2} \xi \frac{D\tau}{\alpha} \sim - \exp \frac{E}{RT_B}, \quad (36)$$

где T_B есть температура в точке B , описывающей ударное сжатие газа волной, распространяющейся со скоростью D ; E — теплота активации реакции; k_1 и k_2 — показатели адиабат Пуассона в точках B и B соответственно; остальные обозначения см. § 5.

Учитывая зависимость температуры T_B от скорости детонации [в пределе, при теплоте реакции, значительно превышающей начальное тепло-содержание смеси (последнее условие (33)]

$$T_B \sim D^2, \quad \Delta T_B / T_B = 2\Delta D / D, \quad (37)$$

легко составим трансцендентное уравнение, описывающее предел распространения детонации, возникающий вследствие действия потерь,

$$\Delta D / D_0 = - \Pi \exp (2E\Delta D / RT_B^0 D) \quad (38)$$

(величины с нуликами вычислены в отсутствие потерь),

$$\Delta D_{\text{пред}} = -RT_B^0 D / E, \quad (39)$$

$$\Pi_{\text{пред}} = - \frac{(2 + \alpha k_2^2 - 2\alpha)}{(k_1 + 1)^2} \xi \frac{D_0 \tau_0}{d} = - \frac{2E}{ekT_B^0}. \quad (40)$$

Здесь τ_0 — время адиабатической реакции (период индукции адиабатического взрыва) при начальной температуре T_B^0 ; k_1 и k_2 — отношения теплоемкостей (показатели адиабат) в точках B и B рис. 1 или 5; α , ξ , d — см. формулы (15) и (16).

§ 7. СОПОСТАВЛЕНИЕ С ОПЫТОМ

Вопрос об отклонении наблюдаемой скорости детонации от вычисленной особенно часто поднимался в последние 10—15 лет. Резкое падение скорости вблизи предела Вендландт [10] (см. подробно его данные ниже и рис. 4)

объясняет тем, что реакция не успевает пройти за «доступное» (кавычки Вендланда) время, выделения тепла в волне меньше полного тепла реакции.

Льюис и Фриоф [34] сравнивали скорость детонации в гремучем газе, разбавленном аргоном и гелием; при одинаковом разбавлении вычисленные температуры детонации, давление, все диссоциации одинаковы. Вычисленная скорость детонации находится в отношении корня из плотности и поэтому в сильно разбавленных гелием смесях вдвое больше, чем в таких же смесях, разбавленных аргоном.

Опыт показывает, что в разбавленных аргоном смесях скорость распространения ближе к вычисленной, произведение скорости на корень из плотности (молекулярного веса) больше, чем в смесях, разбавленных гелием, что указывает на меньшие потери в смесях с меньшей скоростью детонации.

Авторы пишут по этому поводу, что при большей скорости волны химическая реакция не успевает пройти во фронте волны и неполное сгорание уменьшает скорость детонации. Здесь явственно видна неудовлетворительность всяких такого рода рассуждений: скорость химической реакции имеет размерность совсем не ту, что скорость детонации; утверждение, что скорость детонации больше скорости химической реакции и потому реакция не успевает пройти, — бессмыслица. Уже из этих тривиальных соображений видно, что, не вводя никакого нового времени (или длины — при наличии скорости детонации, имеющей размерность длина/время, это эквивалентно), нельзя описать недогорание, отклонение измеренной скорости от вычисленной.

В нашей теории такое время введено через потери — время торможения, время теплоотдачи. Именно соотношение этих времен с временем химической реакции определяет относительные потери.

При достаточном увеличении времени торможения и теплоотдачи можно представить себе, что самые медленные реакции, например горение пылей, будут успевать за детонационной волной и смогут привести к детонации. Большие потери в смесях, в которых скорость детонации больше, оказываются связанными с интенсификацией турбулентного теплообмена и торможения при увеличении скорости движения, пропорциональной D .

В литературе совершенно отсутствуют указания на другой вид потерь — торможение и теплоотдачу в ходе химической реакции (величины f и g наших формул (32)–(34), в которых недожог обозначен q_1). Между тем, как уже указывалось, именно эти потери, зависящие от наименьшей скорости химической реакции, полного времени ее протекания, являются самыми существенными.

В помещенной здесь табл. 2 приведены вычисленные по данным Вендланда [10] времена реакции в детонационной волне, распространяющейся

Таблица 2

Н ₂ , %	$D_{\text{выч.}}$, м/с	$D_{\text{изм.}}$, м/с	τ , 10^{-4} с	$T_{\text{выч. удар}}$ по $D_{\text{изм.}}$, °К	E , кал/моль
19,6	1686	1620	0,55	1290	20 000
18,8	1645	1475	1,75	1120	9 000
18,5	1635	1300	3,94	930	5 000
18,3	1625	1207	5,30	840	

по смеси водород—воздух. Мы приняли в формуле (36) $\xi = 0,02$; $\alpha = 0,25$; $k_1 = 1,3$; $k_2 = 1,4$ и пренебрегли потерями на недожог, так что

$$\Delta D/D = 0,008D\tau/d. \quad (41)$$

В последнем столбце дана вычисленная по зависимости времени реакции от температуры (для каждой соседней пары точек) теплота активации реакции [ср. (35)]. Если принять вместе с Вендландтом, что последняя смесь (18,3%) лежит на пределе, то формула $\Delta D = kTD/2E$ даст $E = 5000$.

Значения теплоты активации ~ 5000 — $10\,000$, к которым приводит наблюдавшееся Вендландтом сильное падение скорости детонации до 75% вычисленной, совершенно неприемлемы.

В более поздней работе Бретона [39] скорость у предела ведет себя самым различным образом в различных смесях; в некоторых случаях скорость заметно падает, в других — остается без изменения (водородо-кислородные смеси); наконец, для аммиака с кислородом, по утверждению Бретона, скорость у предела растет, хотя в действительности разброс опытных данных настолько велик, что с равным успехом можно утверждать, что скорость падает.

Таким образом, существенно неясна экспериментальная картина предела детонации. Бретон связывает всякое уменьшение скорости в зависимости от диаметра со спином и специально отмечает, что в его опытах со смесями к пределу в с е г д а возникает спин, вследствие чего наши выкладки непосредственно неприменимы.

Хроноэлектрическая методика Вендландта [10] не позволяет наблюдать структуру волны.

Отметим любопытное замечание Ливинга и Дьюара [40], наблюдавших самообращение красной линии кадмия в спектре детонации, распространяющейся по направлению к щели спектрографа. Сделанный авторами вывод относительно градиента температуры во фронте волны вполне согласуется с нашими представлениями. Однако и здесь неясно, не связан ли наблюдавшийся Ливингом и Дьюаром эффект с отражением волны от окошка, которым закрыта труба [28].

По нашим представлениям, в детонационной волне давление, плотность и скорость поступательного движения падают вдоль, по мере протекания химической реакции; чем медленнее идет химическая реакция, тем медленнее происходит это падение давления, тем шире зона повышенного давления и повышенной скорости движения.

Волна, в которой реакция идет медленнее, оказывается мощнее, имеет больший запас энергии, в соответствии с тем, что ее труднее вызвать. Эти соображения, по-видимому, подтверждаются данными Ривина и Соколика [35], согласно которым смесь окиси углерода с кислородом (с небольшой добавкой гремучего газа) вызывает детонацию не хуже, если не лучше гремучего газа и смеси этана с кислородом.

§ 8. БЛИЖАЙШИЕ ЗАДАЧИ РАЗВИТИЯ ТЕОРИИ

В развитой теории давление, скорость движения в разрыве без химической реакции (ударной волне, точка *B*, рис. 1 или 5), образующей фронт детонационной волны, выше, чем это принято считать для детонации, т. е. к моменту, когда (с точностью до потерь) химическая реакция закончилась (точка *B*, рис. 1 или 5, условия (6), (29); ср. рис. 6).

«Может ли детонационная волна (B) толкать перед собой ударную волну (B) большого давления»? Что это возможно, подтверждает пример дефлаграции (тихого горения), где продукты горения, расширяясь, толкают перед собой не сгоревшую еще смесь, причем давление продуктов горения ниже давления несгоревшей смеси.

Заметим, что соотношение между B и B как раз такое же, как между начальной точкой A и продуктами дефлаграции на ветви $KД$; детонация есть не что иное, как дефлаграция ударно-сжатого газа, нагретого до температуры выше температуры самовоспламенения.

Импульс давления вместе с потоком количества движения также сохраняется в детонационной волне предвычисленной нами структуры, как сохраняется сумма $p + \zeta (D - u)^2$ в ударной волне, поддерживаемой движением поршня, где постоянно каждое слагаемое порознь.

Устойчивость такой ударной волны относительно малых возмущений не вызывает сомнений. Понятно, что при прекращении химической реакции детонация затухнет, но также изменится и ударная волна, попадая в среду с другими свойствами.

Первое благоприятное для устойчивости отличие детонационной волны заключается в том, что вследствие падения скорости звука (сложенной с массовой скоростью) ниже скорости распространения достигается независимость от условий сзади волны. С другой стороны, при наложении малых возмущений вариации подвергается также и скорость химической реакции. Сейчас нельзя предвидеть результат расчета устойчивости относительно малых возмущений, который может оказаться зависящим и от особенностей химической кинетики (автокатализ, теплота активации).

Во всяком случае весьма удовлетворителен тот факт, что вся химическая реакция, определяющая скорость детонации, протекает в области, где скорость звука больше скорости детонации (скорость сравнивается только к концу реакции)⁹.

В рассмотрении влияния потерь на скорость детонации мы последовательно ограничивались первым приближением; в нулевом приближении, в отсутствие потерь состояние системы меняется по мере хода реакции в согласии с уравнением прямой Тодеса. В следующем, первом, приближении, мы нашли потери и влияние их на скорость при изменении системы вдоль пути нулевого приближения. Для системы с точно известной кинетикой химической реакции влияние потерь, предел распространения детонации и т. п. должны быть найдены прямым интегрированием уравнений (21) и (22), причем собственное значение D может быть найдено (поскольку мы находимся выше предела и стационарный режим существует) подбором. Сами уравнения, с учетом зависимости кинетики от температуры, обеспечат под пределом отсутствие решений, удовлетворяющих граничным условиям.

Весьма существенно, что в отсутствие реакции, даже при выполнении аналогии Рейнольдса [$\alpha = 1$, см. (15) и (16)], соотношение теплоотдачи и торможения таково, что в стационарном режиме определенной скорости после сжатия в ударной волне происходит дополнительный разогрев газа;

⁹ Иост [12, 31] предполагает, что в нормальной (т. е. стационарной, рассматриваемой нами) детонации скорость звука в точности равна скорости детонации, и отсюда выводит — на словах — неустойчивость нормальной детонации, ее превращение в периодический режим.

этот эффект еще усилится в шероховатой трубе, в которой торможение растет сильнее теплоотдачи.

Учет такого дополнительного нагревания может несколько расширить пределы детонации.

Продолжая уточнение, можно было бы учесть повышенные теплообмен и торможение в начале движения по сравнению со стабилизированным с установившимся профилем скорости и температуры движением. Но здесь мы уже переходим границы применимости теории: с того момента, как мы заговорили о профиле (распределении по радиусу), одномерная теория больше невозможна; нельзя распределять на интересующих нас коротких участках теплоотдачу и торможение на все сечение.

Детальный анализ условий теплоотдачи и торможения приводит к следующим выводам: число Рейнольдса потока весьма велико, так что в стабилизированном потоке мы могли бы считать коэффициент сопротивления и характер течения практически (автомодельно) не зависящими от значения числа Рейнольдса.

Однако длина участка стабилизации еще зависит от числа Re весьма существенным образом. Быстрые химические реакции, по-видимому, протекают на длине, далеко недостаточной для стабилизации потока, охвата торможением и теплоотдачей всего сечения. На пределе детонации реакция протекает на длине того же порядка, что и длина l , на которой происходит турбулизация пограничного слоя, отвечающая определенному значению составленного из этой длины числа Рейнольдса

$$Re_l = lu/v = \text{const} \sim 5 \cdot 10^5. \quad (42)$$

Возвращаясь к числу Рейнольдса, составленному из диаметра трубы, найдем

$$l = 5 \cdot 10^5 d / Re. \quad (43)$$

Ввиду этого границы применения развитой выше одномерной теории, в особенности для установления влияния потерь на скорость детонации, нуждаются в дополнительном исследовании.

