

Г. Б. МАНЕЛИС
Г. М. НАЗИН
Ю. И. РУБЦОВ
В. А. СТРУНИН

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И ГОРЕНИЕ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ И ПОРОХОВ

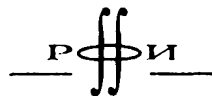


• НАУКА •

Г.Б. Манелис, Г.М. Назин
Ю.И. Рубцов, В.А. Струнин

**Термическое разложение
и горение
взрывчатых веществ
и порохов**

**Наука
1996**



*Книга издана при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
согласно проекту № 95-03-10-6916*

Ответственный редактор
член-корреспондент РАН Ф.И. Дубовицкий

Рецензенты:
доктор химических наук Б.Л. Корсунский,
доктор физико-математических наук Л.И. Стесик

Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А.

М23 Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. – М.: Наука, 1996. – 223 с.: ил.
ISBN 5-02-001906-2

В книге детально рассмотрены общие закономерности реакции термического разложения и горения высокоэнергетических соединений практически всех классов. Описаны механизмы реакций медленного термического разложения, связь кинетических закономерностей с термодинамическими параметрами, влияние жидкой среды кристаллического состояния на скорость и механизм распада, пути катализа и ингибирования этих реакций. Особое внимание уделяется химии горения, влиянию кинетики химических реакций, диспергированию, сублимации и тепломассообмену.

М 1708000000-069
042(02)-96 100-96, II полугодие

ББК 24.5

Manelis G.B., Nazin G.M., Rubtsov Yu.I., Strunin V.A.

Thermal decomposition and combustion of explosives and pouders. – М.: Nauka, 1996. – 223 p.: ill.
ISBN 5-02-001906-2

The book covers in detail the general regularities, kinetics and mechanism of thermal decomposition reactions for practically all highenergetic compounds: aliphatic and aromatic nitrocompounds, nitroamines, organic azides and nitroesters, furazanes, furoxanes, tetrazoles, nitrates and perchlorates of various bases and metals. The book analyses the mechanisms of these reactions and their competition, the connection between kinetic regularities and thermodynamic parameters, the influence of liquid medium or crystalline state on the rate and mechanism of decay, the ways of catalysis and inhibition of these reactions. The general regularities of combustion of highenergetic compounds are also considered. Special attention has been paid to the chemistry of combustion, the analysis of role of complex chemical reactions kinetics alongside with the processes of dispersion, evaporation and heat – and mass exchange.

ISBN 5-02-001906-2

© Г.Б. Манелис, Г.М. Назин, Ю.И. Рубцов,
В.А. Струнин, 1996
© В.Я. Батищев, оформление, 1996
© Российская академия наук, 1996

ПРЕДИСЛОВИЕ

Исследование термического разложения, теплового взрыва, процесса горения высокоэнергетических веществ, а также взрывчатых веществ и составов, порохов и ракетных топлив на их основе представляет очевидный практический интерес. Вместе с тем работы, выполненные в этом направлении, имеют большое фундаментальное значение: были решены важнейшие вопросы связи молекулярного строения с реакционной способностью, получили существенное развитие химия твердого тела и теория реакций в твердой фазе, теория теплового взрыва и теория горения конденсированных веществ.

Основы этих исследований были заложены Н.Н. Семеновым и его учениками: Ю.Б. Харитоном, Я.Б. Зельдовичем, А.Ф. Беляевым, П.Ф. Похилом, А.Я. Апиным и другими сотрудниками Института химической физики. В течение 60 лет мне посчастливилось работать в этой области совместно с Н.Н. Семеновым.

Наиболее активно исследования в области взрывчатых веществ начали развиваться в Институте химической физики АН СССР начиная с конца 50-х годов. Несколько позже были развернуты широкие исследования порохов и ракетных топлив, с 1960 г. центр тяжести этих исследований переместился из Москвы в Филиал ИХФ АН СССР (Черноголовка), позже преобразованный в Институт химической физики в п. Черноголовка РАН.

За прошедшие годы в Институте сложился большой коллектив ученых, работающих в этой интереснейшей области науки.

Характерной особенностью школы Института химической физики является комплексный подход к проблеме, выявление и первоочередное рассмотрение фундаментальных вопросов. Все это ярко проявилось и при исследованиях, которые обобщены в предлагаемой монографии.

В основу была положена количественная кинетика химических реакций в сочетании с тщательным изучением химического механизма. Большое внимание было уделено физическим процессам, которые протекают одновременно с химическим превращением: фазовые переходы, изменение реальной структуры твердых тел, массо- и теплообмен. Такой подход потребовал использования, а в ряде случаев и создания новых методов исследования, получения количественной и объективной информации в таком виде, который позволил бы применить результаты в теоретических исследованиях, прогнозировать протекание процессов в различных условиях. Полученные результаты позволили количественно прогнозировать стабильность изделий, проводить технологические расчеты, которые были успешно использованы при расчетах теплового взрыва, зажигания, при создании количественной теории горения высокоэнергетических веществ и систем на их основе.

Результаты работ, выполненных в Институте за прошедшие десятилетия, обобщены в предлагаемой книге. Монография не претендует на полный охват многочисленных исследований, выполнявшихся во многих странах. Однако лидирующее положение Института химической физики в этой области, оригинальный подход авторов к рассматриваемым проблемам, заключающийся в после-

довательном рассмотрении проблем стабильности, безопасности и горения с единой кинетической точки зрения, сочетание фундаментального подхода с количественным решением задач, имеющих и практическое значение, последовательное рассмотрение основных проблем делают эту книгу, безусловно, полезной для широкого круга читателей и специалистов как в области химической кинетики, синтеза и исследований высокоэнергетических соединений, теории горения и взрыва, так и в области взрывчатых веществ, порохов и ракетных топлив.

Член-корреспондент РАН *Ф.И. Дубовицкий*
Черноголовка, ноябрь, 1995 г.

ВВЕДЕНИЕ. КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ И ПОРОХОВ

Количественное кинетическое изучение процессов разложения взрывчатых веществ (ВВ) и порохов, начатое в пионерских работах Робертсона (1909 г.) [1], Фармера (1920 г.) [2], Хиншелвуда (1921 г.) [3], Гарнера (1931 г.) [4], Сапожникова и Рогинского (1930, 1931 гг.) [5, 6], стало интенсивно развиваться после второй мировой войны во многих странах мира и постепенно превратилось в чрезвычайно обширное и разветвленное научное направление.

Одним из крупнейших центров таких исследований является Институт химической физики (ИХФ) Российской академии наук, созданный Н.Н. Семеновым, в котором исследование процессов термического разложения высокоэнергетических соединений проводилось с самого начала его организации. Широкие систематические работы по этому направлению велись в ИХФ под общим руководством Ф.И. Дубовицкого с середины 50-х годов в Москве, а с начала 60-х – в Филиале ИХФ в Черноголовке, преобразованном позже в Институт химической физики в п. Черноголовка Российской академии наук (ИХФЧ РАН). В предлагаемой монографии, написанной сотрудниками этого института, в основном излагаются результаты исследований, которые выполнены в ИХФЧ РАН за последние 36 лет.

Развитие исследований термического разложения высокоэнергетических соединений потребовало решения ряда фундаментальных проблем химической кинетики и химической физики.

Все высокоэнергетические вещества являются термодинамически неустойчивыми соединениями и сама возможность их существования обусловлена кинетическими причинами. Наиболее точной характеристикой стабильности молекул является константа скорости распада в газовой фазе, когда исключено влияние среды, кристаллической решетки, взаимодействия молекул друг с другом и т.д.

При распаде высокоэнергетических соединений в газовой фазе реализуются практически все известные механизмы разложения – мономолекулярный распад с образованием свободных радикалов, элиминирование, перегруппировки с последующим разложением, раскрытие циклов и т.д.

Поскольку высокоэнергетические вещества, как правило, являются сложными полифункциональными соединениями, важной задачей является определение реакционного центра, установление связи строения молекул с их реакционной способностью. Конкуренция различных путей превращения, в первую очередь, определяется строением распадающихся молекул, но в ряде случаев смена механизма распада может происходить и при изменении условий проведения процесса, например температуры.

Во многих случаях скорость и закономерности реакции термического разложения сохраняются при переходе от газовой к жидкой фазе. Вместе с тем в жидкой фазе появляется возможность реализации новых путей распада, связанных, в первую очередь, с кислотно-основными процессами, с реализацией ионных реакций, комплексообразо-

ванием и т.д. При разложении ВВ были обнаружены радикально-цепные и даже разветвленно-цепные реакции, в которых существенную роль играют кислотно-основные процессы.

Процессы в твердой фазе обладают рядом существенных особенностей, потребовавших дальнейшего развития общей теории реакций в твердой фазе.

Приращение объема при образовании активированного комплекса в кристаллической решетке приводит к заметному изменению константы скорости реакции в твердой фазе по сравнению с жидкой из-за необходимости деформации решетки. Существенную роль играют различного рода дефекты решетки, в первую очередь – дислокации, а также изменение состояния кристалла при приближении к температуре плавления ("предплавление"). Изменение состояния кристаллической решетки в результате химической реакции и образования продуктов распада приводит к локализации процесса, появлению автоволновых режимов распространения реакции по кристаллу и т.д. Все это вызывает изменения кинетических закономерностей и абсолютных скоростей реакции, изменения энергий активации. В определенных условиях температурная зависимость скорости превращения не подчиняется уравнению Аррениуса и имеет сложный характер.

Макроскопические характеристики разложения высокоэнергетических веществ также обладают рядом особенностей. Из-за того, что значительная часть продуктов распада – газы, во время разложения происходит увеличение объема реагирующего вещества, изменяющее формальные закономерности развития процесса во времени. Появление жидкой фазы при распаде твердых веществ (прогрессивное растворение исходного вещества в конденсированных продуктах реакции) также изменяет наблюдаемые формальные закономерности и температурную зависимость скорости реакции.

Каталитическое влияние летучих продуктов распада на скорость реакции в жидкой или твердой фазе приводит к появлению зависимости скоростей превращения от величины свободного объема реактора и условий удаления газообразных и летучих продуктов реакции. При этом могут наблюдаться и критические явления, носящие нетепловой характер.

Наряду с решением фундаментальных проблем исследование термического разложения и горения высокоэнергетических соединений стимулируется проблемами техническими, возникающими при создании и эксплуатации ВВ и порохов. Существует целый ряд прикладных задач, которые решаются в этих исследованиях. Для взрывчатых составов, порохов или их компонентов одной из главных характеристик является термическая стабильность, уровень которой должен обеспечивать безопасность изготовления содержащих ВВ изделий и сохранность их физико-механических и баллистических свойств в течение длительного времени. Для взрывчатых составов и ракетных топлив важным свойством является также совместимость компонентов друг с другом.

Стабильность вещества или состава в заданных условиях может быть определена как время, в течение которого основные характеристики (энергетические, баллистические, взрывчатые, физико-механические и т.д.) и химический состав практически не изменяются или их изменение не превосходит заранее заданных величин.