§ 9. К ВОПРОСУ О СПИНЕ В ДЕТОНАЦИИ

Опыт указывает на существование совершенно своеобразных трехмерных режимов распространения так называемого спина (вращения) детонационной волны, при котором мгновенное распределение зависит также и от угла в цилиндрической системе координат, коаксиальной с трубой, несмотря на полную симметрию начальных условий.

В настоящее время совершенно неясны внутренние причины такого вращения. Более того, не установлены с достаточной определенностью те экспериментальные условия, в которых спин возникает, в частности соотношение между спином и пределом детонации. На основе приведенного выше аналитического исследования простейшей одномерной теории попытаемся методами теории размерности выяснить, какие величины войдут в будущую точную теорию спина и предела детонации. Прежде всего из условий смыкания с классической теорией, как предельным случаем при отсутствии потерь и быстрой реакции, очевидно появление скорости детонации без потерь D и таких безразмерных параметров, как отношение этой скорости к скорости звука в исходном состоянии, отношение давлений и объ-

емов до и после реакции. Все перечисленные безразмерные параметры сравнительно мало меняются от случая к случаю — по крайней мере, если не варьировать в широких пределах начальную температуру смеси, ограничиваясь комнатной температурой.

Введем конечную скорость химической реакции. Можно думать, что самый тип химической кинетики (автокатализ или классическая реакция некоторого порядка) в известном смысле не существует, автокатализ меняет абсолютную величину периода индукции, ставит ее в зависимость от малых количеств примесей в исходной смеси, но самый вид кинетической кривой почти не меняется, так как и в классической реакции со сколько-нибудь значительной теплотой активации наблюдается значительный саморазгон в связи с ростом температуры.

Так или иначе, у нас появилось характеристическое время химической реакции, которое вместе со скоростью детонации дает характеристическую длину $D\tau$ протекания химической реакции. Прямое сопоставление этой длины с диаметром трубы не осмысленно, так как все движения происходят вдоль оси трубы. Поэтому можно ожидать, что войдет характеристическое расстояние торможения и охлаждения — величина d/ζ , где ζ есть безразмерный коэффициент сопротивления¹⁰.

При тех числах Рейнольдса $\sim 10^5$, которые обычно достигаются в детонационной волне, коэффициент сопротивления можно считать практически постоянным, так что, казалось бы, в турбулентной автотомодельной области при $Re \sim 10^5$ зависимость протекания явления от числа Рейнольдса исчезает.

Результаты наших ориентировочных расчетов [формулы (41)—(43)] состояния, на котором устанавливается стабилизированный режим, торможение и теплоотдача распространяются на все сечение, показывают обратное: в то время как в стабилизированном потоке зависимость от числа Рейнольдса пропадает, расстояние, на котором эта стабилизация происходит, чрезвычайно сильно зависит от числа Рейнольдса. При наших больших числах Рейнольдса, еще задолго до стабилизации, на расстоянии $5 \cdot 10^5 d/Re$ происходит турбулизация пограничного слоя.

Число Рейнольдса оказывается весьма существенным в особенности для двух- и трехмерной теории, включающей рассмотрение спина; в одномерной теории участок стабилизации отличается только несколько повышенным коэффициентом сопротивления. Между тем, в действительности (и в двух- и в трехмерной теории) на участке стабилизации, где как раз происходит энергичная химическая реакция, в зависимости от числа Рейнольдса существенно меняются сама природа явления, доля сечения, охваченная торможением, характер (ламинарный или турбулентный) заторможенного слоя. Так, из условия в точке турбулизации $Re_l = 5 \cdot 10^5$ подслоя входит еще длина l , не зависящая от диаметра $l \simeq 5 \cdot 10^5 \nu/u$ или $5 \cdot 10^5 \nu/D$.

Таким образом, мы имеем дело с тремя существенными для процесса величинами размерности длины — «химической» $D\tau$, «стабилизированного торможения» d/ζ и «турбулизации» $5 \cdot 10^5 \nu/D$. Из этих трех длин мы можем составить два безразмерных критерия, например число Рейнольдса $Re = dD/\nu$ и $D\tau\zeta/d$ (критерий Ривина и Соколика).

Необходимость, по крайней мере, двух критериев для описания явления спина и предела детонации, по-видимому, может быть установлена

¹⁰ Очевидно, что сюда же войдет и наш коэффициент α , характеризующий соотношение между теплоотдачей и торможением.

даже из рассмотрения сравнительно скудных имеющихся в настоящее время экспериментальных данных.

По указаниям Ривина и Щелкина, если рассматривать более широкий интервал давлений и диаметров (т. е. значеий числа Рейнольдса), чем тот, с которым имел дело Бретон [39], связь между спином и пределом перестает быть однозначной. Такая однозначная связь с необходимостью следовала бы из теории с одним только критерием Ривина—Соколика $D\tau\zeta/d$, в котором мы только конкретизировали ширину фронта волны, заменяя ее диаметром трубы d или расстоянием торможения $d/\zeta = df$ (Re). Можно было бы думать, что при увеличении критерия Ривина—Соколика мы будем переходить от классической картины с узким плоским фронтом и скоростью, не отличающейся от вычисленной, к появлению спина — при одном значении критерия — и пределу детонации — при еще большем значении $D\tau\zeta/d$. Такое простое поведение действительно наблюдается в сериях опытов, сделанных в трубах постоянного диаметра при постоянном давлении (Бретон), т. е. при практически постоянном значении числа Рейнольдса.

Здесь мы действительно убеждаемся в том, что увеличение критерия $D\tau\zeta/d$ способствует появлению спина.

Между тем, если, отталкиваясь от некоторой смеси при атмосферном давлении в трубе среднего диаметра (15—25 мм), понижать давление, не меняя диаметра и состава, удается, по-видимому, в ряде случаев достичь предела, не наблюдая спина¹; падение давления означает рост критерия $D\tau\zeta/d$ и падение числа Рейнольдса. Напротив, в случае смеси, в которой спин наблюдается в обычных условиях, увеличение диаметра не приводит к исчезновению спина, несмотря на уменьшение критерия $D\tau\zeta/d$; вместо исчезновения спина в широких трубах наблюдается появление нескольких спиралей, расположенных наподобие нарезки многозаходного винта [41]. Таким образом, по-видимому, можно заключить, что появлению спина существенно способствует также увеличение числа Рейнольдса.

Материал, использованный нами для сопоставления нашей теории с опытом, несоизмеримо мал, по сравнению со всем материалом, накопленным за 60 лет, истекших со времени открытия детонации. Отчасти в этом повинна сама теория, чрезвычайно упрощенная, не описывающая своеобразных явлений, таких, как спин.

Это характеризует и самый стиль экспериментальных работ. Вплоть до последнего времени гидродинамическая теория скорости детонации, прекрасно подтвержденная на опыте, создавала иллюзию успокоенности, не побуждала к поискам механизма химической реакции, к исследованию условий во фронте детонационной волны. Если наша работа вызовет новые экспериментальные исследования, проникающие глубже в существо явления, наша задача будет выполнена.

РЕЗЮМЕ

1. Излагается классическая теория скорости детонации. Соображения Жуге и Беккера, приводящие к исключению ряда возможных состояний продуктов реакции, отвечающих большей скорости детонации, неубедительны, что может быть доказано мысленным экспериментом.

2. Рассмотрены взгляды различных авторов на механизм протекания химической реакции в детонационной волне. Показано, что диффузия ак-

¹ Личное сообщение М. А. Ривина и К. И. Щелкина.

тивных частиц и нагрев теплопроводностью не могут играть значительной роли в распространении детонации. Зажигание, начало химической реакции, вызывается мгновенным сжатием вещества и связанным с ним повышением температуры.

3. Рассмотрен отвечающий таким представлениям ход изменения удельного объема и давления вещества в детонационной волне; исключение указанных выше (п. 1) состояний и отбор определенного значения скорости являются следствиями описанного в п. 2 механизма начала химической реакции и уравнений сохранения, приводящих (Тодес, Измайлов) к линейной связи давления и объема в отсутствие потерь.

4. Составлены уравнения протекания химической реакции, торможения и теплоотдачи в стационарно распространяющейся детонационной волне. Для быстрой химической реакции уравнения дают совпадающее с классическим значение скорости детонации. В следующем приближении уравнения описывают влияние потерь на скорость детонации и предел детонации.

5. Развита одномерная теория сопоставлена с имеющимися опытными данными, и указаны особенности теории и границы ее применимости.

6. Высказаны соображения, относящиеся к описанию экспериментально наблюдавшегося явления спина (спирального распространения) в безразмерных критериях подобия.

Лаборатория горения газов.
Институт химической физики
Академии наук СССР. Ленинград

Поступила в редакцию
16 марта 1940 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Chapman D. L.*— *Philos. Mag.*, 1899, vol. 47, p. 90.
2. *Schuster A.*— *Philos. Trans. Roy. Soc. London A*, 1893, vol. 152, p. 21.
3. *Jouguet E.* *Mécanique des explosifs*. P., 1917.
4. *Crussard L.*— *Bull. Soc. Ind. Minér.*, 1907, t. 6, p. 1.
5. *Riemann B.*— *Ges. Werke*. 2. Aufl. 1870, p. 156.
6. *Hugoniot H.*— *J. école polytechn.*, 1887, t. 57, p. 1.
7. *Rayleigh J. W. S.*— *Proc. Roy. Soc. London A*, 1910, vol. 84, p. 247.
8. *Rankine M.*— *Philos. Trans.*, 1870, vol. 160, p. 277.
9. Зельдович Я. Б., Ратнер С. Б.— В печати [Журн. эксперим. и теорет. физики, 1941, т. 11, с. 170].
10. *Wendlandt R.*— *Ztschr. phys. Chem.*, 1924, Bd. 110, S. 637; 1925, Bd. 116, S. 227.
11. *Becker R.*— *Ztschr. Phys.*, 1922, Bd. 8, S. 321.
12. *Jost W.* *Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen*. B., 1939.
13. *Lewis B.*— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, vol. 52, p. 3120.
14. Сборник по газовым взрывам. М.: Авиаавтоиздат, 1932, с. 215.
15. *Mallard E., Le Chatelier A.*— *Ann. Mines*, 1883, t. 4, p. 296.
16. *Nusselt W.*— *Ztschr. anorg. und allg. Chem.*, 1905, Bd. 45, S. 120.
17. *Daniels P. J.*— *Proc. Roy. Soc. London A*, 1930, vol. 126, p. 393.
18. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А.— Журн. физ. химии, 1938, т. 12, с. 100; *Acta physicochim. URSS*, 1938, vol. 9, p. 341; наст. кн., ст. 19.
19. *Prandtl R.*— *Ztschr. Ges. Turbinenwes.*, 1906, Bd. 3, S. 241.
20. Измайлов С. В., Тодес О. М. Доклад на Научно-техн. совете енингр. Ин-та хим. физики, 1934.
21. *Nernst W.* *Theoretische Chemie*. 8—10. Aufl. B., 1921. 769 S.
22. *Vant Hoff J. H.* *Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie*. 2. Aufl. B., 1901, S. 245.
23. *Falk H.*— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1906, vol. 28, p. 1517; 1907, vol. 29, p. 1536.
24. Соколик А. С.— Журн. физ. химии, 1939, т. 13, с. 103.
25. *Bone W., Fraser R., Wheeler R.*— *Philos. Trans. Roy. Soc. London A*, 1936, vol. 235, p. 29.
26. *Vieille P.*— *C. r. Bull. chim. Soc*, 1900, t. 131, p. 413.
27. *Campbell C., Finck G.*— *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 1572.

28. Dixon H.— Trans. Roy. Soc. London A, 1903, vol. 200, p. 315.
29. Щелкин К. И.— Журн. техн. физики, 1934, т. 4, с. 730.
30. Becker R.— Ztschr. Elektrochem., 1936, Bd. 42, S. 457.
31. Jost W.— Ztschr. phys. Chem. B, 1939, Bd. 42, S. 136.
32. Аванесов Д., Рукин С.— Труды Ленингр. хим.-техн. ин-та, 1939, № 7.
33. Berthelot M. Sur la force des matières explosives. P., 1883.
34. Lewis B., Friauf J.— J. Amer. Chem. Soc., 1930, vol. 7, p. 3905.
35. Rivin M. A., Sokolik A. S.— Acta physicochim. URSS, 1937, vol. 7, p. 825.
36. Семенов Н. Н. Цепные реакции. Л.: Госхимтехиздат, 1934. 555 с.
37. Годес О. М.— Журн. физ. химии, 1933, т. 4, с. 71.
38. Аннин А. Я., Беляев А. Ф.— Неопубликованная работа (Лаборатория взрывчатых веществ Ин-та хим. физики).
39. Breton M. Thèses Univ. de Nancy, P., 1936.
40. Dewar J., Liveing G. O.— Proc. Roy. Soc. London A, 1930, vol. 36, p. 471.
41. Bone W., Fraser R.— Philos. Trans., 1931, vol. 230, p. 371.

КОММЕНТАРИЙ

Данной статьей практически завершилось построение классической теории детонации, т. е. теории плоской детонационной волны как стационарного комплекса, распространяющегося с постоянной скоростью в индуцированном нестационарном поле течения газа. Рассмотрение необратимого экзотермического химического превращения внутри волны позволило обосновать правило отбора скорости детонации, известное ранее как правило Чепмена—Жуге. Вопрос отбора скорости детонации был рассмотрен также в работе А. А. Гриба, который, не вдаваясь в детали внутренней структуры волны, пришел к аналогичному заключению на основании анализа общих законов сохранения на детонационной волне как поверхности газодинамического разрыва, внутри которого не происходит накопления массы, энергии и количества движения. Для отбора скорости использовалась аналогия между детонационной и ударной волнами и условие непрерывного перехода одной в другую при уменьшении теплоты реакции. (Работа А. А. Гриба была защищена в качестве кандидатской диссертации в июне 1940 г. и опубликована в 1944 г.¹; о значении этой работы, содержащей подробный газодинамический анализ движения продуктов детонации, говорилось в ввводной статье).

Выполненное ЯБ детальное рассмотрение химической и тепловой структуры детонационной волны выявило важные ее особенности, в частности наличие высокого давления за ведущей ударной волной, примерно вдвое превышающего давление в точке Чепмена—Жуге. Ряд работ ЯБ подытожен монографией ЯБ и А. С. Компанейца².

Последовательная теория нормальной (т. е. удовлетворяющей правилу Чепмена—Жуге) детонационной волны позволила ЯБ осуществить на опыте детонационную волну с повышенным давлением³, а также рассмотреть теоретически рост давления в сходящейся цилиндрической детонационной волне⁴.

Если за выделением тепла следует эндотермическая реакция, то конечное состояние продуктов детонации соответствует давлению ниже нормального и осуществляется сверхзвуковое течение. Такую ситуацию, по-видимому, нашли ЯБ и С. Б. Ратнер при детонации смеси водорода и хлора⁵. Недосжатая, с пониженным давлением, но повышенной скоростью, детонация осуществляется также в порошкообразных иницирующих веществах малой плотности (см. сноску 2).

¹ Гриб А. А.— ПММ, 1944, т. 8, с. 148—160.

² Зельдович Я. Б., Компанейца А. С. Теория детонации. М.: Гостехиздат, 1955. 268 с.

³ Айвазов Б. В., Зельдович Я. Б.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1947, т. 17, с. 889—890.

⁴ Зельдович Я. Б.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1959, т. 36, с. 782—792.

⁵ Зельдович Я. Б., Ратнер С. Б.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1941, т. 11, с. 170—183.

Существование зоны повышенного давления при детонации метано-воздушных смесей было показано грубым, но надежным методом в работе ЯБ и С. М. Когарко, публикуемой ниже (статья 28).

Более тонкими методами, просвечиванием детонирующей смеси рентгеновскими лучами, зона реакции была исследована ЯБ и М. А. Ривиним⁶. Обнаружению и исследованию зоны реакции посвящены и многочисленные зарубежные работы.

В комментируемой статье рассмотрено также влияние потерь, связанных с теплоотдачей и трением о стенки трубы, на распространение детонации, и для идеализированного случая плоской волны найден предел, т. е. условия, когда распространение детонации становится невозможным. Эта часть работы примыкает к известному, сформулированному еще ранее в 1939 г. Ю. Б. Харитонов, критерию детонационной способности взрывчатых веществ. Дальнейшее исследование роли потерь см. в работах Н. М. Кузнецова⁷.

В своей замечательной работе К. И. Щелкин⁸ открыл влияние шероховатости стенок на переход горения газа в детонацию. Он объяснил это влияние турбулизацией газа. Вслед за этим ЯБ отметил⁹ роль профиля скорости, т. е. неравномерного распределения скорости по сечению трубы. В настоящее время выяснено, что оба фактора весьма существенны. Шероховатость стенок существенно влияет также на потери, на скорость детонации и на пределы.

Важнейшим принципиально новым обстоятельством, выясненным после комментируемой работы ЯБ, оказались неустойчивость идеализированной одномерной модели с плоским фронтом и возникновение сложной трехмерной структуры. Распространение яркого пятна на фронте детонационной волны было открыто еще в 1926 г.¹⁰ Долгое время, однако, казалось, что это экзотическое явление, имеющее место лишь в случае медленно реагирующих, близких к предельным смесей. В этот период К. И. Щелкин¹¹ и вслед за ним ЯБ¹² строят модели отдельной яркой области воспламенения на фронте волны. К данному направлению примыкают работы Н. Мансона¹³ и Дж. Фэя¹⁴.

Через 10 лет ученики К. И. Щелкина Я. К. Трошин и Ю. Н. Денисов¹⁵ обнаружили, что спиновы́й режим распространения детонации — явление очень частое и реализуется также в смесях, далеких от околограничных; кроме регулярной структуры спина, возможны пульсирующие режимы детонации. Подробное изложение этих исследований с теоретической интерпретацией дано в монографии К. И. Щелкина и Я. К. Трошина¹⁶. Исследования спина были продолжены в Новосибирске Б. В. Войцеховским, Р. И. Солоухиным, М. Е. Топчианом, В. В. Митрофановым и сотрудниками, которые, применив остроумные экспериментальные методики (автокомпенсацию на фотопленке движущегося изображения пульсирующей детонации, стабилизированную детонационную волну и др.), расшифровали тонкую структуру сложных фронтов детонации и дали им теоретическую трактовку. Эти результаты изложены в двух важных монографиях^{17,18}, в которых имеют

⁶ Зельдович Я. Б., Ривин М. А. — Докл. АН СССР, 1959, т. 125, с. 1288—1293.

⁷ Кузнецов Н. М. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1967, т. 52, с. 309—314; Журн. прикл. механики и техн. физики, 1968, № 1, с. 45—49.

⁸ Щелкин К. И. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1940, т. 10, с. 823—827.

⁹ Зельдович Я. Б. — Журн. техн. физики, 1947, т. 17, с. 3—26.

¹⁰ Campbell C., Woodhead D. W. — J. Chem. Soc., 1926, vol. 6, p. 3010—3015.

¹¹ Щелкин К. И. — Докл. АН СССР, 1945, т. 47, с. 501—509.

¹² Зельдович Я. Б. — Докл. АН СССР, 1946, т. 52, с. 147—150.

¹³ Manson N. Propagation des detonations. P., 1947. 194 p.

¹⁴ Fay J. — J. Chem. Phys., 1952, vol. 20, p. 138—144.

¹⁵ Трошин Я. К., Денисов Ю. Н. — Докл. АН СССР, 1959, т. 125, с. 110—113; Журн. техн. физики, 1960, т. 30, с. 4—9.

¹⁶ Щелкин К. И., Трошин Я. К. Газодинамика горения. М.: Физматгиз, 1963. 256 с.

¹⁷ Солоухин Р. И. Ударные волны и детонация в газах. М.: Физматгиз, 1963. 175 с.

¹⁸ Войцеховский Б. В., Митрофанов В. В., Топчиан М. Е. Структура фронта детонации в газах. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1963. 315 с.

ся ссылки на оригинальные исследования авторов, выполненные в 1959—1963 гг. Среди зарубежных работ этого периода, посвященных исследованию детонационного спина, следует упомянуть работу Р. Даффа¹⁹.

А. Н. Дремин обнаружил и исследовал явление детонационного спина и в конденсированных взрывчатых веществах²⁰. В жидких взрывчатых веществах детонационный фронт также бывает неидеально гладким, это убедительно было доказано в работах ЯБ с сотрудниками²¹, в которых о гладкости судили по отражению света от фронта волны. Одним из принципиальных вопросов в теории детонации является такой: почему плоская детонационная волна неустойчива? К. И. Щелкин предложил²² теоретическое объяснение неустойчивости, основанное на сильной температурной зависимости скорости реакции в газе, что приводит к усилению вызванного искривлением ведущей ударной волны возмущения давления.

ЯБ вместе с Р. М. Зайделем показал²³, что нелинейные возмущения могут вызывать и одномерную неустойчивость, т. е. приводить к пульсирующей детонационной волне даже без ее искривления. На одномерную неустойчивость указывали также численные расчеты процесса установления структуры плоской детонационной волны^{24,25}.

Исследование устойчивости плоской детонационной волны с распределенной химической реакцией по отношению к пространственным возмущениям было выполнено В. В. Пухначевым²⁶ и И. Эрпенбеком²⁷, которые рассматривали перескакую детонационную волну (анализировать на устойчивость нормальную детонационную волну существенно сложнее ввиду сингулярного характера точки Чепмена—Жуге). Оказалось, что детонационные волны являются неустойчивыми вплоть до высоких степеней перескакивания; неустойчивость проявляется в виде бегущих по фронту волны возмущений.

Следует, однако, подчеркнуть, что доказательство линейной неустойчивости плоской волны еще отнюдь не решает вопрос о той сугубо нелинейной и возможно даже стохастической структуре волны, которая возникает при полном развитии возмущений.

Воспламенение в ярких точках, вероятно, происходит за счет ударного сжатия, однако сгорание остальной части вещества может быть связано с турбулентным горением. Представляется вероятным и согласуется с опытом выполнение правила Чепмена—Жуге в спиновой детонации, однако строгое доказательство этого утверждения отсутствует.

К теории детонации газов примыкает и теория околосвукового и сверхзвукового потока в трубе и в соплах, развитая Г. Н. Абрамовичем и Л. А. Вулисом^{27а}, а также задача о сверхзвуковом движении тела (тупой или заостренной пули) во взрывчатой смеси.

Зажигание газа пулей ЯБ и В. Я. Шляпникох исследовали экспериментально и теоретически²⁸. Позже этой темой занимались Г. Г. Черный, Р. И. Нигматулин и их сотрудники (см. аннотации докладов на 5-м Съезде по механике. Алма-Ата: Наука, 1981, а так-

¹⁹ Duff R. E.— Phys. Fluids, 1961, vol. 4, p. 1427—1440.

²⁰ Дремин А. Н., Савров С. Д., Трофимов В. С., Шведов К. К. Детонационные волны в конденсированных средах. М.: Наука, 1970. 186 с.

²¹ Зельдович Я. Б., Коржер С. Б., Кришкевич Г. В., Юшко К. Б.— Докл. АН СССР, 1964, т. 158, с. 1051—1053; 1966, т. 171, с. 65—68.

²² Щелкин К. И.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1959, т. 36, с. 600—606.

²³ Зайдель Р. М., Зельдович Я. Б.— Журн. прикл. механики и техн. физики, 1963, т. 8, с. 59—65.

²⁴ Fickett W., Wood W. W.— Phys. Fluids, 1966, vol. 9, p. 5—12.

²⁵ Зельдович Я. Б., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М., Сивахинский Г. И.— Журн. прикл. механики и техн. физики, 1970, № 2, с. 76—84; Acta astronaut., 1970, vol. 15, p. 313—321.

²⁶ Пухначев В. В.— Докл. АН СССР, 1963, т. 149, с. 798—801; Журн. прикл. механики и техн. физики, 1963, № 6, с. 66—70; 1965, № 4, с. 79—84.

²⁷ Erpenbeck J. J.— Phys. Fluids, 1964, vol. 7, p. 684—693; 1965, vol. 8, p. 1293—1305.

^{27а} Абрамович Г. Н., Вулис Л. А.— Докл. АН СССР, 1947, т. 55, с. 111—120.

²⁸ Зельдович Я. Б., Шляпникох В. Я.— Докл. АН СССР, 1949, т. 65, с. 871—879.