Важнейшей задачей в этом случае является определение наиболее чувствительной характеристики и допустимых пределов ее изменения, а также ее связь с глубиной, а иногда и скоростью термического разложения. В общем случае решение этой задачи является очень сложной проблемой, выходящей за рамки предлагаемой книги.

Необходимо отметить только несколько основных моментов. В очень большом числе случаев (твердое топливо и пороха, заряды взрывчатых веществ) определяющими стабильность процессами являются изменения физико-механических свойств или даже потеря сплошности заряда. Они, в свою очередь, зависят от процессов в полимерных связующих и сильно активизируются напряжениями в изделии. Напряжения и деформации в заряде определяются конструкцией изделия, температурой и газовыделением в результате термического разложения высокоэнергетических компонент. Кроме того, термическое разложение компонент состава может приводить к образованию пор, что изменяет физико-механические свойства состава ВВ или пороха, а также может изменить баллистические характеристики и стимулировать переход горения в детонацию, вызвать повышение чувствительности к механическим воздействиям. Промежуточные и конечные продукты термического разложения могут окислять полимерное связующее, что также приводит к сильному изменению физико-механических характеристик.

Процессы, протекающие в полимерных связующих, и влияние на них напряжений – большая специальная область [7] и мы ее в настоящей монографии рассматривать не будем, однако эти процессы и влияние на них термического разложения высокоэнергетических компонент всегда необходимо иметь в виду при определении стабильности ВВ и порохов.

Для твердых топлив, а также литых и прессованных зарядов критерий стабильности по разложению в самом общем виде может быть определен как ограничение допустимой степени превращения за все время переработки и хранения состава величиной 0,02%.

При такой глубине разложения все газообразные продукты будут растворены в конденсированной фазе; исключается возникновение внутреннего давления, порообразование и разбухание изделия. При расчете этого, по-видимому наиболее жесткого, критерия стабильности принято во внимание, что при полном разложении ВВ обычно образуется не более 100 см³/г таких газов, как N₂, CO и NO, а их растворимость в органических веществах составляет ~2 об.% при 1 атм. В конкретных случаях требования к стойкости могут быть изменены на основании точных данных по составу газов, их растворимости в топливной массе и прочностных характеристик материала. В зависимости от конструкции и условий использования зарядов этот критерий стабильности для одного и того же состава может изменяться в 100 раз.

Для сравнения стабильности разных веществ и композиций удобно пользоваться величиной $\tau_{0,02}$ (20°), т.е. временем достижения степени превращения 0,02% при 20°C.

Полнота и точность испытания на стабильность зависят, прежде всего, от термической стойкости самого вещества. Обычно гарантийные сроки хранения ВВ составляют 40–60 лет, а ракетных топлив, из-за быстрой модификации ракет, 15–20 лет. Для веществ типа гексогена, тротила, тетрила и тэна, имеющих энергию активации разложения свыше 40 ккал/моль, $\tau_{0,02}$ (20°) составляет сотни и тысячи лет, и для них вопрос о стабильности возникает только в случае использования при высоких температурах или в смесях с реакционноспособными компонентами. Однако многие соединения, особенно ВВ большой мощности или высокоэнергетические окислители, имеют значительно меньшую стабильность. При энергии активации распада, меньшей 37 ккал/моль, нужны тщательные измерения стабильности, а при сочетании аррениусовских параметров $E \leq 34$ ккал/моль и $A \geq 10^{15}$ с⁻¹ вещество можно отнести к разряду малостабильных.

Если скорость разложения определяется не просто первой мономолекулярной стадией, но и вторичными автокаталитическими или цепными реакциями, то, в принципе, возможна химическая стабилизация системы путем подбора соответствующего ингибитора. Стабилизация является наиболее трудной частью теории стабильности. Ее осуществление зависит не только от успеха в раскрытии природы реакций ускорения, но и от возможности подбора ингибиторов, которые должны удовлетворять множеству требований, предъявляемых к компоненту ТРТ (твердое ракетное топливо).

Для планирования синтеза новых ВВ и составления рецептур композиций крайне важно иметь прогноз по стойкости и совместимости нового вещества. Разработка такого прогноза опирается на весь массив экспериментальных данных по зависимости стабильности от строения, использует корреляционные зависимости химической кинетики, метод аналогий, квантово-химические расчеты и полуэмпирические соотношения для оценки энергии активации, расчет предэкспоненциального множителя по теории РРКМ. В настоящее время возможности прогноза можно оценить как достаточно большие и они будут увеличиваться по мере появления новых данных, особенно по реакциям распада сложных соединений со смешанными функциями.

Исследование кинетики термического разложения и определение стабильности обычно проводят с малыми навесками вещества в условиях хорошего теплообмена, когда процесс можно считать изотермическим.

Однако при изготовлении реальных изделий, особенно крупногабаритных, или при использовании зарядов в условиях повышенных температур, когда скорость выделения тепла при термическом разложении становится равной или большей, чем скорость отвода тепла из системы, происходит самовоспламенение (тепловой взрыв) [8]. Явление теплового взрыва ВВ и порохов хорошо изучено. Развита теория, количественно описывающая это явление и позволяющая проводить инженерные расчеты [9]. Необходимо отметить, что сложный механизм реакции термического разложения приводит к тому, что скорость выделения газов часто не совпадает со скоростью выделения тепла. Для определения условий возникновения теплового взрыва (критический диаметр заряда, критическая температура), а также периода индукции необходимы количественные сведения о кинетике тепловыделения (кинетический закон, значения констант скорости и энергий активации, тепловой эффект). Возможность теплового взрыва недооценивают, так как при температурах не намного ниже критических, а также во время периода индукции реакция термического разложения мало заметна, а разогревы в системе тоже малы. Для автокаталитических реакций период индукции теплового взрыва, особенно вблизи критических условий, может быть весьма продолжительным и достигать нескольких суток, месяцев, а иногда и лет (это связано с особенностями кинетики теплового разложения ВВ и ракетных топлив – сильное самоускорение, высокие и различные значения энергий активации, высокий тепловой эффект и т.д.).

Процесс горения ВВ, порохов, твердых ракетных топлив, по существу, также является процессом термического разложения. Однако условия, в которых протекает термическое разложение при горении, существенно отличаются от тех, в которых обычно исследуются кинетика и механизм разложения. Процесс термического разложения при горении протекает как в конденсированной (твердой и жидкой), так и в газовой фазе, сопровождается процессами передачи тепла, диффузией, плавлением, испарением и т.д.

Широкий диапазон температур и высокие значения максимальных температур, реализующиеся при горении, а также протекание фазовых переходов в процессе горения (твердое тело – жидкость – газ) приводят к тому, что может меняться роль различных стадий термического разложения из-за различных значений энергий активации, а также конкуренции и взаимного влияния реакций в газовой и конденсированной фазах. В этой связи попытки прямой корреляции скорости и закономерностей горения с макроскопическими параметрами реакции термического разложения, полученными при относительно низких температурах, не корректны и не могут дать правильного результата.

Для понимания механизма горения ВВ, порохов и твердых ракетных топлив необходимы сведения о механизме реакции термического разложения и количественные кинетические данные, которые позволяют описать процесс термического разложения в широком диапазоне температур. В общем случае также сведения необходимы для реакций распада в различных агрегатных состояниях.

В реальных ситуациях горение всегда многостадийный процесс. В первую очередь, это связано с тем, что образование конечных продуктов из исходных веществ проходит через ряд последовательных и параллельных реакций. Кроме того, параллельно протекают физические процессы, существенно влияющие на скорость и закономерности выделения (поглощения) тепла: плавление, испарение (сублимация), диспергирование. В связи с тем, что различные процессы имеют разную температурную зависимость, может происходить пространственное разделение зон химического превращения, которые в стационарном процессе движутся с одинаковой скоростью. В таком случае лимитирующая стадия не обязательно оказывается в зоне максимальной температуры горения. Тогда исследование механизма горения и понимание основных закономерностей распространения фронта горения (скорость горения, ее зависимость от давления и начальной температуры), в первую очередь, требуют определения лимитирующей стадии, ее локализации в пространстве (газовая и конденсированная фазы), а также температуры, при которой протекает лимитирующая химическая реакция.

В большинстве теоретических исследований горения конденсированных систем используется либо максимальная температура пламени, определяемая из термодинамических соображений, либо экспериментально измеренная температура в той зоне, где предполагается лимитирующая стадия, например температура горячей поверхности. В замкнутой модели определяющая температура должна находиться в результате расчета, в котором должны рассматриваться кинетика соответствующих химических реакций в совокупности не только с теплопередачей, но и с закономерностями физических процессов, таких, как испарение, сублимация, диспергирование.

Такой подход требует достаточно детального исследования кинетики химических реакций, протекающих при горении, зависимости закономерностей превращения не только от температуры, но и от фазового состояния в совокупности с количественными характеристиками фазовых переходов.

Комплексное рассмотрение процесса горения позволяет не только формально описать наблюдаемые закономерности, но и выделить определяющие параметры, изменяя которые (например, при введении катализаторов и ингибиторов), можно целенаправленно изменять скорость и закономерности горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Robertson R.* // J. Chem. Soc. 1909. Vol. 95. P. 1241–1248.
2. *Farmer R.C.* // Ibid. 1920. Vol. 117. P. 806–818, 1432–1445.
3. *Hinskelwood C.N.* // Ibid. 1921. Vol. 119/120. P. 421–434.
4. *Garner W.E.* // Ibid. 1934. P. 720–722.
5. *Сапожников А.В., Борисова М.* // ЖРФХО. 1904. Т. 36. С. 836–841.
6. *Рогинский С.З.* // Журн. физ. химии. 1932. Т. 3. С. 419–424.
7. *Manelis G.B., Polianchik E.V.* // Sov. Sci. Rev. B. Chem. 1991. Vol. 5, pt 5. P. 61–101.
8. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 491 с.
9. *Merzhanov A.G., Abramov V.G.* // Prop. Explos. Pyrotechn. 1981. Vol. 6. P. 130–148.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Характер исследования реакции разложения зависит от поставленной цели. Для определения стабильности, совместимости и оценки теплового взрыва достаточно формально-кинетических измерений, которые могут быть трудоемкими, но всегда выполнимы. Для рассмотрения проблемы стабилизации и прогноза стабильности требуются более сложные исследования по определению детального механизма реакции, влияния строения и агрегатного состояния на скорость и механизм разложения. Таким образом, общая проблема стабильности включает в себя и углубленное изучение отдельных реальных ВВ, использующихся в технике, и – в еще большей степени – исследование классической темы "строение – реакционная способность" с привлечением для этой цели многочисленных модельных соединений, аналогов и структурных фрагментов реальных ВВ.

Систематические исследования, направленные на установление общих закономерностей разложения, были проведены с веществами следующих классов: алифатическими и ароматическими нитросоединениями, вторичными нитраминами, нитроэфирами, дифтораминами, органическими азидами, фуразанами, фуросанами, производными тетразола, ониевыми солями хлорной и азотной кислот и некоторыми другими типами веществ.