же сборник «Проблемы гидродинамики и механики сплошной среды». М.: Наука, 1969 и ссылки на предыдущие работы).

Обращаясь к детонации конденсированных ВВ, отметим, что в этом случае негитивальным оказалось рассмотрение уравнения состояния плотного газа, в котором отталкивание молекул важнее их теплового движения (см. фундаментальную работу Л. Д. Ландау и К. П. Станюковича²⁹). Водонаполненные ВВ изучал Ю. Б. Харитон³⁰. В настоящее время А. Н. Дремин развивает идеи о специфическом влиянии ударной волны на кинетику реакции в ВВ³¹. Для газодисперсных систем структура детонационных волн стала предметом многочисленных исследований в связи со взрывами угольной пыли, шелухи от зерна на элеваторах, газовых взвесей пыли при обработке дерева и т. п.^{32–35}. За рубежом также были опубликованы работы по газовзвешам^{36,37}. В газовзвешах можно ожидать, что скорость реакции определяется диффузией и слабо зависит от температуры, В таком случае может исчезнуть неустойчивость плоского фронта, детонация окажется одномерной, вырастут размер и роль зоны реакций.

В заключение обратим внимание читателя на любопытные газодинамические и кинетические особенности детонации в системах «жидкая пленка горючего + газообразный окислитель»³⁸, а также при низкоскоростных режимах распространения детонации³⁹. В этих системах, характеризующихся сугубо неоднородной структурой детонационной волны, первостепенную роль играют взаимодействия между ударными волнами и волнами разрежения, распространяющимися по различным слоям взрывчатой системы с разными скоростями.

²⁹ Ландау Л. Д., Станюкович К. П.— Докл. АН СССР, 1945, т. 46, с. 399—406.

³⁰ Харитон Ю. Б.— В кн.: Вопросы теории взрывчатых веществ М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947, с. 7—28.

³¹ Дремин А. Н.— Физика горения и взрыва, 1983, т. 19, с. 159—164.

³² Борисов А. А., Гельфанд Б. Е., Губин С. А., Губанов А. В.— В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Детонация. Черноголовка, 1977, с. 96—100.

³³ Борисов А. А., Ермолаев Б. С., Хасаинов Б. А.— Хим. физика, 1983, № 8, с. 1129—1133.

³⁴ Губанов А. В., Тимофеев Е. И., Гельфанд Б. Е., Цыганов С. А.— Хим. физика, 1983, № 8, с. 1133—1136.

³⁵ Нигматулин Р. И., Вайнштейн П. Б., Ахатов И. Ш.— В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Детонация. Черноголовка, 1980, с. 96—101.

³⁶ Veyssiere B., Manson N.— C. r. Acad. sci. B, 1982, t. 295, p. 335—341.

³⁷ Kauffman C. W., Wolanski P., Arisoy A. et al.— In: Proc. of 9th Intern. Colloq. on dynamics of explosives and reaction systems. France, Poitiers, 1983, p. 113.

³⁸ Лесняк С. А., Назаров М. А., Трошин Я. К.— В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Детонация. Черноголовка, 1977, с. 104—107; 1980, с. 99—103.

³⁹ Дубовик А. В., Воскобойников И. М., Боболев В. К.— Физика горения и взрыва, 1966, т. 2, с. 105—109.

28

О ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ*

Совместно с С. М. Когарко

*Ривин и Соколик [1] первые отметили, что в детонационной волне зона химической реакции, в которой происходит превращение исходной смеси в продукты реакции, должна иметь конечную толщину, зависящую от скорости реакции.

* Доклады АН СССР, 1948, т. 63, № 5, с. 553—556.

Теоретическое рассмотрение газовой детонации приводит к выводу, что во фронте детонации идет ударная волна, сжимающая и нагревающая газовую смесь. Химическая реакция идет уже в сжатом газе, и только по окончании реакции достигается состояние продуктов взрыва, вычисляемое в классической теории (давление p_k , скорость движения w_k , температура T_k). В частности, во фронте волны скорость w_1 и давление p_1 сжатого газа приблизительно вдвое больше, чем в продуктах реакции: $w_1 \approx 2w_k$, $p_1 \approx 2p_k$. Количество и толщина слоя сжатого газа с давлением p_1 пропорциональны времени химической реакции τ .

Только при таком представлении о механизме детонации удалось теоретически обосновать [2] хорошо известный факт, что из ряда возможных значений скорости детонации, удовлетворяющих уравнениям механики и термодинамики, обязательно осуществляется наименьшее значение D_k . Теплоотдача газа стенкам трубы и трение газа о стенки вызывает уменьшение скорости детонации и соответствующее уменьшение других величин (p_1 , p_k , w_1 , w_k , T_1 , T_k). Чем больше диаметр трубы d , тем меньше теплоотдача и трение; изменение скорости детонации зависит (пропорционально) от отношения времени реакции τ к диаметру d , τ/d .

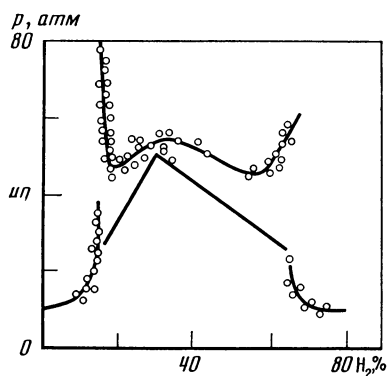
В простейших предположениях о том, что скорость химической реакции зависит от температуры сжатия T_1 (соответствующее время τ_1), а сама реакция идет равномерно по всему сечению трубы, можно было сделать вывод, что распространение детонации возможно только в том случае, когда отношение τ_1/d меньше определенной величины. Исходя из этих предпосылок в лаборатории горения Института химической физики АН СССР было поставлено исследование детонации газов в трубе, диаметр которой равен 305 мм, т. е. в 10—15 раз больше, чем в обычных лабораторных условиях. Можно было ожидать, что при этом окажется возможной детонация смесей с большим τ_1 , не детонирующих в узких трубах, и, благодаря увеличению τ_1 на пределе, удастся экспериментально обнаружить существование слоя сжатого газа повышенного (p_1) давления во фронте волны.

Экспериментальная установка состояла из стальной трубы внутреннего диаметра 305 мм, длиной 12,2 м, снабженной смотровыми окнами для регистрации распространения детонации. Детонация инициировалась зарядом взрывчатого вещества (30 г). Для измерения давления при отражении детонационной волны от жесткой стенки в торце трубы были установлены крешерные приборы. Исследование распространения детонации в водородовоздушных смесях показало, что нижний предел распространения детонации 19,6% H_2 в узких трубах понижается до 15,0% в условиях трубы большого диаметра, а соответственно верхний предел повышается с 58,8 до 63,5% H_2 .

Оценку максимальных давлений в детонационной волне мы производим по измерению обжатия конических красно-медных столбиков диаметром 5 мм и высотой 8,1 мм в крешерных приборах специальной конструкции. Так как время обжатия крешерного столбика ($\sim 10^{-4}$ с) значительно больше времени воздействия слоя сжатого газа на приемник давления, то мы в общем случае измеряем некоторое промежуточное значение давления (между p_1 и p_k). Это давление тем ближе к максимальному значению p_1 , чем шире зона повышенного давления.

На рисунке приведена полученная нами зависимость давления при отражении детонационной волны от торца трубы от процентного содержания водорода в воздухе. Ломаная представляет соответствующую зависимость,

Давление при отражении детонационной волны от жесткой стенки в зависимости от содержания H_2 в водородо-воздушной смеси



вычисленную по классической теории детонации, без рассмотрения зоны химической реакции¹.

Из рассмотрения рисунка следует, что в смесях водорода с воздухом, далеких по составу от предельных, экспериментально измеренное давление при отражении детонационной волны от стенки мало отличается от давления, рассчитанного по классической теории детонации. В предельных смесях соотношение существенно меняется. Так, например, на нижнем пределе в смеси, содержащей 15% H_2 , измеренное давление приблизительно в 3 раза выше расчетного; на верхнем пределе в смеси, содержащей 63,5% H_2 , измеренное давление приблизительно в 2 раза больше расчетного.

Может быть дано следующее объяснение резкого расхождения между экспериментально определенными и вычисленными по классической теории величинами максимальных давлений при отражении детонационной волны от стенки в предельных смесях и почти полного совпадения этих величин в смеси стехиометрического состава. В смеси стехиометрического состава и близких к ней скорость химической реакции в волне столь велика, что промежуток времени от сжатия смеси ударной волной до окончания реакции исчезающе мал. Вследствие этого продолжительность действия зоны реакции с повышенным давлением на воспринимающий давление столбик тоже мала по сравнению с временем обжатия столбика. Мы в данном случае замеряем более длительно действующее давление продуктов реакции. По мере обеднения или обогащения смеси водородом скорость реакции в сжатой ударной волной смеси будет уменьшаться, и на пределе зона реакции уже растягивается на заметную глубину. В этом случае время действия давления в зоне на воспринимающий давление столбик становится сравнимым со временем обжатия столбика, и, следовательно, здесь мы измеряем давление, более близкое к давлению в зоне реакции, чем к давлению в продуктах реакции.

Таким образом, наши ожидания, относящиеся к увеличению τ на пределе и к расширению пределов при увеличении диаметра, действительно оправдались. Однако подробное фотографическое исследование волны показало, что одна из предпосылок — о равномерной реакции по всему сечению — не оправдывается. В соответствии с тем, что Щелкин и сотр. [3] отметили в лабораторных условиях, в широкой трубе также наблюдается спиновая детонация.

Полученные результаты необходимо осмыслить с точки зрения современной теории спиновой детонации [4, 5]. В цитированных работах рассматривалась только та область (так называемая «голова» спина, «излом» ударной волны), в которой происходит воспламенение газа. Были найдены условия — скорость косой ударной волны и соответствующие давление p_2

¹ Но с учетом повышения давления при остановке у торца газа, двигавшегося со скоростью w .

и температура T_2 — в голове спина, т. е. условия, в которых происходит воспламенение в спиновой детонации; при этом размер головы b_2 и время реакции в голове спина в этих условиях τ_2 считались весьма малыми; не ставился вопрос об условиях возможности спиновой детонации.

Дальнейшее теоретическое исследование вопроса привело к следующим выводам: для возможности воспламенения в голове спина необходимо, чтобы соотношение τ_2/b_2 было меньше определенной величины². Рассматривая с газодинамической точки зрения условия в изломе ударной волны, найдем, что при данном расстоянии между двумя соседними головами³ h амплитуда волны в изломе тем меньше, чем больше ширина излома b_2 ; с амплитудой волны связана и температура, при которой в изломе начинается реакция. Вычисленное раньше [5] значение $T_2 = T_{20}$ относилось к случаю $b_2/h \rightarrow 0$; при $b_2/h \rightarrow 1$, очевидно, $T_2 = T_1$ — температуре в плоской волне. Таким образом, при увеличении b_2/h T_2 падает, а время реакции τ_2 растет. Отсюда следует физический вывод: при малом τ_2 возможны малое b_2 и малое h , в трубе могут одновременно находиться много голов спина, при этом тем больше, чем больше диаметр трубы. В трубе данного диаметра d при увеличении τ_2 возможное число голов уменьшается. При некоторых τ_2 возможна только одна голова. При этом $h = \pi d$; $b_2 \sim h$; $\tau_2 \sim b_2 \sim h \sim d$; чем больше d , тем больше соответствующее τ_2 при одноголовом спине. При еще большем τ_2 становится невозможной спиновая детонация. Таким образом, при приближении к пределу число голов уменьшается. Пределы спиновой детонации также должны расширяться при увеличении диаметра трубы.

Величина τ_2 относилась к времени воспламенения в голове. Полное время реакции τ_3 всей газовой смеси во всем сечении трубы при спиновой детонации определяется временем турбулентного распространения пламени от воспламеняющихся голов по всему сечению. В данной трубе это время тем меньше, чем больше точек воспламенения, чем больше голов. При приближении к пределу, когда число голов уменьшается, достигается максимальная величина времени реакции $\tau_{3\max}$. Скорость турбулентного распространения пропорциональна скорости детонации⁴, так что $\tau_{3\max}$ (время реакции всей смеси на пределе) пропорционально диаметру трубы d .