Некоторые результаты, особенно полученные в больших реакционных сериях, выходят за рамки интересов собственно ВВ и затрагивают некоторые общие проблемы, исследуемые в химической кинетике. К их числу относятся, например, развитие теории реакций в твердой фазе, определение энергии разрыва связей в сложных молекулах, экспериментальное изучение факторов, влияющих на величину предэкспоненциального множителя в мономолекулярных реакциях, некоторые новые реакции молекул и радикалов, кинетические закономерности сложных процессов с равновесными стадиями, новые формально-кинетические методы описания реакций, критические явления, имеющие диффузионную природу. Этим и другим общим проблемам уделялось специальное внимание.

При исследовании реакций разложения широко использовались манометрический и калориметрический методы как достаточно чувствительные и наиболее простые в употреблении. В частности, манометрический метод позволяет наблюдать реакцию начиная с глубины превращения 0,01%, измерять константы скорости в статических условиях в диапазоне 10^{-4} – 10^{-10} с⁻¹, проводить реакцию при любых степенях заполнения сосуда веществом (m/V г/см³) вплоть до $m/V = \rho$. Несложное аппаратное оформление допускает автоматическую запись кинетической кривой при давлениях 10^{-2} –760 Торр или 1–100 атм. Современные калориметры имеют чувствительность 10^{-7} Вт и позволяют непосредственно измерять скорости реакций, соответствующие меньше 0,1% превращения в год, если полная теплота процесса превышает 100 кал/г. Методы ТГ и ДТА использовались как вспомогательные. Анализ продуктов и исходных веществ применялся для проверки корректности этих методов и получения сведений о

механизме. Для этой цели использовали и другие кинетические приемы – высоковакуумный пиролиз, метод меченых атомов, ловушки промежуточных продуктов, сильное разбавление инертным растворителем, введение ингибиторов и промоторов реакций. Сочетание нескольких методов и привлечение косвенных данных (термодинамические расчеты, корреляционные соотношения) позволяют, как правило, избежать ошибок и доказать механизм реакции.

2.1. Реакции в газовой фазе

Данные по разложению паров ВВ используются для трактовки процессов горения, однако большинство работ по газофазному распаду имеет целью установление механизма реакций в наиболее простых условиях, когда отсутствует влияние среды. При распаде ВВ встречаются все типы гомолитических мономолекулярных реакций: разрыв простой связи с образованием свободных радикалов (полинитроалканы, нитрамины) или нитренов (азиды), перегруппировки (нитросоединение \rightarrow нитроновая кислота), α - или β -элиминирование через 4-, 5- или 6-членные циклы с образованием неопределенных соединений (мононитроалканы), ступенчатое или синхронное раскрытие колец (фуроксаны, тетразолы), которые часто конкурируют между собой и осложняются цепными и гетерогенными процессами.

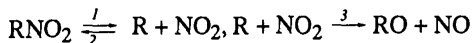
Благодаря возможности изменения условий протекания газовой реакции (давление, температура, время контакта, ингибитор, отношение поверхности к объему) в широких пределах можно из сложного процесса выделить первую мономолекулярную стадию распада и определить ее кинетические характеристики.

Мономолекулярный характер разложения иногда сохраняется на протяжении всей реакции. Эти случаи можно легко определить по полной независимости скорости и состава продуктов реакции от давления. Чисто мономолекулярно протекают только некоторые реакции элиминирования, синхронного циклораспада, а также распада на радикалы, если последние нестабильны и гибнут, например, в результате внутримолекулярного окисления, или же наряду с ними в качестве продуктов образуются эффективные ингибиторы (NO , NO_2) цепных процессов. Примерами могут служить реакции распада полинитроалканов, азидов, фуроксанов. В большинстве же случаев вторичные реакции затрагивают исходное вещество, вызывая цепное разложение [CH_3NO_2 , втор-нитрамины, ArNO_2 , $\text{RN}(\text{NO}_2)_2$]. Снижение начального давления облегчает линейный обрыв на стенке и позволяет, как правило, освободиться от цепных реакций.

Если в силу каких-либо причин разложение в жидкой фазе идет быстрее, чем в парах, то на фоне газофазного распада становится заметной гетерогенная реакция на поверхности сосуда. При больших отношениях поверхности к объему (S/V) ее доля может быть очень велика. Гетерогенные реакции характерны для ароматических нитросоединений и дифтораминов. Роль гетерогенных процессов уменьшается при повышении температуры, снижении начального давления p_0 и S/V . При сочетании цепных и гетерогенных реакций зависимость наблюдаемой константы скорости k_n от S/V проходит через минимум, являющийся признаком такого сочетания.

В случае веществ, склонных к цепному или гетерогенному распаду, ценные сведения о продуктах первичной мономолекулярной стадии дает метод высоковакуумного пиролиза, в условиях которого (давление $< 10^{-3}$ Торр, время контакта меньше 10^{-3} с) не идут бимолекулярные реакции. Но и в этом случае необходимы специальные исследования для исключения каталитической роли стенки.

Реакции распада, идущие через разрыв связи, являются обратимыми. Однако отсутствие учета этой обратимости приводит к очень небольшому занижению константы скорости первой стадии. Главную конкуренцию рекомбинации составляет диспропорционирование радикалов. Так, при распаде нитросоединений RNO_2



$k_3/k_2 = 2$, т.е. диспропорционирование идет в 2 раза быстрее, чем рекомбинация. Кроме того, из-за низкой стационарной концентрации радикалов их реакции с молекулами среды, а при низких давлениях и гибель на стенке, могут опережать рекомбинацию.

В случае небольших молекул (с числом атомов С, N и O, меньшим 7) мономолекулярные реакции попадают в неравновесную область по давлению при $P_0 > 1$ Торр. Например, для нитрометана предел высокого давления достигается при 400 Торр, для нитроэтана – при 80 Торр, но уже у нитробензола давление перехода не превышает 1 Торр.

На практике бывает трудно учесть все факторы, влияющие на скорость, и нередко данные разных авторов и предложенные трактовки механизма сильно различаются между собой. Например, для газофазного разложения нитрометана приводятся значения энергии активации 61 [1], 53,5 [2], 50 [3], 36,5 [4] ккал/моль и соответственно первая стадия распада трактуется как отщепление атома O [1], разрыв связи C–N [2, 4], элиминирование HNO_2 [3]. Реально же осуществляется цепной распад с небольшой длиной цепи и энергия активации первой стадии, 55 ккал/моль, совпадает с энергией диссоциации связи C–N.

2.2. Реакции в жидкой фазе

При переходе от газовой фазы к жидкому состоянию существенного изменения скоростей разложения не происходит только в случае мономолекулярных гомолитических реакций, таких, как разрыв связи или согласованные реакции раскрытия циклов. Единственным фактором, который может проявляться в этих случаях, является клеточный эффект, способствующий рекомбинации первичных радикалов. Этим эффектом объясняется снижение в 4–5 раз начальной скорости разложения жидких нитроэфиров по сравнению с газовой фазой. В случае C-нитросоединений, как отмечалось, с рекомбинацией успешно конкурирует диспропорционирование. Но и для этого типа веществ при чисто мономолекулярном распаде (полинитроалканы) скорость в жидком состоянии на 20% ниже, чем в парах [5].

В большинстве же случаев при разложении жидких ВВ проявляются неспецифические и специфические эффекты среды. Все реакции, идущие в газовой фазе через полярные переходные состояния, например элиминирование HNO_2 из моонитроалканов или HF из дифтораминосоединений, должны ускоряться в полярных растворителях и расплавах самих соединений. Для таких квазигетеролитических газовых реакций в жидкой фазе часто открываются новые эффективные каналы распада, связанные с ионизацией. Для моонитроалканов это изомеризация в нитроловые кислоты, для дифтораминов – ионизация по связи N–F. Нитрометан в жидком состоянии при 180°C разлагается с такой же скоростью, как в парах при 440°C . Скорость разложения дифтораминов в жидкой фазе в 10^2 – 10^5 раз выше, чем в газовой.

Очень сильно среда влияет на разложение ароматических нитросоединений. В этом

случае из-за роста концентрации вещества в жидкой фазе усиливаются вторичные цепные процессы.

Многие ароматические нитросоединения, нитрамины, нитроэфиры при комнатной температуре являются ассоциированными жидкостями. Однако нет никаких доказательств, что этот фактор влияет на скорость разложения. Возможно, что при повышенных температурах, которые используются для изучения термораспада, самоассоциация просто исчезает. Чтобы повлиять на скорость разложения через комплексобразование, нужны более сильные донорные свойства партнера, чем те, которыми обладают сами нитросоединения. Например, гексанитроэтан, который в ряду алифатических нитросоединений является самым сильным акцептором и имеет наивысшую чувствительность к влиянию донорных соединений, обнаруживает рост скорости распада при действии толуола, нафталина, дифениламина, т.е. веществ с такими п-или *n*-донорными свойствами, которых нет у самих нитросоединений. Менее сильные акцепторы, например 1,1,1-тринитроэтан, влияния этих доноров не чувствуют совсем. Начальная скорость разложения *сим*-тринитротолуола повышается при добавлении антрацена или анилина, но не нитробензола или динитротолуола. Таким образом, самоассоциация в чистом веществе не влияет на распад, хотя комплексобразование может очень сильно отражаться на совместимости с другими соединениями.

Большую роль в разложении практически всех ВВ в жидком состоянии играют автокаталитические процессы. Чаще всего они имеют кислотно-основную природу. Так, нитроэфиры катализируются азотной кислотой, тетрил – пикриновой кислотой, катализатором разложения дифтораминов является HF. Разложение полинитроалканов ускоряется основаниями. Нитрамины чувствительны к действию кислот и оснований. Ароматические нитросоединения разлагаются под действием доноров электронов, образуя с ними комплексы с переносом заряда. При разложении ВВ образуются оксиды азота – эффективные окислители. Поэтому наличие в молекулах ВВ легко окисляющихся групп (ОН, NH₂, CHO) всегда будет служить причиной ускорения распада.

Природа автокатализа предопределяет и способы ингибирования. Нитроэфиры стабилизируются слабыми основаниями типа дифениламина, нитросоединения – кислотами. Затруднение вызывают случаи, когда вещество не совместимо ни с кислотами, ни с основаниями. По этой причине, например, до сих пор не найдено методов стабилизации вторичных нитраминов и дифтораминосоединений.

Жидкофазный распад ВВ редко полностью описывается уравнением автокатализа первого порядка. Одна из причин этого заключается в проявлении эффекта выгорания (уменьшение объема жидкой фазы) при автокатализе конденсированными продуктами.

Уравнение автокаталитической реакции с выгоранием для случая катализа конденсированными продуктами имеет вид [6]:

$$d\eta / dt = k_1(1 - \eta) + k_2 C_k(1 - \eta), \quad (2.2.1)$$

где η – глубина реакции; концентрация катализаторов $C_k = \alpha(1 - \mu)\eta / (1 - \mu\eta)$, $(1 - \mu)\eta$ – количество катализатора, α – доля его в конденсированном остатке, $\mu = (V_{нач} - V_{кон}) / V_{нач}$. Интегрирование (2.2.1) дает

$$\left[1 + (1 - \mu)\eta_0\right] k_2 \alpha (1 - \mu) t = \frac{1}{1 - \mu\eta_0} \ln \left(1 + \frac{1 - \mu\eta_0}{\eta_0} \eta\right) (1 - \mu) \ln(1 - \eta), \quad (2.2.2)$$

где $\eta_0 = k_1 / k_2 \alpha (1 - \mu)$.

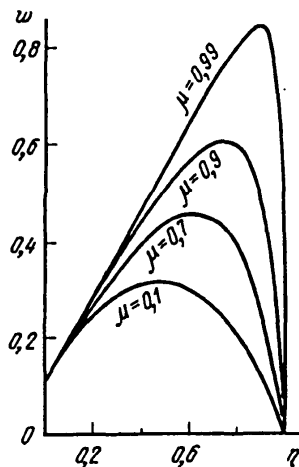


Рис. 2.2.1. Зависимость скорости реакции $w = d\eta/dt$ от глубины превращения по уравнению (2.2.1)

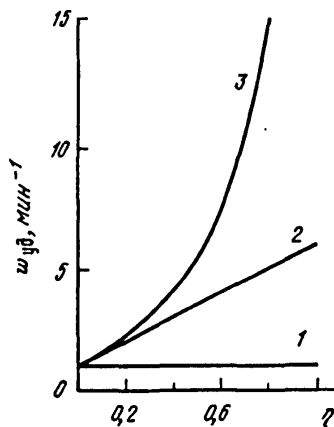


Рис. 2.2.2. Зависимость удельной скорости реакции $w_{уд} = 1/(1-\eta)d\eta/dt$ от глубины превращения

1 – реакция первого порядка, 2 – автокатализ первого порядка, 3 – кривая рассчитана по уравнению (2.2.1)

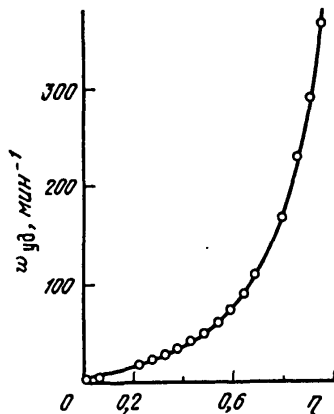


Рис. 2.2.3. Зависимость удельной скорости реакции от глубины превращения при разложении этилендиаминдинитрата

Точки – экспериментальные данные Робертсона [7]. Кривая рассчитана по уравнению (2.2.1); $k_1 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 a(1-\mu) = 58,1 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, $\mu = 0,90$; 238°C

Зависимости общей (w) и удельной ($w_{уд}$) скоростей реакции от глубины превращения, рассчитанные по уравнению (2.2.1), представлены на рис. 2.2.1 и 2.2.2. Величина максимальной скорости и глубина превращения $\eta_{\text{макс}}$, на которой она достигается, сильно зависят от величины μ . При больших μ $\eta_{\text{макс}}$ близко к 1, т.е. максимум скорости находится в конце разложения.

Экспериментальные данные, полученные при разложении ряда веществ в жидкой фазе, находятся в хорошем согласии с уравнением (2.2.1). На рис. 2.2.3 представлена зависимость удельной скорости от глубины превращения при термическом разложении этилендиаминдинитрата при 238°C (по данным Робертсона [7]). Совпадение расчетной кривой с экспериментальными точками указывает на справедливость уравнения (2.2.1) для этой реакции.

При быстром течении распада в конденсированном состоянии возможен саморазогрев и тепловой взрыв системы. Эксперимент в изотермических условиях всегда ограничен по массе вещества. Критические условия теплового взрыва можно оценить по классической формуле Франк-Каменецкого

$$3,32 = \frac{E}{RT_0} \frac{Q\rho}{\lambda} \frac{d_{кр}^2}{4} A e^{-E/RT}. \quad (2.2.3)$$

При параметрах веществ типа гексогена $Q = 600$ ккал/г, $\rho = 1,9$ г/см³, $\lambda = 1 \cdot 10^{-3}$ кал/см · с · град, $A = 10^{15}$ с⁻¹, $E = 42$ ккал/моль частица массой ~100 мг воспламеняется при значении константы скорости распада $6 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹ (270°C), а массой 10 мг при $k = 4 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹ (295°C). В статических условиях реально можно измерять константу скорости не выше 10^{-4} с⁻¹. Но и в этом случае во избежание разогрева необходимо использовать небольшие образцы массой 10–20 мг.

2.3. Разложение в твердом состоянии

Кристаллическая решетка, как правило, сильно тормозит реакцию, и поэтому распад в твердом состоянии протекает значительно медленнее, чем в жидкой и газовой фазах. Из-за этой разности скоростей появляется ряд эффектов, которые возмущают и маскируют собственно твердофазный процесс. К таким явлениям относятся распад через газовую фазу, подплавление вещества на примесях и продуктах реакции, эффекты предплавления и фазовые переходы.

Разложение через газовую фазу вносит существенный вклад в скорость реакции при больших отношениях констант скоростей $k_r/k_{тв}$ и в опытах с малыми m/V . Обнаружить газовую реакцию и разделить скорости w_r и $w_{тв}$ можно по зависимости наблюдаемой константы скорости k_n от V/m , которая имеет вид:

$$k_n = W_r \frac{V}{m} + W_{тв}, \quad (2.3.1)$$

где $W_r = k_r P_{упр} MV/RT$. При использовании выражения (2.3.1) для количественного определения W_r и $W_{тв}$ необходимо убедиться, что равновесное давление паров вещества в ходе реакции устанавливается по всему объему сосуда. Самый надежный способ устранения газовой реакции состоит в проведении разложения при больших m/V , подобранных так, чтобы доля вещества в парах не превышала 0,01% от массы образца. Эта цифра следует из эмпирически установленного соотношения $k_r/k_{тв} < 10^4$ для любых реакций. Если $P_{упр} = 1$ Торр, то требуемые $m/V = 0,01$ г/см³.

Очень часто разложение твердых соединений идет через жидкую фазу, которая образуется в результате плавления примесей, продуктов распада или их эвтектик с веществом. Обнаружить и учесть жидкофазную реакцию можно путем математической обработки кинетических кривых [8].

Если в твердой и жидкой фазах реакция протекает по уравнению первого порядка, то для реакции $B \rightarrow A$ зависимость скорости от глубины превращения имеет вид:

$$d\eta/dt = k_1 + k_m \eta, \quad (2.3.2)$$

где $k_m = a(1-\mu)(k_2-k_1) - k_1$; $\eta = (B_0-B)/B_0$; k_1 и k_2 – константы скорости в твердой и жидкой фазах; $a = C_{Bж}/C_{Aж} = B_{ж}/A_{ж}$ – величина, постоянная при постоянной температуре

и не зависящая от глубины превращения до момента исчезновения твердой фазы; $\mu = (V_{\text{нач}} - V_{\text{кон}})/V_{\text{нач}}$ – изменение объема при полном разложении.

При $a(1-\mu)(k_2-k_1) > k_1$ и $k_2 > k_1$ суммарная скорость реакции будет расти пропорционально глубине превращения до момента полного растворения исходного вещества в продуктах реакции. После момента полного растворения реакция будет протекать по обычному уравнению первого порядка

$$d\eta/dt = k_2(1-\eta).$$

Твердая фаза исчезает при глубине превращения η' :

$$B_{\text{ТВ}} = 0 = B_0(1-\eta') - B_0a(1-\mu)\eta', \quad \eta' = \frac{1}{a(1-\mu)+1}.$$

В этот момент $k_1 + k_m\eta' = k_2(1-\eta')$.

Уравнение (2.3.2) при интегрировании дает

$$k_mt = \ln \frac{k_1 + k_m\eta}{k_1}. \quad (2.3.3)$$

Кинетические кривые, вычисленные по уравнению (2.3.3), имеют ярко выраженную S-образную форму при значении

$$a(1-\mu)(k_2-k_1) > k_1.$$

Характерный вид имеет зависимость скорости от глубины превращения (рис. 2.3.1), вычисленная по уравнению (2.3.2) и классическому уравнению реакции первого порядка. Максимальная скорость достигается в этом случае в точке полного растворения при $\eta = \eta'$.

В том случае, когда конденсированные продукты разложения могут выступать в качестве катализаторов, выражение для суммарной скорости реакции надо записать следующим образом:

$$-\frac{dB}{dt} = \frac{1}{1-\mu} \frac{dA}{dt} = k_1C_{B_{\text{ТВ}}}v_{\text{ТВ}} + k_2C_{B_{\text{Ж}}}v_{\text{Ж}} + k_3C_{B_{\text{Ж}}}C_{A_{\text{Ж}}}v_{\text{Ж}} = k_1B_{\text{ТВ}} + k_2B_{\text{Ж}} + k_3B_{\text{Ж}}C_{A_{\text{Ж}}};$$

где $C_{A_{\text{Ж}}}$ – концентрация катализатора в жидкой фазе; $C_{A_{\text{Ж}}} = \alpha A/V_{\text{Ж}}$; α – доля катализатора в конденсированных продуктах реакции;

$$v_{\text{Ж}} = B_{\text{Ж}} + A = A(1+\alpha), \quad C_{A_{\text{Ж}}} = \alpha/(1+\alpha).$$

Таким образом, скорость реакции до момента полного растворения в случае катализа конечными конденсированными продуктами будет определяться выражением

$$\frac{d\eta}{dt} = k_1 + \left[k_2a(1-\mu) + \frac{k_3\alpha(1-\mu)a}{1+\alpha} - k_1a(1-\mu) - k_1 \right] \eta, \quad (2.3.4)$$

$$k_2a(1-\mu) + \frac{k_3\alpha(1-\mu)a}{1+\alpha} - k_1a(1-\mu) - k_1 = k'_m,$$

где k'_m – величина, зависящая только от температуры и постоянная в процессе разложения при $t = \text{const}$. Следовательно, и в случае катализа конечными конденсированными продуктами получается выражение, аналогичное уравнению (2.3.2) для реакций,

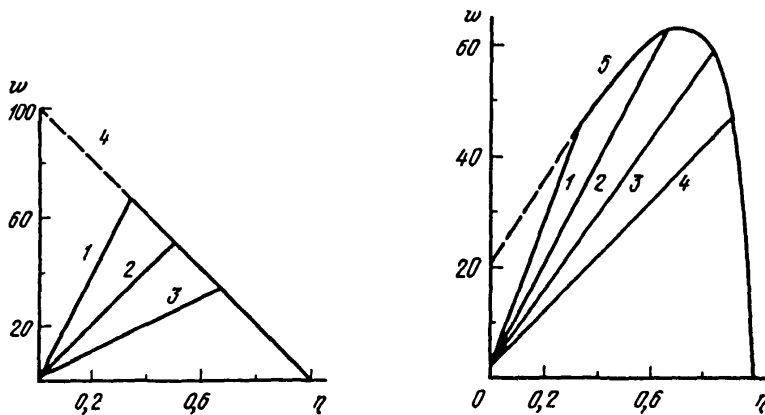


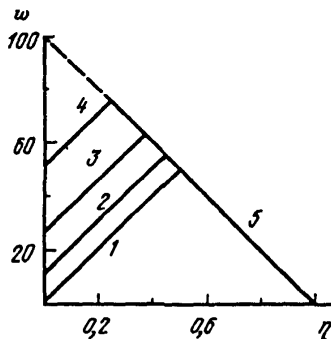
Рис. 2.3.1. Зависимость скорости реакции от глубины превращения, вычисленная по уравнению (2.3.2) при $k_1 = 1, k_2 = 100, \mu = 0,9$

a равно: 1 – 20, 2 – 10, 3 – 5. Прямая 4 проведена по уравнению реакции первого порядка

Рис. 2.3.2. Зависимость скорости реакции от глубины превращения, вычисленная по уравнению (2.3.4) при $k_1 = 1, k_2 = 20, k_3\alpha = 100, \mu = 0,9$

a равно: 1 – 20, 2 – 5, 3 – 2, 4 – 1. Кривая 5 проведена по уравнению (2.3.5) для реакции в жидкой фазе

Рис. 2.3.3. Зависимость скорости реакции от глубины превращения, вычисленная по уравнению (2.3.4) при $k_1 = 1, k_2 = 100, \mu = 0,9, a = 10$
Соотношение T/B_0 для прямых 1–4 соответственно равно: 0; 0,01; 0,025; 0,050. Прямая 5 проведена по уравнению реакции первого порядка



протекающих по закону первого порядка:

$$d\eta/dt = k_1 + k'_m\eta, \quad (2.3.4a)$$

Уравнение (2.3.4a) отличается от (2.3.2) иным значением k_m .