Таким образом, развитые здесь теоретические представления о полной картине спиновой детонации приводят к наблюдаемым выводам неожиданно близким к выводам, сделанным ранее для нормальной детонационной волны: расширение предела и увеличение максимального времени реакции на пределе при увеличении диаметра. Выводы эти хорошо согласуются с результатами проделанных опытов в весьма широких трубах.

Поступила в редакцию
19 октября 1948 г.

² Так как из зоны воспламенения в голове спина происходит быстрое истечение газа, а не медленная теплоотдача, то критическое значение τ_2/b_2 в голове меньше критического значения τ_1/d для нормальной волны в трубе.

³ При наличии одной только головы под h надо понимать расстояние от этой головы до нее самой, отсчитанное по окружности, т. е. $h = \pi d$.

⁴ Турбулентное распространение происходит на границе двух слоев газа, движущихся с разной скоростью: газа, сгоревшего в изломе, и газа, сжатого плоской волной. Из расчета следует, что разность скоростей этих соседних слоев пропорциональна скорости детонации. Пульсационная скорость на границе струй пропорциональна разности скоростей. Скорость турбулентного распространения, по Щелкину [6], приблизительно пропорциональна пульсационной скорости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ривин М. А., Соколик А. С.— Журн. физ. химии, 1937, т. 10, с. 692.
2. Зельдович Я. Б.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1940, т. 10, с. 542; наст. кн., ст. 27.
3. Ракипова Х. А., Трошин Я. К., Щелкин К. И.— Журн. техн. физики, 1947, т. 17, с. 1409.
4. Щелкин К. И.— Докл. АН СССР, 1945, т. 47, с. 501.
5. Зельдович Я. Б.— Докл. АН СССР, 1946, т. 52, с. 147.
6. Щелкин К. И.— Журн. техн. физики, 1943, т. 13, с. 520.

КОММЕНТАРИЙ

Данная работа явилась примером первых газодинамико-физико-химических экспериментов с детонационными волнами в газовых взрывчатых смесях, которые продемонстрировали существование зоны повышенного давления; толщина зоны определяется скоростью химического превращения. Впоследствии работа была продолжена¹. Эффекты были измерены для большого количества взрывчатых газов, полнее дана теоретическая интерпретация результатов.

В околопредельных горючих смесях более широкая зона химической реакции усиливает механическое действие детонационной волны на крешеры, хотя максимальное давление в точке Жуге снижается: сминающее действие определяется не только максимальной величиной давления, но и продолжительностью его действия (импульсом); это же обстоятельство играет определяющую роль и в других разрушительных воздействиях детонационных волн. Последующее развитие экспериментальной техники привело к появлению новых методов измерения структуры детонационных волн, даже в случае конденсированных взрывчатых веществ, для которых измерения производить сложнее; здесь значителен вклад А. Н. Дремина и его сотрудников², а также Л. В. Альтшулера и его коллег³.

Работы по изучению структуры детонационной волны тесно связаны в своей методической части с теоретическими исследованиями отражения детонационных волн от преград и разлета продуктов детонации, и ЯБ явился одним из инициаторов таких исследований⁴. Подробно эти вопросы изложены в монографии К. П. Станюковича⁵.

Вернемся к оценке всего комплекса работ ЯБ по проблеме детонации. Кроме комментируемой статьи ЯБ и С. М. Когарко, сюда относятся фундаментальная работа ЯБ 1940 г. (27), вторая часть монографии (16) (стр. 169—197) и статьи, указанные в соответствующем разделе библиографии (стр. 370—371). В первой части (27) рассмотрен идеализированный случай без потерь, как и у Р. Деринга, И. фон Неймана и А. А. Гриба (см. вводную статью). Однако при учете трения газа о стенки (вторая часть (27)) ситуация радикально изменяется, отбор определенного режима реакции вместе с отбором соответствующей траектории в p — v -плоскости и скорости детонации требует решения дифференциального уравнения. Скорость детонации входит в уравнение как параметр. Существование решения зависит

¹ Когарко С. М.— Журн. техн. физики, 1959, т. 29, с. 128—134.

² Дремин А. Н., Шведов К. К.— Журн. прикл. механики и техн. физики, 1964, № 2, с. 154—159; Воробьев А. А., Дремин А. Н., Савин Л. И., Трофимов В. С.— Физика горения и взрыва, 1983, т. 14, с. 146—153.

³ Альтшулер Л. В.— Успехи физ. наук, 1965, т. 85, с. 197—258; Альтшулер Л. В., Ашаев В. К., Балалаев В. В., Доронин Г. С., Жученко В. С.— Физика горения и взрыва, 1983, т. 19, с. 153—160.

⁴ Зельдович Я. Б., Станюкович К. П.— Докл. АН СССР, 1947, т. 55, с. 591—594; Зельдович Я. Б.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1959, т. 36, с. 782—792.

⁵ Станюкович К. П. Неуставившиеся движения сплошной среды. 2-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1971. 854 с.

от того, проходит ли интегральная кривая через особую точку. В особой точке производная определяется дробью, числитель и знаменатель которой одновременно обращаются в ноль. Физический смысл особой точки связан с тем, что в ней скорость вещества равна скорости звука. С прохождением этой точки связан переход от дозвукового к сверхзвуковому режиму. Такой принцип отбора истинного решения позже в 1942 г. был применен Г. Гудерлеем⁶ в задаче о сходящейся сферической ударной волне и в 1954 г. К. Вейцзекером⁷ и позже ЯБ (статья 9) в задаче о коротком ударе.

Весьма принципиален вопрос о пределах детонации, т. е. о способности к детонации той или иной взрывчатой смеси. После основополагающей работы Ю. Б. Харитона⁸ стало ясно, что пределы детонации определяются потерями. Для конденсированных ВВ, согласно этой работе, потери связаны с расширением в направлении, перпендикулярном направлению распространения детонации волны. В случае детонации газа, заключенного в трубу, потери связаны с теплоотдачей от газа стенкам и с торможением газа. Очевидно, что имеют значение, влияют на скорость детонации и могут вызвать прекращение детонации только потери во время химической реакции, т. е. до достижения точки Жуге. ЯБ получил очень общий результат: при скорости химической реакции, зависящей от температуры по закону Аррениуса, срыв и прекращение детонации происходит при малых потерях порядка RT/E .

Этот результат относится не только к идеализированному одномерному, но и к сплюсному распространению⁹. Лабораторный опыт в гладких трубах подтверждает данный тезис. Детонация либо распространяется со скоростью, близкой к теоретической, либо затухает. Такого рода режимы химической реакции, по существу промежуточные между горением и детонацией, по-видимому, осуществляются практически при катастрофических взрывах в угольных шахтах. Для объяснения этих явлений с шероховатыми стенками недостаточно указания на большое гидравлическое сопротивление шероховатой трубы. Надо объяснить, почему при этом детонация не прекращается! Ответ дан в монографии ЯБ (16) в последнем параграфе. Там описан режим распространения, при котором воспламенение происходит при столкновении ударной волны с выступающими элементами шероховатости. Сгорание смеси в целом определяется турбулентным распространением пламени от точек зажигания по всему сечению трубы. При этом ширина зоны реакции слабо, отнюдь не экспоненциально, не по закону Аррениуса, зависит от параметров ударной волны.

Добавим, наконец, ссылку на самую свежую работу по исследованию явлений в зоне химической реакции в твердых взрывчатых веществах. С. Шеффилд и Д. Блумквист¹⁰ производят субнаносекундные измерения во фронте детонационной волны. Они приходят к вполне определенному выводу об осуществлении сжатого непрореагировавшего состояния вещества и заключают (цитируем дословно): «Компьютерные вычисления, основанные на модели воспламенения и роста Зельдович—фон Нейман—Деринговской (ZND) детонационной волны, показывают хорошее согласие с опытом».

⁶ Guderley G.— *Luftfahrtforschung*, 1942. Bd. 19, S. 302—318.

⁷ Weizsäcker C.— *Ztschr. Naturforsch.*, 1954, Bd. 9A, S. 269—282.

⁸ Розинг В., Харитон Ю.— Докл. АН СССР, 1940, т. 26, с. 360—361.

⁹ Зельдович Я. Б., Компанец А. С.— В кн.: Сборник, посвященный 70-летию академика А. Ф. Иоффе. М.: Изд-во АН СССР, 1950, с. 61—71.

¹⁰ Sheffield S. A., Bloomquist D. D.— *J. Chem. Phys.*, 1984, vol. 80, p. 3831—3844.

**БИБЛИОГРАФИЯ ТРУДОВ
Я. Б. ЗЕЛЬДОВИЧА
ПО ТЕМЕ
«ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
И ГИДРОДИНАМИКА»**

МОНОГРАФИИ, ДИССЕРТАЦИИ

1. Вопросы адсорбции: Дис. канд. ... физ.-мат. наук. Л.: Ин-т хим. физики, 1936.
2. Окисление азота при горении: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: Ин-т хим. физики, 1939.
3. Теория горения и детонации газов. М.: Изд-во АН СССР, 1944. 71 с.; наст. кн., 16.
4. Теория ударных волн и введение в газодинамику. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1946. 186 с.
5. Окисление азота при горении. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947. 145 с.; наст. кн., 25. Совм. с П. Я. Садовниковым и Д. А. Франк-Каменецким.
6. Расчеты тепловых процессов при высокой температуре. М.; Л., 1947. 68 с. Совм. с А. И. Полярным.
7. Тепловой взрыв и распространение пламени в газах. М.: Моск. мех. ин-т. 1947. 294 с. Совм. с В. В. Воеводским.
8. Турбулентное и гетерогенное горение. М.: Моск. мех. ин-т, 1947. 251 с. Совм. с Д. А. Франк-Каменецким.
9. Теория детонации. 2-е изд., испр. и доп. М.: Гостехиздат, 1955. 268 с. Совм. с А. С. Компанейцем.
10. The theory of detonation. N. Y.: Acad. press, 1960. 330 p. In coll. with A. S. Kompaneetz.
11. Импульс реактивной силы пороховых ракет. 2-е изд., испр. и доп. М.: Оборонгиз, 1963. 186 с. Совм. с М. А. Ривиним и Д. А. Франк-Каменецким.
12. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. 2-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1966. 686 с. Совм. с Ю. П. Райзером.
13. Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamics phenomena. N. Y.: Acad. press, 1966, Vol. 1. 464 p.; Vol. 2. 451 p. In coll. with Yu. P. Raizer.
14. The reactive power impulse of powder rockets. Springfield (Va): CFSTI, 1966. 194 p. In coll. with M. A. Rivin and D. A. Frank-Kamenetsky.
15. Elements of gasdynamics and the classical theory of shock waves. N. Y.; L.: Acad. press, 1968. 441 p. In coll. with Yu. P. Raizer.
16. Теория нестационарного горения пороха. М.: Наука, 1975. 132 с. Совм. с О. И. Лейпунским и В. Б. Либровичем.
17. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 478 с. Совм. с Г. И. Баренблаттом, В. Б. Либровичем и Г. М. Махвиладзе.
18. Турбулентное динамо в астрофизике. М.: Наука, 1980. 352 с. Совм. с С. И. Вайнштейном и А. А. Рuzмайкиным.
19. Magnetic fields in astrophysics. N. Y.; L.: Gordon Breach Sci. Publ. Inc., 1983. 358 p. In coll. with A. A. Ruzmaikin and D. D. Sokolov.

ПУБЛИКАЦИИ В ПЕРИОДИЧЕСКИХ ИЗДАНИЯХ

АДСОРБЦИЯ И КАТАЛИЗ

20. Об объемных цепях при каталитических гетерогенных реакциях.— Журн. физ. химии, 1933, т. 4, с. 132—135; Phys. Ztschr. Sowietunion, 1932, Bd. 12, S. 254—256. Совм. с С. З. Рогинским.
21. Цепной механизм каталитического окисления водорода.— Журн. физ. химии, 1932, т. 3, с. 132—135; Phys. Ztschr. Sowietunion, 1932, Bd. 18, S. 361—363. Совм. с С. З. Рогинским.
22. Некоторые замечания об активированной адсорбции.— Журн. физ. химии, 1934, т. 5, с. 924—925.
23. The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide.— Acta physicochim. URSS, 1934, vol. 1, p. 554—594. In coll. with S. Z. Roginsky.
24. К вопросу о механизме каталитического окисления окиси углерода на двуокиси марганца.— Журн. физ. химии, 1935, т. 6, с. 234—242; Acta physicochim. URSS, 1934, vol. 1, p. 449—469.
25. On the theory of the Freundlich adsorption isotherm.— Acta physicochim. URSS, 1935, vol. 1, p. 961—974; наст. кн., ст. 1.