После момента полного растворения, которое наступает также при

$$\eta' = \frac{1}{a(1-\mu)+1},$$

процесс разложения подчиняется уравнению

$$\frac{d\eta}{dt} = k_2(1-\eta) + k_3\alpha(1-\mu)\frac{\eta(1-\eta)}{1-\mu\eta}, \quad (2.3.5)$$

полученному для случая автокаталитического разложения жидких ВВ в условиях переменного объема конденсированной фазы.

Зависимость скорости реакции от глубины превращения, вычисленная по уравнениям (2.3.4) и (2.3.5), представлена на рис. 2.3.2. Из рисунка видно, что максимальная скорость реакции может лежать в точке полного растворения исходного вещества или позже, при протекании реакции уже в отсутствие твердой фазы.

Значительный интерес представляет влияние примесей, даже химически инертных, которые могут увеличивать скорость разложения ВВ, переводя часть его в жидкую фазу (в том случае, если температура эвтектики системы ВВ + инертная добавка лежит ниже температуры опыта). Скорость разложения при этом будет равна сумме скоростей в твердой и жидкой фазах (в твердой и жидкой фазах протекают мономолекулярные реакции)

$$w = k_1 C_{B_{\text{тв}}} v_{\text{тв}} + k_2 C_{B_{\text{ж}}} v_{\text{ж}} = k_1 B_{\text{тв}} + k_2 B_{\text{ж}}.$$

Если T – количество инертной добавки, то

$$v_{\text{ж}} = A + B_{\text{ж}} + T, A = B_0(1 - \mu)\eta,$$

$$B_{\text{ж}} = B_0(1 - \mu)a\eta + Ta, B_{\text{тв}} = B_0 - B_0\eta - B_0(1 - \mu)a\eta - Ta,$$

где $a = B_{\text{ж}}/(A + T)$ (растворимость вещества В в Т и в смесях А + Т постоянна).

Скорость реакции как функция глубины превращения может быть записана следующим образом:

$$\frac{d\eta}{dt} = k_1 + (k_2 - k_1) \frac{T}{B_0} + \underbrace{[(1 - \mu)a(k_2 - k_1) - k_1]}_{k_m} \eta. \quad (2.3.6)$$

Таким образом, и в этом случае скорость разложения прямо пропорциональна глубине превращения до момента полного растворения, после которого падает по закону первого порядка, а начальная скорость прямо пропорциональна количеству добавки или примеси и растворимости в них исходного вещества (рис. 2.3.3).

В том случае, когда растворимость ВВ в инертной добавке и в продуктах реакции различна, легко получить соответствующую зависимость растворимости от состава системы и воспользоваться ею при выводе уравнения (2.3.6).

В точке полного растворения исходного вещества в продуктах реакции исчезает твердая фаза и изменяется закон протекания реакции. Известно, что для идеальных систем

$$\ln N = - \frac{\lambda(T_{\text{пл}} - T)}{RT_{\text{пл}}T}, \quad (2.3.7)$$

где N – мольная доля растворенного вещества, λ – теплота плавления, $T_{\text{пл}}$ – температура плавления, T – температура опыта. Следовательно, глубина превращения, при которой происходит полное растворение, уменьшается с повышением температуры по закону

$$\eta' = \frac{1 - N}{1 - \mu N} = \frac{1 - \exp\left(-\frac{\lambda(T_{\text{пл}} - T)}{RT_{\text{пл}}T}\right)}{1 - \mu \exp\left(-\frac{\lambda(T_{\text{пл}} - T)}{RT_{\text{пл}}T}\right)}.$$

Необходимо отметить, что в реальных системах могут наблюдаться более сложные

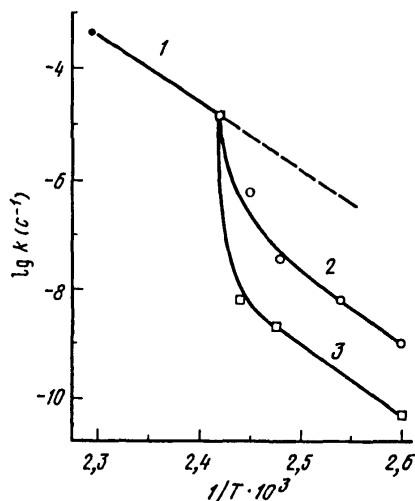
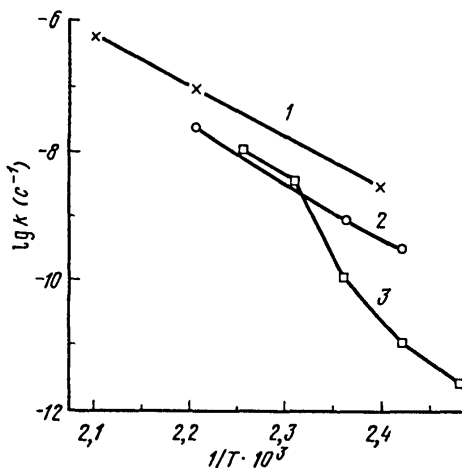


Рис. 2.3.4. Зависимость $\lg k - 1/T$ для реакции разложения ТЭНа

1 – жидкая фаза; 2 – твердая фаза, образец очищен перекристаллизацией (по данным [10]), 3 – твердая фаза, образец очищен сублимационной возгонкой [11]

Рис. 2.3.5. Влияние фазового перехода на разложение октогена

1 – δ -фаза, 2 – α -фаза, 3 – β -фаза



случаи, связанные со сложным механизмом протекания химической реакции распада. Однако всегда необходимо рассматривать возможность прогрессивного растворения исходного ВВ в продуктах реакции с соответствующим изменением кинетических законов протекания реакции.

При наличии примесей наблюдаемая константа скорости начальной стадии распада определяется [9] уравнением

$$k_n = \left[k_{тв} \left(1 + \frac{P_0}{B_0} \frac{A_{ж}}{A_{тв}} \exp(\Delta E / RT) \right) \right] / [\exp(\Delta Q / RT) - 1], \quad (2.3.8)$$

где B_0 и P_0 – начальные количества вещества и примеси, $\Delta E = E_{тв} - E_{ж}$, A и E – параметры уравнения Аррениуса, $\Delta Q = \lambda(T_{пл} - T)/T_{пл}$, λ – теплота плавления. Из-за зависимости растворимости от температуры, которая имеет вид (2.3.7), эффект подплавления искажает аррениусовскую зависимость константы скорости вблизи точки плавления. Тщательная очистка вещества от примесей приводит к сокращению интервала температур, в котором наблюдается отклонение от закона Аррениуса (рис. 2.3.4).

Кроме плавления примесей и продуктов вблизи $T_{пл}$ может проявляться эффект предплавления, не связанный с наличием примесей. Для этого эффекта Убеллоде предложил [12] термин "гомофазное предплавление" в отличие от "двухфазного предплавления", вызываемого примесями. Известно гомофазное предплавление колебательное, флуктуационное и обусловленное образованием дефектов. Все эти виды реплавления могут оказать влияние на скорость химической реакции, так как она обладает высокой чувствительностью к подвижности молекул. Интервал температур вблизи $T_{пл}$, в котором может проявляться такое влияние, по-видимому, не превышает

нескольких градусов. Примесные эффекты обычно маскируют гомофазное предплавление. Однако известен случай (разложение хорошо очищенного гексанитродифенилсульфида с $T_{пл} 234^\circ\text{C}$ [9]), когда аррениусовская зависимость для $k_{тв}$ выполняется до температуры $T = T_{пл} - 1^\circ\text{C}$.

Фазовый переход приводит к скачкообразному изменению скорости разложения. В высокотемпературной фазе реакция протекает с большей скоростью, чем в низкотемпературной, но медленнее, чем в жидком состоянии. Вблизи температуры фазового перехода наблюдаются такие же аномалии температурной зависимости констант скорости, как и около температуры плавления (рис. 2.3.5) [13].

Молекулярные кристаллы органических веществ отличаются от ионных меньшей энергией кристаллической решетки, и, в принципе, в них возможно протекание делокализованной реакции во всем объеме кристалла. Существует несколько моделей, описывающих необратимую мономолекулярную реакцию в идеальной кристаллической решетке. Эти модели оперируют объемными характеристиками реакции и кристалла, и в их основе лежит предположение, что для осуществления реакции необходимо создание вблизи реакционного центра молекулы некоторой полости (объемом V_n), вмещающей объем активации реакции ΔV^* .

Если рассматривать кристалл как непрерывную упругую среду, то изменение объема равно производной свободной энергии по давлению $(\partial \Delta G / \partial P)_T = \Delta V^*$, давление можно оценить по величине коэффициента сжимаемости $\beta : P = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\Delta V}{V}$, и изменение свободной энергии при образовании активированного комплекса будет равно

$$\Delta G_p^* = \Delta G_0 + (\Delta V^*)^2 / 2\beta V_0, \quad (2.3.9)$$

где V_0 – мольный объем вещества.

Таким образом, превращение энергии активации $\Delta E = E_{тв} - E_r$

$$\Delta E = (\Delta V^*)^2 / 2\beta V_0 \quad (2.3.10)$$

и тормозящий эффект решетки (ТЭР)

$$k_r / k_{тв} = e^{\Delta E / RT}. \quad (2.3.11)$$

В молекулярных кристаллах β меняется в пределах $(0,5 + 5,0) \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$. Для максимальных значений $\Delta V^* = 10 \text{ см}^3/\text{моль}$ и типичных $V_0 = 100 \text{ см}^3/\text{моль}$ имеем $\Delta E = 0,5 + 4 \text{ ккал/моль}$, что дает $k_r/k_{тв} < 10^2$. Таким образом выражение (2.3.10) не может объяснить больших ТЭР (порядка 10^4), наблюдающихся на опыте (табл. 2.3.1). Это расхождение между теорией и экспериментом объясняется несовпадением форм объемов V_n и ΔV^* и позволяет утверждать, что $V_n = \gamma \Delta V^*$, где фактор формы $\gamma > 1$. Другими словами, эффективный объем активации в твердой фазе, $\Delta V_{тв}^*$, совпадающий с V_n , может быть значительно больше объема активации ΔV^* , определенного в растворах. Появление $\gamma > 1$ можно пояснить на простом примере. Пусть молекула имеет форму шара и $V_0 = \frac{4}{3}\pi R^3$, а объем активации в виде полусферы с радиусом r^* [$\Delta V^* = \frac{2}{3}\pi (r^*)^3$] расположен в точке касания молекулы. Тогда V_n будет иметь форму

Таблица 2.3.1

Тормозящий эффект кристаллической решетки и физические свойства соединения *1

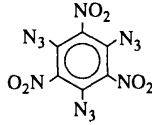
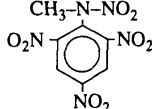
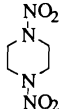
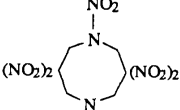
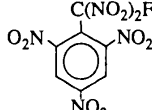
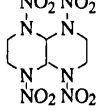
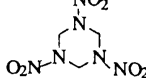
Соединение	$k_r/k_{ТВ}^{*2}$	$T_{пл}, ^\circ C$	$\Delta H_{субл}^0$, ккал/моль	$\beta \cdot 10^{12}$, $с^2 \cdot см/г$	$V_0 = M/\rho$, $см^3$	$10^{-8}/\beta V_0$, $г/см^2 \cdot см^4$
1	2	3	4	5	6	7
$[FC(NO_2)_2CH_2]_2NNO_2$	4	86	30,0	35,3	173,9	1,63
$[NF_2C(NO_2)_2CH_2]_2NNO_2$	4	102	—	—	198	—
$C(NO_2)_3C(NO_2)_3^{*3}$	6	140	14,8	55	169,4	1,73
$PhN=N-NHPh$	6	101	—	—	—	—
$[C(NO_2)_3CH_2]_2NNO_2$	40	95,5	28,1	10,5	199	4,95
	44	131	—	—	—	—
$N_3(CH_2NNO_2)_4CH_2N_3$	90	177	—	—	—	—
$[(NO_2)_3CCH_2NCH_2]_2$ NO_2	125	180	—	10,6	254,5	3,7
	130	130	32,0	12,05	164,5	5,04
$[CH_3C(NO_2)_2CH_2]_2NNO_2$	250	177	23,7	9,68	189,53	5,45
	335	213	26,6	13,09	107,3	4,34
	500	250	35,9	9,25	203,17	5,32
	10^3	—	29,0	—	—	—
	10^3	236	—	—	—	—
	10^4	201	32,1	8,09	122	10,13

Таблица 2.3.1 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
	$1,2 \cdot 10^4$	277	41,9	5,47	155,8	11,73
$C(CH_2ONO_2)_4^{*4}$	$2 \cdot 10^4$	142	35,9	–	178,5	–

*1 Экспериментальные данные, приводимые в таблицах этой книги без ссылок, взяты из неопубликованных работ ее авторов.

*2 При $T = T_{пл} - 20^\circ C$.

*3 Пластический кристалл.

*4 Реакция разложения является обратимой.

цилиндра с радиусом R и высотой r^* . При этом

$$\gamma = \frac{3}{2} \sqrt{(V_0 / 2 \Delta V^*)^2}.$$

Для $\Delta V^* = 1,5$ и $10 \text{ см}^3/\text{моль}$ значения V_n и γ будут равны соответственно 33,6, 57,5 и 72,5 $\text{см}^3/\text{моль}$ и 33,6, 11,5, 7,25. Таким образом, соотношение (2.3.8) допускает существование больших и малых соотношений k_r и $k_{тв}$, но для расчетов по (2.3.10) и (2.3.11) необходима разработка способов вычисления γ .

Для определения ТЭР можно предложить еще одну модель. При температурах выше $\theta/2$, где θ – характеристическая температура, свойства кристалла наилучшим образом описываются ячеечной моделью. В этой модели свободный объем V_f , распределенный по объему кристалла, объединяется без затрат или выигрыша энергии, чисто комбинаторно. В этом случае вероятность появления объема ΔV^*

$$P(\Delta V^*) = \exp(-\gamma \Delta V^* / V_f),$$

где γ – фактор формы, зависящий от соотношения форм свободного объема и объема активации. Полагая, что

$$k_{тв} = k_r P(\Delta V^*), \quad (2.3.12)$$

задачу оценки ТЭР сводим к нахождению $P(\Delta V^*)$. Объем V_f может быть вычислен методом атом-атом-потенциала [14]. В рамках классического определения свободного объема [15] можно получить следующее выражение для V_f в явном виде:

$$V_f = (R/2C^2)^{3/2} V_0 (T/T_{кол})^{3/2}, \quad (2.3.13)$$

где C – константа в теории колебательного плавления Линдемана [16], численное значение которой $(2,06 + 4,23) \cdot 10^{12}$ найдено для неорганических веществ; $T_{кол}$ – температура колебательного плавления, V_0 – мольный объем вещества. Оценка V_f по (2.3.13) приводит в случае органических веществ к сильно заниженным значениям ($\sim 0,1 \text{ см}^3/\text{моль}$).

Хотя в рассматриваемых моделях V_f образуется без затрат энергии, тем не менее дополнительная энергия активации ΔE для $k_{тв}$ появляется из-за температурной

зависимости V_f . Если положить, что V_f образуется в результате теплового расширения, которое линейно в окрестности T_1 , то

$$\Delta E = R \gamma \Delta V^* V_0(T_1) \alpha T_1^2 / V_f^2(T_1), \quad (2.3.14)$$

где $V_0(T_1)$ и $V_f(T_1)$ – мольный и свободный объемы при T_1 , α – коэффициент теплового расширения. Таким образом, и эта модель сводит причину ТЭР к энергетическим факторам.

Межмолекулярные силы в кристаллической решетке тормозят вращение молекулы или ее частей. Поэтому даже для реакций, идущих без изменения объема ($\Delta V^* = 0$), или реакций с $\Delta V^* < 1$ (например, распад через циклическое переходное состояние, лимитируемый поворотом или сближением отдельных групп), $\Delta V_{\text{ТВ}}^*$ может быть не равен нулю, и решетка будет тормозить реакцию.

Невозможность оценки эффективного объема активации в твердой фазе не позволяет использовать формулы (2.3.10), (2.3.11) и (2.3.12) для практических расчетов. В то же время теория качественно предсказывает снижение ТЭР при увеличении таких параметров кристалла, как V_f , β и α , и при уменьшении температуры плавления и мольного объема вещества. Значение ΔE может снижаться также при использовании реакцией полостей упаковки кристалла, которые не входят в V_f , но предоставляют пространство для образования активированного комплекса при удачном расположении относительно реакционного центра.

Индивидуальные кристаллические соединения, для которых известен ТЭР, отличаются друг от друга сразу по нескольким характеристикам, от которых зависит тормозящий эффект. Поэтому трудно проверить предсказываемую теорией зависимость ТЭР от ΔV^* , $1/\beta V_0$, V_f , $T_{\text{пл}}$ или таких величин, как теплоты сублимации и плавления вещества. Из данных, приведенных в табл. 2.3.1, видно, что имеется лишь тенденция увеличения ТЭР с ростом этих величин.

Возможно, что более определенные данные для проверки теории можно получить при изучении различного рода реакций (распад, изомеризация, конформационные переходы и др.) при разных молекулярных массах или объемах активации в твердых матрицах с фиксированными свойствами.

В случае больших экспериментальных значений $k_r/k_{\text{ТВ}}$ по величине $\Delta E = E_{\text{ТВ}} - E_r$ можно определить, идет ли реакция в объеме или на неравновесных дефектах кристалла. В первом случае $\Delta E > 0$, во втором – $\Delta E = 0$. При $k_r/k_{\text{ТВ}} < 100$ ожидаемая разница ΔE для истинного ТЭР мала, и из сравнения $E_{\text{ТВ}}$ с E_r трудно сделать вывод о локализации реакции. Опыт показывает, что во всех надежно измеренных процессах $E_{\text{ТВ}}$ и E_r в пределах ошибки измерений (2–4 ккал/моль) равны. В рамках рассмотренных моделей из этого факта однозначно следует вывод, что для случаев $k_r/k_{\text{ТВ}} > 100$ реакция на неравновесных дефектах имеет преимущество перед распадом в объеме (иначе ΔE имело бы заметно большее значение). Выходом реакции на поверхность ограничена максимальная величина ТЭР (10^4), наблюдаемая в эксперименте. Низкие значения ТЭР (2–20) сами по себе свидетельствуют о протекании реакции в объеме решетки. Трудно представить, что 5–50% вещества находится на неравновесных дефектах хорошо очищенного кристалла. По крайней мере, у всех пластических кристаллов и веществ с $T_{\text{пл}} < 100^\circ\text{C}$ распад идет как гомогенный процесс с небольшим торможением по сравнению с газовой или жидкой фазами.

Наряду с рассмотренными, в твердой фазе действуют и другие механизмы, которые могут приводить к увеличению скорости химических реакций.

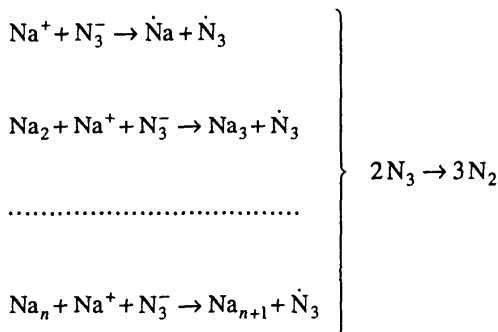
Наличие упорядоченной решетки при определенных структурах может, создавая "заготовки", способствовать "коллективным" взаимодействиям. В качестве примера такого рода взаимодействий можно привести процесс рекомбинации ион-радикалов NH_3^+ , образующихся в матрице NH_4ClO_4 при облучении [17]. Рекомбинация идет по второму порядку и ее скорость существенно выше, а энергия активации ниже, чем для диффузии ионов такого же размера в этой решетке. Процесс происходит за счет передачи свободной валентности путем перескока атомов водорода по цепочке ионов NH_4^+ . Введение примесных ионов K^+ , замещающих некоторые ионы NH_4^+ и таким образом прерывающих цепь превращения, уменьшает константу скорости в 25 раз за счет увеличения энергии активации.

Влияние различного рода дефектов кристаллической решетки на скорость химических реакций в твердой фазе неоднократно служило предметом исследований и обсуждения. Было убедительно показано, что наличие дефектов решетки приводит к существенному увеличению скорости процесса.