26. Antwort auf die Bemerkungen von H. Zeise zu meiner Arbeit «On the Theory of the Freundlich Adsorption isotherm».— *Acta physicochim. URSS*, 1935, vol. 3, p. 529—530.
27. Методы измерения адсорбции.— В кн.: Адсорбция газов и паров твердыми телами. Л.: ОНТИ, 1937, с. 136—182. (Проблемы кинетики и катализа; Т. 3.)
28. Потенциальная теория адсорбции.— В кн.: Адсорбция газов и паров твердыми телами. Л.: ОНТИ, 1937, с. 280—297. (Проблемы кинетики и катализа; Т. 3.)
29. Adsorption on a uniform surface.— *Acta physicochim. URSS*, 1938, vol. 8, p. 527—530; наст. кн., ст. 2.
30. К теории реакции на пористом или порошкообразном материале.— *Журн. физ. химии*, 1939, т. 13, с. 163—172; *Acta physicochim. URSS*, 1939, vol. 10, p. 583—592; наст. кн., ст. 3.

См. также монографию [1].

ГИДРОДИНАМИКА. МАГНИТОГИДРОДИНАМИКА. ТЕПЛОПЕРЕДАЧА. АВТОМОДЕЛЬНОСТЬ

31. Предельные законы свободно-восходящих конвективных потоков.— *Журн. эксперим. и теорет. физики*, 1937, т. 7, с. 1463—1465; наст. кн., ст. 5.
32. Предельный закон теплопередачи во внутренней задаче при малых скоростях.— *Журн. эксперим. и теорет. физики*, 1937, т. 7, с. 1466—1468; наст. кн., ст. 4.
33. Теплопередача свободной конвекцией газа стенкам сосуда.— *Докл. АН СССР*, 1938, т. 21, с. 114—115. Совм. с Г. А. Барским.
34. К теории распространения тепла при теплопроводности, зависящей от температуры.— В кн.: Сборник, посвященный 70-летию академика А. Ф. Иоффе. М.: Изд-во АН СССР, 1950, с. 61—71; в кн.: А. С. Компанец. Физико-химическая и релятивистская газодинамика. М.: Наука, 1977, с. 40—51. Совм. с А. С. Компанецем.
35. Магнитное поле в проводящей турбулентной жидкости при двумерном движении.— *Журн. эксперим. и теорет. физики*, 1956, т. 31, с. 154—155; наст. кн., ст. 7.
36. Об асимптотических свойствах автомодельных решений уравнений нестационарной фильтрации газов.— *Докл. АН СССР*, 1958, т. 118, с. 671—674. Совм. с Г. И. Баренблаттом.
37. Об одном возможном механизме влияния малых добавок высокомолекулярных соединений на турбулентность.— *Журн. прикл. механики и техн. физики*, 1965, № 5, с. 147—149. Совм. с Г. И. Баренблаттом, И. Т. Булиной, В. Н. Калашниковым, Г. И. Шаломовичем.
38. Автомодельные решения как промежуточные асимптотики.— *Успехи мат. наук*, 1971, т. 26, с. 115—129; *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 1972, vol. 4, p. 285—312. Совм. с Г. И. Баренблаттом.
39. О происхождении магнитных полей в астрофизике.— *Успехи физ. наук*, 1972, т. 106, с. 431—457. Совм. с С. И. Вайнштейном.
40. Disc dynamo.— *Astrophys. and Space Sci.*, 1979, vol. 66, p. 369—384. In coll. with A. A. Ruzmaikin, D. D. Sokolov and V. I. Turchaninov.
41. Магнитное поле в проводящей жидкости, движущейся в двух измерениях.— *Журн. эксперим. и теорет. физики*, 1980, т. 78, с. 980—986; наст. кн., ст. 8. Совм. с А. А. Рузмайкиным.
42. Топологические инварианты и струны в распределенных активных динамических системах.— *Докл. АН СССР*, 1980, т. 254, с. 92—94. Совм. с Б. А. Маломедом.
43. Магнитное поле в стационарном течении с растяжениями в римановском пространстве.— *Журн. эксперим. и теорет. физики*, 1981, т. 81, с. 2052—2058. Совм. с В. И. Арнольд, А. А. Рузмайкиным и Д. Д. Соколовым.
44. Неустойчивость растянутого тангенциального разрыва — первый член разложения по волновому вектору.— *Докл. АН СССР*, 1982, т. 266, с. 302—304. Совм. с П. И. Колыхаловым.
45. Точное решение задачи диффузии в периодическом поле скорости и турбулентная диффузия.— *Докл. АН СССР*, 1982, т. 266, с. 821—826; наст. кн., ст. 6.
46. Стационарное магнитное поле в периодическом потоке.— *Докл. АН СССР*, 1982, т. 266, с. 1357—1361. Совм. с В. И. Арнольд, А. А. Рузмайкиным и Д. Д. Соколовым.
47. Проблемы динамо в астрофизике.— *Итоги науки и техники. Сер. Астрономия*. Т. 21. Вспышки на звездах (Сверхновые, рентгеновские источники, Солнце). М.: ВИНТИ, 1982, с. 151—183; *Soviet Sci. Revs Ser. A./Ed. R. A. Sunyaev. N. Y.* L., 1983, p. 333—385. Совм. с А. А. Рузмайкиным.

48. Перколяционные свойства двумерного случайного стационарного магнитного поля.— Письма в Журн. эксперим. и теорет. физики, 1983, т. 38, с. 51—54.
- 48a. Kinematic dyna no problem in a linear velocity field.— J. Fluid Mech., 1984, vol. 144, p. 1—11. In coll. with A. A. Ruzmaikin, S. A. Molchanov and D. D. Sokoloff.
- См. также монографии [18, 19].

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

49. Mechanism of the phenomenon of «memory» of repeated crystallization.— Phys. Ztschr. Sowietunion, 1932, Bd. 1, S. 630—639. In coll. with S. Z. Roginsky and L. A. Sena.
50. О применении статистической механики к гетерогенным равновесиям.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1934, т. 4, с. 130—136. Совм. с В. С. Сорокиным.
51. Теория взаимодействия атома и металла.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1935, т. 5, с. 22—27; наст. кн., ст. 11.
52. Доказательство единственности решения уравнений закона действующих масс.— Журн. физ. химии, 1938, т. 11, с. 685—687.
53. Кинетика образования двухфазных систем вблизи критической точки.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1940, т. 10, с. 1441—1445; Acta physicochim. URSS, 1942, vol. 16 (1/2), p. 26—33. Совм. с О. М. Тодесом.
54. Об одном свойстве контактов.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1940, т. 10, с. 1422—1423. Совм. с Ю. Б. Харитоном.
55. К теории образования новой фазы. Кавитация.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1942, т. 12, с. 525—538; Acta physicochim. URSS, 1943, vol. 18, p. 1—22; наст. кн., ст. 10.
56. О соотношении между жидким и газообразным состоянием у металлов.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1944, т. 14, с. 32—34; Acta physicochim. URSS, 1943, vol. 18, p. 194—196; наст. кн., ст. 13. Совм. с Л. Д. Ландау.
57. О пространственном распределении осадков при кристаллизации взаимно диффундирующих веществ.— Журн. физ. химии, 1949, т. 23, с. 156—179. Совм. с П. Б. Афанасьевым и О. М. Тодесом.
58. О математической формулировке теории периодичности осаждения.— Журн. физ. химии, 1949, т. 23, с. 180—191. Совм. с О. М. Тодесом.
59. О поверхностном натяжении границы раздела взаимно растворимых жидкостей.— Журн. физ. химии, 1949, т. 23, с. 931—935.
60. Симметрия молекулы, плавление кристалла и упорядоченность жидкости.— Докл. АН СССР, 1961, т. 139, с. 841—843.
61. О квазипериодическом выпадении осадков при взаимной диффузии веществ (кольца Лизегагга).— Докл. АН СССР, 1961, т. 140, с. 1281—1284. Совм. с Г. П. Баренблаттом и Р. Л. Салгаником.
62. Уравнение состояния при сверхвысокой плотности и релятивистские ограничения.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1961, т. 41, с. 1609—1615.
63. Неметаллический никель при больших сжатиях.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1963, т. 44, с. 386—387. Совм. с Г. М. Гандельманом и В. М. Ермаченко.
64. Псевдоскалярные жидкие кристаллы.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1971, т. 67, с. 2357—2361.
65. Перенаселенность высоковозбужденных колебательных уровней в холодной решетке.— Письма в Журн. эксперим. и теорет. физики, 1971, т. 13, с. 636—638. Совм. с А. А. Овчинниковым.
66. Оптическое возбуждение изотопов, селективное по ядерному спину.— Письма в Журн. эксперим. и теорет. физики, 1975, т. 21, с. 368—373. Совм. с И. И. Собельманом.
67. Влияние спина ядра на коэффициент диффузии.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1976, т. 70, с. 76—80. Совм. с Л. А. Максимовым.
68. Роль тепловых флуктуаций концентрации в кинетике бимолекулярных реакций.— Электрохимия, 1977, т. 13, с. 677—679.
69. Асимптотика приближения к равновесию и флуктуации концентрации.— Письма в Журн. эксперим. и теорет. физики, 1977, т. 26, с. 588—590. Совм. с А. А. Овчинниковым.
70. Закон действующих масс и кинетика химических реакций с учетом термодинамических флуктуаций плотности.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1978, т. 74, с. 1588—1599; Chem. Phys., 1978, vol. 28, p. 215—218. Совм. с А. А. Овчинниковым.
71. Асимметрия разбивания оптически активных молекул продольно поляризованными

- релятивистскими электронами.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1980, т. 78, с. 1233—1236. Совм. с Д. Б. Саакианом.
72. Восстановление вандерваальсовской критической точки в быстрых процессах.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1981, т. 80, с. 2111—2112.
73. Одномерный фазовый переход и эпитаксия.— Письма в Журн. эксперим. и теорет. физики, 1983, т. 83, с. 105—108.

ТЕОРИЯ УДАРНЫХ ВОЛН

74. Получение рекордных температур.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1943, т. 13, с. 181—182; J. Phys. URSS, 1943, vol. 7, p. 245—246. Совм. с О. И. Лейпунским.
75. О распространении ударных волн в воде.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1943, т. 13, с. 183—184. Совм. с О. И. Лейпунским.
76. A study of chemical reactions in shock waves. Theory of the method and results of preliminary experiments.— Acta physicochim. URSS, 1943, vol. 18, p. 167—172. In coll. with O. I. Leipunsky.
77. О возможности ударных волн разрежения.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1946, т. 16, с. 363—364; наст. кн., ст. 14.
78. О распространении ударных волн в газе с обратимыми химическими реакциями.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1946, т. 16, с. 365—368; наст. кн., ст. 15.
79. Реф. к докл.: Действие ударной волны на тело конечных размеров.— В кн.: Проблемы химической кинетики, горения и взрывов. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947, вып. 1, с. 161. Совм. с Ю. Б. Харитоном и Т. В. Захаровой.
80. Реф. к докл.: Теория ударных волн, возникающих при взрывах.— В кн.: Проблемы химической кинетики, горения и взрывов. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947, вып. 1, с. 165.
81. Реф. к докл.: Опрокидывающийся импульсомер.— В кн.: Проблемы химической кинетики, горения и взрывов. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947, вып. 1, с. 166. Совм. с Ю. Б. Харитоном.
82. Реф. к докл.: Приближенный метод моделирования действия взрывных волн на сооружения, сопротивление которых зависит от их веса.— В кн.: Проблемы химической кинетики, горения и взрывов. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947, вып. 1, с. 172. Совм. с Ю. Б. Харитоном.
83. Реф. к докл.: Изучение химических реакций в ударных волнах. Теория метода и результаты предварительных экспериментов.— В кн.: Проблемы химической кинетики, горения и взрывов. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947, вып. 1, с. 174. Совм. с О. И. Лейпунским.
84. Воспламенение взрывчатых смесей в ударных волнах.— Докл. АН СССР, 1949, т. 65, с. 871—874. Совм. с В. Я. Шляпникох.
85. Движение газа под действием кратковременного давления (удара).— Акуст. журн., 1956, т. 2, с. 26—38.
86. Ударные волны большой амплитуды в газах.— Успехи физ. наук, 1957, т. 63, с. 613—641. Совм. с Ю. П. Райзером.
87. Ударные волны большой амплитуды в воздухе.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1957, т. 32, с. 1126—1135.
88. Об исследовании уравнения состояния с помощью механических измерений.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1957, т. 32, с. 1577—1578.
89. Цилиндрические автомодельные акустические волны.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1957, т. 33, с. 700—705.
90. Об охлаждении воздуха излучением. 1. Общая картина явления и слабая волна охлаждения.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1958, т. 34, с. 1278—1287; в кн.: А. С. Компанец. Физико-химическая и релятивистская газодинамика. М.: Наука, 1977, с. 52—63. Совм. с А. С. Компанецем и Ю. П. Райзером.
91. Об охлаждении воздуха излучением. 2. Сильная волна охлаждения.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1958, т. 34, с. 1447—1454; в кн.: А. С. Компанец. Физико-химическая и релятивистская газодинамика. М.: Наука, 1977, с. 64—72. Совм. с А. С. Компанецем и Ю. П. Райзером.
92. Физические явления при расширении в вакуум твердых тел, сжатых сильными ударными волнами.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1958, т. 35, с. 1402—1406. Совм. с Ю. П. Райзером.
93. Температура и теплоемкость плексигласа, сжатого ударной волной.— Докл. АН СССР, 1958, т. 122, с. 48—50. Совм. с С. Б. Кормером, М. В. Сеницыным и А. И. Куряпиным.

94. Исследование оптических свойств прозрачных веществ при сверхвысоких давлениях. Докл. АН СССР, 1961, т. 138, с. 1333—1336. Совм. с С. Б. Кормером, М. В. Синицыным и К. Б. Юшко.
 95. О лавинной ионизации газа под действием светового импульса.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1964, т. 47, с. 1150—1161. Совм. с Ю. П. Райзером.
 96. Самофокусировка света. Роль эффекта Керра и стрикции.— Письма в Журн. эксперим. и теорет. физики, 1966, т. 3, с. 137—141. Совм. с Ю. П. Райзером.
 97. ЭДС, возникающая при распространении ударной волны по диэлектрику.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1967, т. 53, с. 237—243.
 98. Неравновесное излучение ударно-сжатых ионных кристаллов при $T > 1$ эВ.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1968, т. 55, с. 1631—1639. Совм. с С. Б. Кормером и В. Д. Урлиным.
 99. Shock waves and radiation.— Annu. Rev. Fluid Mech., 1969, vol. 1, p. 385—412. In coll with Yu. P. Raizer.
 100. Ударные волны, сильные взрывы, физические процессы в газовых течениях.— В кн.: Механика в СССР за 50 лет. М.: Наука, 1970, т. 2, с. 207—268. Совм. с Ю. П. Райзером.
 101. Структура ударной волны в плазме с доминирующей ролью излучения.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1973, т. 65, с. 1294—1302. Совм. с А. Ф. Илларионовым.
 102. Особенности поступательной релаксации во фронте ударной волны в газовых смесях.— Докл. АН СССР, 1979, т. 248, с. 349—351. Совм. с А. П. Геничем и Г. Б. Манелисом.
- См. также монографии [4, 12, 13, 15].

ФИЗИКОХИМИЯ ГОРЕНИЯ

Воспламенение и тепловой взрыв

103. Тепловое самовоспламенение закиси азота.— Докл. АН СССР, 1938, т. 19, с. 699 — 701. Совм. с В. И. Яковлевым.
104. Теория зажигания накалиной поверхностью.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1939, т. 9, с. 1530—1534; наст. кн., ст. 18.
105. Приложение теории распространения произвольного разрыва к некоторым случаям воспламенения газов.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1940, т. 10, с. 569—575. Совм. с К. И. Щелкиным.
106. К теории теплонапряженности. Протекание экзотермической реакции в струе. I.— Журн. техн. физики, 1941, т. 11, с. 493—500; наст. кн., ст. 17.
107. К теории теплонапряженности. Протекание экзотермической реакции в струе. II. Учет теплоотдачи в ходе реакции.— Журн. техн. физики, 1941, т. 11, с. 501—508; наст. кн., ст. 17а. Совм. с Ю. А. Зысиным.
108. О горении паров метилнитрата.— Журн. физ. химии, 1946, т. 20, с. 1359—1362. Совм. с Ю. Х. Шауловым.
109. К теории искрового воспламенения газовых взрывчатых смесей.— Журн. физ. химии, 1949, т. 23, с. 1362—1374. Совм. с Н. Н. Симоновым.
110. Адиабатическое воспламенение быстрогорящих газовых смесей.— Журн. физ. химии, 1950, т. 24, с. 85—95. Совм. с Я. Т. Гершаником и А. И. Розловским.
111. К теории зажигания.— Докл. АН СССР, 1963, т. 150, с. 283—285.
112. Устойчивость химических процессов. Теория Н. Н. Семенова и ее дальнейшее развитие.— В кн.: Химическая кинетика и цепные реакции. М.: Наука, 1966, с. 574—587.
113. Флуктуации периода индукции разветвленной цепной реакции.— Докл. АН СССР, 1981, т. 257, с. 1173—1175.

См. также монографии [6, 7].

Распространение пламени

114. К теории равномерного распространения пламени.— Докл. АН СССР, 1938, т. 19, с. 693—698. Совм. с Д. А. Франк-Каменецким.
115. Теория теплового распространения пламени.— Журн. физ. химии, 1938, т. 12, с. 100—105; Acta physicochim. URSS, 1938, vol. 9, p. 341—350; наст. кн., ст. 19. Совм. с Д. А. Франк-Каменецким.
116. Кинетика химических реакций в пламенах. Введение. I и II.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1940, т. 10, с. 1116—1136. Совм. с Н. Н. Семеновым.

117. Кинетика химических реакций в пламенах. III. Механизм горения CO.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1940, т. 10, с. 1427—1440; Nat. Advis. Comm. Aeronaut. Techn. Mem., 1946, N 1084. 15 p. Совм. с Н. Н. Семеновым.
118. Теория предела распространения тихого пламени.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1941, т. 11, с. 159—169; наст. кн., ст. 20.
119. Влияние числа Грасгофа на пламя.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1941, т. 11, с. 100—108.
120. Диффузионные явления у пределов распространения пламени. Экспериментальное исследование флегматизации взрывчатых смесей окиси углерода.— Журн. физ. химии, 1943, т. 17, с. 134—144; наст. кн., ст. 21. Совм. с Н. П. Дроздовым.
121. Замечания о горении быстрого потока в трубе.— Журн. техн. физики, 1944, т. 14, с. 162—171.
122. К теории распространения пламени.— Журн. физ. химии, 1948, т. 22, с. 27—48; Nat. Advis. Comm. Aeronaut. Techn. Mem., 1951, N 1282. 39 p.
123. Исследование структуры бунзеновского пламени.— Журн. физ. химии, 1948, т. 22, с. 427—438. Совм. с К. С. Зарембо.
124. К теории горения перемешанных газов.— Журн. техн. физики, 1949, т. 19, с. 1199—1210; Nat. Advis. Comm. Aeronaut. Techn. Mem., 1981, N 1296. 20 p.; наст. кн., ст. 22.
125. О медленном распространении пламени в трубах.— Журн. физ. химии, 1950, т. 24, с. 589—596. Совм. с Г. А. Барским.
126. Кинетика горения окиси углерода.— Журн. физ. химии, 1951, т. 25, с. 523—537. Совм. с Г. А. Барским.
127. Об устойчивости распространения пламени.— ПММ, 1957, № 2, с. 856—859. Совм. с Г. И. Баренблаттом.
128. Theory of flame propagation.— Combust. and Flame, 1959, vol. 3, p. 61—74. In coll. with G. I. Barenblatt.
129. Цепные реакции в горячих пламенах — приближенная теория скорости пламени.— Кинетика и катализ, 1961, т. 2, с. 305—318.
130. О диффузионно-тепловой устойчивости ламинарного пламени.— Журн. прикл. механики и техн. физики, 1962, № 4, с. 21—26. Совм. с Г. И. Баренблаттом и А. Г. Истратовым.
131. Об одном эффекте, стабилизирующем искривленный фронт ламинарного пламени.— ПММ, 1966, № 1, с. 102—104.
132. Теория возмущений уравнений, обладающих группой инвариантности, на примере распространения пламени.— Докл. АН СССР, 1976, т. 230, с. 567—569.
133. Классификация режимов экзотермической реакции в зависимости от начальных условий. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1978. Препринт. 6 с.; Combust. and Flame, 1980, vol. 39, p. 211—214.
134. Распространение пламени по смеси, реагирующей при начальной температуре. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1978. Препринт. 15 с.; Combust. and Flame, 1980, vol. 39, p. 219—224.
135. Численное исследование распространения пламени по смеси, реагирующей при начальной температуре.— Физика горения и взрыва, 1979, т. 15, с. 20—27; наст. кн., ст. 23. Совм. с А. П. Алдушиным и С. И. Худяевым.
136. Структура и устойчивость стационарного ламинарного пламени при умеренно больших числах Рейнольдса. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1979, препринт, с. 1—33; Combust. and Flame, 1981, vol. 40, p. 225—234.
137. К феноменологической теории спинового горения.— Докл. АН СССР, 1980, т. 251, с. 1102—1106; Combust. and Flame, 1981, vol. 42, p. 1—6. Совм. с А. П. Алдушиным и Б. А. Маломедом.
138. Взаимодействие фронта пламени с полем дозвукового течения вблизи критической точки.— Докл. АН СССР, 1980, т. 252, с. 859—862. Совм. с А. Г. Истратовым.
139. Топологические инварианты и струны в распределенных активных динамических системах.— Докл. АН СССР, 1980, т. 254, с. 92—95. Совм. с Б. А. Маломедом.
140. Распространение пламени в трубах: гидродинамика и устойчивость.— Препринт Ин-та проблем механики АН СССР, 1980, № 143, с. 1—15; Combust. Sci. and Technol., 1980, vol. 24, p. 1—13; Arch. Combust., 1981, vol. 1, p. 181—202. Совм. с А. Г. Истратовым, Н. И. Кидиным и В. Б. Либровичем.
141. Phenomenology of unstable combustion for small and large Lewis numbers. Prepr. N 596. M.: Cosmology Res. Inst., AN USSR, 1980. 30 p. In coll. with A.P. Aldushin and B. A. Malomed.

См. также монографии [7, 8, 17].

Горение порохов

142. К теории горения порохов и взрывчатых веществ.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1942, т. 12, с. 498—524; наст. кн., ст. 24.
143. Об устойчивости горения пороха в полузамкнутом объеме.— Журн. прикл. механики и техн. физики, 1963, № 1, с. 67—76 (по материалам отчета Ин-та хим. физики АН СССР за 1942 г.).
144. О скорости горения пороха при переменном давлении.— Журн. прикл. механики и техн. физики, 1964, № 3, с. 126—138.
145. К теории горения пороха в потоке газов.— Физика горения и взрыва, 1971, т. 7, с. 463—476 (по материалам отчета Ин-та хим. физики АН СССР за 1942 г.).
146. Теория горения пороха и ее приложение к реактивным снарядам.— В кн.: Теория горения порохов и взрывчатых веществ/ Под ред. О. И. Лейпунского и Ю. В. Фролова. М.: Наука, 1982, с. 186—225.

См. также монографии [11, 14].

Окисление азота

147. Окисление азота при горении и взрывах.— Докл. АН СССР, 1946, т. 51, с. 217—220; наст. кн., ст. 26.
148. The oxidation of nitrogen in combustion and explosions.— Acta physicochim. URSS, 1946, vol. 21, p. 577—628.

См. также монографии [2, 5].