Большое внимание было обращено на чрезвычайно важный тип дефектов – дислокации, наличие которых определяет значительную часть механических и физических свойств кристаллов. Энергия образования дислокаций, которая в ионных решетках может достигать 20 ккал/моль, заставляла предполагать, что химические реакции на дислокациях также должны протекать со значительно большими скоростями, чем в идеальной части кристалла.

На примере реакции термического разложения перхлората аммония было экспериментально показано, что реакция преимущественно протекает на дислокациях и начинается в тех местах кристалла, где дислокации присутствовали еще до начала процесса [18, 19]. Более детально эта реакция рассмотрена в главе 13. Аналогичная картина была получена в микроскопическом исследовании распада бихромата аммония. Образование твердых продуктов разложения и в этом случае происходит на дислокациях, проявляя сетку взаимодействующих дислокаций в реагирующем кристалле.

В тех случаях, когда образуется нелетучий продукт, склонность дефектов к агрегации с выигрышем энергии приводит к появлению механизма, который на примере термического распада азиды натрия можно изобразить следующим образом:



Происходит своеобразное присоединение с разрывом связи (с переносом электрона в данном случае), причем каждый последующий акт выгоднее, ибо, так же как при конденсации, в конце концов получается выигрыш в энергии образования металлического натрия. Это увеличение скорости элементарных процессов происходит до тех

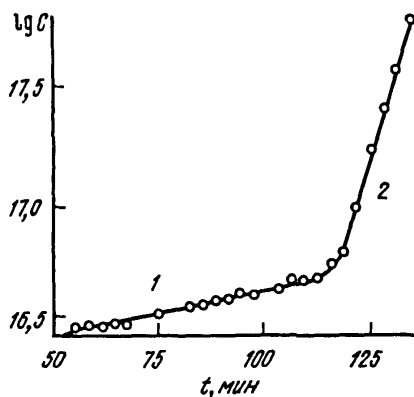


Рис. 2.3.6. Зависимость концентрации атомов натрия от времени при термическом разложении азидов натрия (550°K)

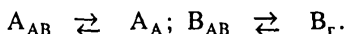
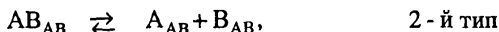
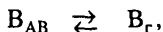
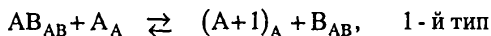
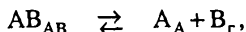
$$1 - E_{\text{акт}1} = 50; 2 - E_{\text{акт}2} = 28 \text{ ккал/моль}$$

пор, пока частички металлического натрия не вырастут до заметных размеров, при которых вклад поверхностной энергии в энергию образования частицы не станет пренебрежимо малым. После этого скорость реакции на единицу поверхности раздела фаз становится постоянной.

На рис. 2.3.6 показано изменение концентрации натрия, образующегося при распаде азидов, определенное методом ЭПР на малой глубине превращения (10⁻³%). Характерно,

что столь сильное самоускорение при таких малых степенях превращения происходит за счет резкого уменьшения энергии активации от 50 ккал/моль (для зарождения процесса) до 30 ккал/моль (для стадии развития реакции) на этапе выделения металлического натрия и появления границы раздела фаз.

Механизм развития реакции на больших глубинах превращения, когда выделение продукта реакции в самостоятельную фазу уже стало фактом, в значительной мере этим фактом и определяется. Простейший идеализированный случай легко проанализировать на примере обратимой реакции первого порядка:



Индексы А, АВ, "г" соответствуют компонентам А, В, АВ в соответствующей фазе.

Реакция 1-го типа – присоединение с одновременным разрывом связи АВ. Реакция 2-го типа – предварительное разложение вещества АВ в исходной матрице с последующим выделением твердого А в самостоятельную фазу. Естественно, что реакция по 1-му типу протекает легче, с меньшей энергией активации и процесс локализован на границе раздела фаз исходное вещество – продукты реакции.

Скорость перемещения границы раздела фаз может быть описана в этом случае несколько модифицированным уравнением Поляни–Вигнера

$$a = d \left[k'_0 \exp(-E'/RT) - k''_0 \exp(-E''/RT) C_r \right] = dk'_0 \exp(-E'/RT) (1 - kP),$$

$$\text{где } C_r = aP, \quad a = C_{0r} \exp(\lambda/RT),$$

$$\frac{k''_0 C_{0r}}{k'_0} \exp\left(-\frac{E'' - E' + \lambda}{RT}\right) = K - \text{константа равновесия.}$$

По этому типу идет, по всей вероятности, большое число реакций, в результате

которых образуется твердый продукт. Пример такого рода – распад азида натрия – уже приводился.

Однако существует и возможность объемного протекания реакции (2-й тип) [20, 21].

Скорость перемещения границы раздела фаз в этом случае будет определяться скоростями прямой и обратной реакций, скоростью диффузии к поверхности раздела продукта распада и условиями на границе (равновесной растворимостью продукта в исходной матрице):

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} + u \frac{dC}{dx} + k_1 - k_2 C_r C = 0;$$

$$x = 0, C = C_0, D \frac{dC}{dx} \Big|_{x=0} = u(C_r - C);$$

$$x = \infty, C = C_\infty = k_1 / k_2 C_r, C_r = aP,$$

где D – коэффициент диффузии; C – концентрация вещества А; x – расстояние от границы раздела фаз исходное вещество (АВ) – продукт реакции (А); u – скорость перемещения границы раздела фаз; k_1 – константа скорости прямой реакции распада; k_2 – константа скорости обратной реакции; C_r – концентрация растворенного вещества В; C_r – концентрация вещества А в фазе А.

Решение уравнения дает величину скорости и распределение концентраций, а также характеристическую ширину зоны химической реакции:

$$u = \frac{C_\infty - C_0}{C_r - C_0} \sqrt{\frac{k_1 D}{C_\infty} \left(1 - \frac{C_\infty - C_0}{C_r - C_0} \right)^{-1}};$$

$$\text{при } C \ll C_r \quad u = \frac{C_\infty - C_0}{C_r} \sqrt{\frac{k_1 D}{C_\infty}} = \frac{k_1}{C_r} \sqrt{\frac{D}{k_2 a P} (1 - AP)},$$

$$C = C_\infty - (C_\infty - C_0) \exp(-x/L),$$

$$\text{где } A = k_2 C_0 a / k_1, \quad L = \sqrt{D C_\infty / k_1};$$

$$\text{при } C_\infty \gg C_0 \quad u \sim \exp\left(-\frac{E_1 + 0,5 E_D}{RT}\right).$$

Таким образом, реакция протекает в более или менее узкой зоне вблизи границы раздела фаз. Суммарный процесс может развиваться необратимо до конца за счет выделения продукта в самостоятельную фазу, а обратимость может наблюдаться только по промежуточному продукту. Объемная, в перемещающейся зоне, реакция в соответствии с проведенным анализом должна, в отличие от поверхностной, давать существенное завышение предэкспоненты в наблюдаемых закономерностях и более высокие энергии активации. Это связано с тем, что суммарная скорость в зонном механизме, несмотря на меньшие значения констант скорости и большие энергии активации, захватывает большее количество вещества.

Экспериментальные данные по кинетике реакций разложения в ряде случаев можно объяснить только на основании изложенных представлений. Так, например, в

полном соответствии с теорией при дегидратации кристаллогидратов наблюдаются аномально высокие значения предэкспоненциального множителя.

По данным работы [22], для дегидратации $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $k_0 = 10^{34}$ при $E = 38 \div 40$ ккал/моль, а дегидратация $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ протекает со следующими параметрами: $k_0 = 1,2 \cdot 10^{25}$; $E = 31,2$ ккал/моль [23]; $k_0 = (3 \div 5) \cdot 10^{28}$; $E = 30$ ккал/моль [24]. Аналогичные закономерности наблюдаются и при распаде твердых растворов [25].

Критерий перехода от поверхностного механизма к зонному может быть легко получен. В простейшем случае:

$$1) u' = dk'_0 \exp(-E' / RT);$$

$$2) u_1 = [1 - (C_0 / C_\infty)] k_{01} \exp(-E_1 / RT) L;$$

$$L = \sqrt{\frac{DC_\infty}{k_1}} = \sqrt{\frac{D}{k_2 a P}} = \sqrt{\frac{D_C}{k_{02} C_{0r}} \cdot \frac{1}{P}} \exp\left(-\frac{E_D - E_2 - \lambda}{2RT}\right);$$

$$\frac{u_1}{u'} = \left(1 - \frac{C_0}{C_\infty}\right) \frac{1}{d} \exp\left(-\frac{E_1 - E'}{RT}\right) L > 1;$$

$$\text{при } \frac{C_0}{C_\infty} \ll 1 \quad \frac{u_1}{u'} = \frac{1}{d} \exp\left(-\frac{E_1 - E'}{RT}\right) L_0 \exp\left(-\frac{E_D - E_2 - \lambda}{RT}\right).$$

Как правило, $E_1 > E'$, $E_D > E_2 + \lambda$.

Обычно соотношение энергий активации прямых и обратных реакций и диффузии таково, что с повышением температуры и ширина зоны, и скорость зонной реакции растут быстрее, чем поверхностной. Следовательно, можно ожидать, что в области высоких температур зонный механизм будет встречаться гораздо чаще. Развитие реакций в твердой фазе через перемещение более или менее узкой реакционной зоны – явление, по-видимому, достаточно распространенное и может реализовываться в самых неожиданных ситуациях.

Выделение продукта реакции в самостоятельную фазу приводит к еще одному чрезвычайно важному обстоятельству – возникновению напряженно-деформированного состояния. В большинстве случаев исследовалось воздействие напряжений, созданных искусственно. Однако такие напряжения практически всегда возникают сами при протекании реакции в твердой фазе за счет разницы в плотности исходных веществ и продуктов реакции.

Своеобразный механизм зонного развития реакции под воздействием напряжений, возникающих за счет выделения продуктов, был обнаружен и исследован совместно с Раевским [18, 19, 26, 27] в большом цикле работ по разложению перхлората аммония. Как уже упоминалось, реакция протекает преимущественно на дислокациях. Выделяющиеся продукты вызывают напряжения и деформации вокруг растущего центра, что, в свою очередь, вызывает движение дислокаций по плоскостям скольжения и вследствие их взаимодействия друг с другом и другими дефектами приводит к размножению дислокаций, что ведет к увеличению скорости реакции. Наблюдается своеобразная цепная реакция.

Приближенное описание такого процесса может быть проведено при рассмотрении одновременно протекающих реакций размножения дислокаций и собственно химического превращения.