Детонация

149. К теории распространения детонации в газообразных системах.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1940, т. 10, с. 542—568; Nat. Advis. Comm. Aeronaut. Techn. Mem., 1950, N 1261. 50 p.; наст. кн., ст. 27.
150. К вопросу об энергетическом использовании детонационного горения.— Журн. техн. физики, 1940, т. 10, с. 1453—1461.
151. Расчет скорости детонации в газах.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1941, т. 11, с. 170—183; Acta physicochim. URSS, 1941, vol. 14, p. 587—612. Совм. с С. Б. Ратнером.
152. О распределении давления и скорости в продуктах детонационного взрыва, в частности при сферическом распространении детонационной волны.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1942, т. 12, с. 389—406.
153. К теории детонационного спина.— Докл. АН СССР, 1946, т. 52, с. 147—150.
154. К теории возникновения детонации в газах.— Журн. техн. физики, 1947, т. 17, с. 3—26.
155. Об отражении плоской детонационной волны.— Докл. АН СССР, 1947, т. 55, с. 591—594. Совм. с К. П. Станюковичем.
156. Об условиях возникновения неустойчивости нормального горения. Переход сферического пламени в детонацию.— Докл. АН СССР, 1947, т. 57, с. 365—368. Совм. с А. И. Розловским.
157. Образование пересжатой детонационной волны в сужающейся трубке.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1947, т. 17, с. 889—890. Совм. с Б. В. Айвазовым.
158. Реф. к докл.: Подобие в явлениях детонации.— В кн.: Проблемы химической кинетики, горения и взрывов. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947, вып. 1, с. 164. Совм. с Ю. Б. Харитоном.
159. Реф. к докл.: Теория детонации газов.— В кн.: Проблемы химической кинетики, горения и взрывов. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947, вып. 1, с. 168.
160. Реф. к докл.: Элементарный вывод основных свойств распространяющегося взрыва.— В кн.: Проблемы химической кинетики, горения и взрывов. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947, вып. 1, с. 180.
161. О детонации газовых смесей.— Докл. АН СССР, 1948, т. 63, с. 553—556; наст. кн., ст. 28. Совм. с С. М. Когарко.
162. О детонации водородо-воздушных смесей.— Журн. физ. химии, 1950, т. 24, с. 778—785. Совм. с А. М. Бродским.
163. Замечание к статье А. С. Соколика «О механизме преддетонационного ускорения пламени».— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1951, т. 21, с. 1172—1176.
164. Экспериментальное исследование сферической газовой детонации.— Журн. техн. физики, 1956, т. 26, с. 1744—1768; Sov. Phys. Techn., 1957, vol. 1, p. 1689—1713. Совм. с С. М. Когарко и Н. Н. Симоновым.

165. Сходящаяся цилиндрическая детонационная волна.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1959, т. 36, с. 782—792.
 166. Исследование распределения плотности во фронте детонации газовых смесей рентгеновским методом.— Докл. АН СССР, 1959, т. 125, с. 1288—1293. Совм. с М. А. Ривным.
 167. Одномерная неустойчивость и затухание детонации.— Журн. прикл. механики и техн. физики, 1963, № 4, с. 59—65. Совм. с Р. М. Зайделем.
 168. Исследование гладкости детонационного фронта в жидком взрывчатом веществе.— Докл. АН СССР, 1964, т. 158, с. 1051—1053. Совм. с С. Б. Кормером, Г. В. Кришкевичем и К. Б. Юшко.
 169. К вопросу о гладкости детонационного фронта в жидком взрывчатом веществе.— Докл. АН СССР, 1966, т. 171, с. 65—68. Совм. с С. Б. Кормером, Г. В. Кришкевичем и К. Б. Юшко.
 170. Гладкость детонационного фронта в жидком взрывчатом веществе.— Физика горения и взрыва, 1969, т. 6, с. 312—315. Совм. с С. Б. Кормером, Г. В. Кришкевичем и К. Б. Юшко.
 171. On the development of detonation in a nonuniformly heated gas.— In: 2nd Intern. colloq. on explosion and reacting systems gasdynamics, 1969, Aug. 24—29. Novosibirsk, p. 10. In coll. with V. B. Librovich, G. M. Makhviladze and G. I. Sivashinskii.
 172. О возникновении детонации в неравномерно нагретом газе.— Журн. прикл. механики и техн. физики, 1970, № 2, с. 76—84; Astronaut. acta, 1970, vol. 15, p. 313—321. Совм. с В. Б. Либровичем, Г. М. Махвиладзе и Г. И. Сивашинским.
 173. Низкоскоростные квазидетонационные режимы горения топливно-воздушных смесей в шероховатых трубах.— Докл. АН СССР, 1984, т. 279, № 6. Совм. с А. А. Борисовым, Б. Е. Гельфандом, С. В. Хомиком и А. Е. Маликовым.
- См. также монографии [3, 9, 10].

Разное

174. Об эффекте барретирования.— Докл. АН СССР, 1981, т. 257, с. 339—343. Совм. с В. В. Барелко, В. М. Бейбутияном и Ю. Е. Володиным.
175. О возмущениях, ведущих к разобленным областям.— Докл. АН СССР, 1983, т. 270, с. 1369—1372.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3

ТРУДЫ И ТВОРЧЕСКИЙ ПУТЬ ЯКОВА БОРИСОВИЧА ЗЕЛЬДОВИЧА

1. Введение	5
2. Адсорбция и катализ	7
3. Гидродинамика. Магнитогидродинамика. Теплопередача. Автомодельность	11
4. Фазовые переходы. Молекулярная физика	14
5. Теория ударных волн	17
6. Теория горения и детонации	19
7. Математические аспекты теории горения	26
8. Цепное деление урана	28
9. Теория элементарных частиц	29
10. Ядерная физика	33
11. Астрофизика и космология	34
12. Математика в работах Я. Б. Зельдовича	40
Литература, цитированная в вводной статье	48
Избранные труды Я. Б. Зельдовича «Частицы, ядра, Вселенная»	50

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

I

АДСОРБЦИЯ И КАТАЛИЗ

1. К теории изотермы адсорбции Фрейндлиха	54
2. Адсорбция на однородной поверхности	62
3. К теории реакции на пористом или порошкообразном материале	65

II

ГИДРОДИНАМИКА. МАГНИТОГИДРОДИНАМИКА. ТЕПЛОПЕРЕДАЧА. АВТОМОДЕЛЬНОСТЬ

4. Предельный закон теплопередачи во внутренней задаче при малых скоростях	71
5. Предельные законы свободно-восходящих конвективных потоков	74
6. Точное решение задачи диффузии в периодическом поле скорости и турбулентная диффузия	77
7. Магнитное поле в проводящей турбулентной жидкости при двумерном движении	84
8. Магнитное поле в проводящей жидкости, движущейся в двух измерениях (совместно с А. А. Рузмайкин)	87
9. Движение газа под действием кратковременного давления (удара)	95

III

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

10. К теории образования новой фазы. Кавитация	107
11. Теория взаимодействия атома и металла	122
12. Доказательство единственности решения уравнений закона действующих масс	127
13. О соотношении между жидким и газообразным состоянием у металлов (совместно с Л. Д. Ландау)	130

IV

ТЕОРИЯ УДАРНЫХ ВОЛН

14. О возможности ударных волн разрежения	134
15. О распространении ударных волн в газе с обратимыми химическими реакциями	136

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ДЕТОНАЦИИ

16. ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВ
(монография)

Глава I. ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ ГАЗОВ	143
§ I.1. Введение и обзор результатов	143
§ I.2. Условия протекания химической реакции в пламени	145
§ I.3. Теория скорости пламени	149
§ I.4. Пределы распространения. Критический диаметр. История современной теории горения	155
§ I.5. Концентрационные пределы	160
§ I.6. Диффузионные явления на пределах распространения	163
Глава II. ТЕОРИЯ ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВ	169
§ II.1. Введение	169
§ II.2. Классическая теория детонации	170
§ II.3. Движение продуктов реакции	172
§ II.4. Механизм химической реакции и отбор скорости детонации	174
§ II.5. Условия протекания химической реакции	178
§ II.6. Приложение к химии высоких температур	180
§ II.7. Потери и предел распространения	185
§ II.8. Распространение детонации в шероховатых трубах	188
§ II.9. Теория возникновения детонации	191
Литература	197
Цитированные работы автора	198

I

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ

17. К теории теплонапряженности. Протекание экзотермической реакции в струе. I	202
17а. К теории теплонапряженности. Протекание экзотермической реакции в струе. II. Учет теплоотдачи в ходе реакции (совместно с Ю. А. Зысиным)	210
18. Теория зажигания накаливаемой поверхностью	220

II

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ

19. Теория теплового распространения пламени (совместно с <i>Д. А. Франк-Каменецким</i>)	226
20. Теория предела распространения тихого пламени	233
21. Диффузионные явления у пределов распространения пламени. Экспериментальное исследование флегматизации взрывчатых смесей окиси углерода (совместно с <i>Н. П. Дроздовым</i>)	247
22. К теории горения неперемешанных газов	260
23. Численное исследование распространения пламени по смеси, реагирующей при начальной температуре (совместно с <i>А. П. Алдушиным</i> и <i>С. И. Худяевым</i>)	273

III

ГОРЕНИЕ ПОРОХА. ОКИСЛЕНИЕ АЗОТА

24. К теории горения порохов и взрывчатых веществ	282
25. Окисление азота при горении (совместно с <i>П. Я. Садовниковым</i> и <i>Д. А. Франк-Каменецким</i>)	309
26. Окисление азота при горении и взрывах	318

IV

ДЕТОНАЦИЯ

27. К теории распространения детонации в газообразных системах . . .	324
28. О детонации газовых смесей (совместно с <i>С. М. Когарко</i>)	357

БИБЛИОГРАФИЯ ТРУДОВ Я. Б. ЗЕЛЬДОВИЧА ПО ТЕМЕ «ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И ГИДРОДИНАМИКА»

Монографии, диссертации	364
Публикации в периодических изданиях	364
Адсорбция и катализ	364
Гидродинамика. Магнитогидродинамика. Теплопередача. Автомодельность	365
Фазовые переходы. Молекулярная физика	366
Теория ударных волн	367
Физикохимия горения	368
Воспламенение и тепловой взрыв	368
Распространение пламени	368
Горение порохов	370
Окисление азота	370
Детонация	370
Разное	371

Яков Борисович
ЗЕЛЬДОВИЧ

Избранные труды
ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
И ГИДРОДИНАМИКА

*Утверждено к печати
Отделением общей физики и астрономии
и Отделением общей и технической химии
Академии наук СССР*

Редактор издательства Н. Г. Якина
Художник А. Г. Кобрин
Художественный редактор Г. П. Валлас
Технические редакторы Э. Л. Кунина, Л. Н. Золотухина
Корректоры Н. М. Вселюбская, И. А. Талалай

ИБ № 27823

Сдано в набор 11.06.84
Подписано к печати 27.08.84
Т-11088. Формат 70×100^{1/16}
Бумага типографская № 1
Гарнитура обыкновенная
Печать высокая
Усл. печ. л. 30,46. Усл. кр. отт. 31,76. Уч.-изд. л. 30,4
Тираж 4150 экз. Тип. зак. 340
Цена 3 р. 30 к.

Издательство «Наука»
117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., 90
2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

ГОТОВИТСЯ К ПЕЧАТИ КНИГА

Зельдович Я. Б.

ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ. ЧАСТИЦЫ, ЯДРА, ВСЕЛЕННАЯ.

35 л. 1985 г. III кв.

Книга избранных трудов выдающегося советского ученого академика Якова Борисовича Зельдовича содержит фундаментальные и принципиально важные работы в области ядерной физики, физики элементарных частиц и астрофизики, получившие широкое признание и оказывающие влияние на развитие данных областей физики. В книгу включены также статьи Я. Б. Зельдовича, посвященные деятельности Альберта Эйнштейна и выдающихся советских физиков — Б. П. Константинова и Д. А. Франк-Каменецкого, и Автобиографическое послесловие. Приведена библиография трудов Я. Б. Зельдовича в указанных областях.

Книга рассчитана на широкий круг физиков — научных и инженерно-технических работников а также преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов.

Книги можно предварительно заказать в магазинах Центральной конторы «Академкнига», в местных магазинах книготоргов или потребительской кооперации без ограничений.

ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КНИГ ПОЧТОЙ ЗАКАЗЫ ПРОСИМ НАПРАВЛЯТЬ ПО АДРЕСУ:
117192 Москва, Мичуринский проспект, 12, магазин «Книга — почтой» Центральной конторы «Академкнига»;
197345 Ленинград, Петрозаводская ул., 7, магазин «Книга — почтой» Северо-Западной конторы «Академкнига»,
ИЛИ В БЛИЖАЙШИЙ МАГАЗИН «АКАДЕМКНИГА».