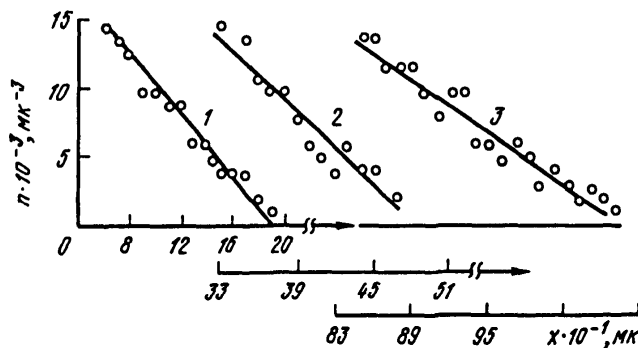


Рис. 2.3.7. Изменение плотности зародышей (n) в зоне развития реакции разложения перхлората аммония. По горизонтальной оси отложено движение зоны реакции (рост центра распада) вдоль направления (010). 1 – 196; 2 – 212; 3 – 225°C

В стационарном случае (плоский фронт):

$$-u \left(dn / dx \right) = k_1 \exp \left(-\sigma_{\text{пр}} / \sigma \right) (n + n_0) - k_2 n;$$

$$-u \left(d\eta / dx \right) = k_2 n;$$

$$\text{при } x = \infty \quad n = 0, \quad \eta = 0;$$

$$\text{при } x = 0 \quad \eta = \eta^*.$$

Поскольку $n / \eta^* \ll 1$, при $\sigma_{\text{пр}} / \sigma = ax$

$$\text{для } k_1 / k_2 \quad u = (k_1 / a) \left(n_0 / \eta^* \right) \left[1 + (k_1 / 2k_2) + (k_1^2 / 3k_2) \right],$$

$$\text{для } k_1 > k_2 \quad u = (k_1 / a) \left[1 / \ln (k_1 \eta^* / k_2 n_0) \right],$$

где u – скорость распространения фронта реакции, n – концентрация дислокаций, k_1 – константа скорости размножения дислокаций, σ – напряжение в кристалле, $\sigma_{\text{пр}}$ – предельное значение напряжений, при котором происходит размножение дислокаций, k_2 – константа скорости химической реакции на дислокациях, n_0 – концентрация дислокаций на бесконечности (принята постоянной для упрощения задачи, на самом деле необходимо рассматривать движение дислокаций из зоны реакции).

Характерно, что скорость реакции в значительной мере определяется параметрами, ответственными за скорость размножения дислокаций, а величина истинной константы скорости слабо влияет на скорость химического превращения. То же самое можно сказать о температурной зависимости скорости процесса, которая в крайних случаях подчиняется закону Аррениуса, но с параметрами, в которых преобладают величины, определяющие температурную зависимость скорости размножения дислокаций.

Характерно, что предэкспоненциальный множитель в выражении для зависимости скорости распространения фронта реакции от температуры получается значительно меньше нормального в полном соответствии с экспериментом, в котором наблюдалась величина $k_0 = 10^8 \text{ с}^{-1}$ (глава 13).

Концентрация дислокаций и глубина превращения экспоненциально зависят от расстояния до фронта:

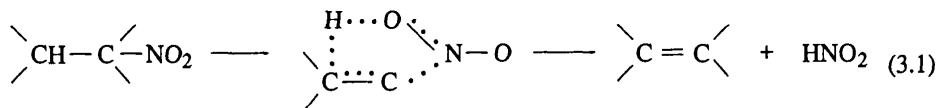
$$\text{При } k_1 < k_2 \quad n_{(x)} = (k_1/k_2)n_0 e^{-\alpha x}; \quad \eta_{(x)} = \eta^* e^{-\alpha x}; \quad \chi_p = \sigma/\sigma_{\text{пр.}}$$

Отсюда следует, что ширина зоны химической реакции растет с температурой, но гораздо слабее, чем скорость распространения фронта реакции (рис. 2.3.7). В экспериментах показано, что скорость разложения перхлората аммония определяется энергией активации 30 ккал/моль, а ширина зоны химической реакции в согласии с теорией возрастает с энергией активации 10 ккал/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Taylor H., Vesselovsky V. // J. Phys. Chem. 1935. Vol. 39. P. 1095–1101.
2. Cottrell T., Reid T., Graham T. // Trans. Faraday Soc. 1951. Vol. 47. P. 584.
3. Hillenbrandt J., Kilpatrick M.L. // J. Chem. Phys. 1951. Vol. 19. P. 381.
4. Frejaciens C. // C.r. Acad. sci. 1950. Vol. 231. P. 1061–1062.
5. Назин Г.М., Манелис Г.Б., Дубовицкий Ф.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 2628.
6. Дубовицкий Ф.И., Манелис Г.Б., Мержанов А.Г. // Докл. АН СССР. 1958. Т. 121. С. 668–670.
7. Robertson A. J.B. // Trans. Faraday. 1948. Vol. 44. P. 81–90.
8. Манелис Г.Б., Дубовицкий Ф.И. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 126. С. 813–816.
9. Максимов Ю.Я. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. С. 1193–1198.
10. Андреев К.К., Кайдымов Б.Н. // Там же. 1961. Т. 25. С. 2776–2787.
11. Буров Ю.М., Назин Г.М. // VII Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму реакций в твердом теле. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1978. С. 43.
12. Убеллоде А.Р. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. 419 с.
13. Буров Ю.М., Манелис Г.Б., Назин Г.М. // Хим. физика. 1985. Т. 4. С. 956–962.
14. Китайгородский А.И. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. С. 391–419.
15. Lennard-Jones J.E. // Proc. Phys. Soc. 1940. Vol. 52. P. 729–744.
16. Lindeman F.A. // Phys. Ztschr. 1910. Bd. 11. S. 609–611.
17. Дубовицкий Ф.И., Бубен Н.Я., Манелис Г.Б. // Радиоспектроскопия твердого тела: Матер. совещ. (Красноярск, 1964) / Под ред. С.А. Альтшулера. М.: Атомиздат, 1967. 450 с.
18. Раевский А.В., Манелис Г.Б. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 151. С. 886–889.
19. Раевский А.В., Манелис Г.Б., Болдырев В.В., Вотинова Л.В. // Там же. 1965. Т. 160. С. 1136–1137.
20. Манелис Г.Б., Струнин В.А. // Там же. 1969. Т. 187. С. 362–363.
21. Манелис Г.Б., Струнин В.А. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. С. 1987–1990.
22. Topley V., Hume J. // Proc. Roy. Soc. 1928. Vol. 120. P. 211–221.
23. Cooper J.A., Garner W.E. // Ibid. 1940. Vol. 174. P. 487–503.
24. Anous M.M.T., Bradley R.S., Colvin J. // J. Chem. Soc. 1951. P. 3348–3354.
25. Любов Б.Я. Кинетическая теория фазовых превращений. М.: Metallurgy, 1969. 263 с.
26. Манелис Г.Б., Рубцов Ю.И., Раевский А.В. // Физика горения и взрыва. 1970. Т. 6. С. 3–11.
27. Раевский А.В., Манелис Г.Б. // Материалы III Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. М.: Наука, 1972. С. 748–751.

При разложении алифатических нитросоединений в газовой фазе встречаются в основном два механизма: молекулярный, заключающийся в элиминировании HNO_2 через 5-членное переходное состояние



и радикальный, т.е. разрыв связи $\text{C}-\text{N}$ с образованием свободных радикалов [1]



По первому механизму при умеренных температурах (до 300°C) разлагаются мононитроалканы, имеющие атом H в α -положении, α -галогеннитросоединения типа $\text{RCH}_2\text{CHXNO}_2$ ($\text{X} = \text{Hal}$) и многие α -нитроолефины. У *гем*-динитроалканов, 1,1,1-тринитроалканов, α, α -дигалогенпроизводных RCX_2NO_2 из-за пониженной прочности связи $\text{C}-\text{N}$ распад идет по второму механизму. При достаточно высоких температурах реакция (3.2) становится преобладающей во всех случаях, поскольку ее константа скорости имеет более высокий предэкспонент, чем у реакции (3.1).

В конденсированном состоянии разложение алифатических нитросоединений имеет ряд особенностей, связанных с проявлением полярных и ионных процессов.

3.1. Разложение в газовой фазе по молекулярному механизму

Мононитроалканы. Гомогенные стадии распада

Газофазный распад мононитроалканов осложняется гетерогенной реакцией на поверхности [2, 3]. Зависимость скорости от S/V сосуда является значительной в случае первичных [2] и практически отсутствует [3] у третичных нитроалканов. Соответственно заметный разброс литературных данных, обусловленный неучетом гетерогенных реакций, наблюдается только в случае первичных нитроалканов [1]. Устранение гетерогенной реакции достигается расчетом по зависимости наблюдаемой константы скорости (k_n) от S/V .

Характеристики гомогенных газовых реакций приведены в табл. 3.1.1.

При разложении нитроалканов образуются соответствующие олефины [4, 6, 7]. В ходе реакции они окисляются, но эти процессы идут неглубоко [3], и во всех случаях конечное газовыделение близко к $2,5 p_0$, т.е. такое же, как для ожидаемого начального процесса

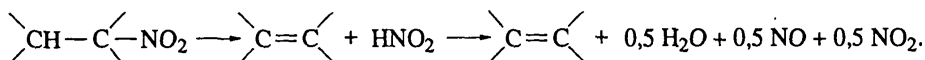


Таблица 3.1.1

Характеристики молекулярного распада нитроалканов [4]

Соединение	$T, ^\circ\text{C}$	E , ккал/ моль	$\lg A$ (c^{-1})	$w_{\text{отн}}$ (570 K)	$D(\text{C-N})$, ккал/ моль*	Q , ккал/ моль*	ϵ_0 , ккал/ моль
Нитроэтан	320—380	45,0	12,24	1,0	57,0	18,4	26,6
1-Нитропропан	320—380	44,9	12,15	1,1	55,9	16,4	28,5
1-Нитробутан	320—380	43,4	11,79	1,5	54,4	—	—
1-Нитропентан	320—380	43,4	11,82	1,7	—	—	—
1-Нитрогексан	320—380	43,3	11,81	1,8	—	—	—
2-Метилнитропропан	320—380	43,6	11,65	0,9	—	—	—
3-Метилнитробутан	320—380	43,9	11,99	1,6	—	—	—
2-Нитропропан	280—340	43,5	12,72	11,7	58,4	19,5	24
2-Нитробутан	280—340	43,3	12,70	13,5	57,9	—	—
2-Нитрогексан	280—340	43,7	12,93	15,7	—	—	—
2-Нитро-3-метилбутан	280—320	42,8	12,68	—	—	—	—
2-Нитро-3,3-диметилбутан	280—320	42,3	12,74	36,2	—	—	—
2-Нитро-2-метилпропан	250—320	42,8	13,63	170,0	55,1	22,2	20,6
2-Нитро-2-метилбутан	250—300	41,3	13,30	312,3	—	—	—
2-Нитро-3-метилпропан	250—280	40,7	13,33	363,0	—	—	—
2-Нитро-2,3-диметилбутан	230—280	4—0,7	13,43	721,0	—	—	—

*Термодинамические данные для вычисления D и Q взяты из работы [5].

Таблица 3.1.2

Относительный выход (γ) алкена-1 при разложении нитросоединений [4]

Соединение	$T, ^\circ\text{C}$	$\gamma, \%$		Соединение	$T, ^\circ\text{C}$	$\gamma, \%$	
		экспе- ри- мент	рас- чет			экспе- ри- мент	рас- чет
2-Нитробутан	250	55	60	2-Нитро-2-метилбутан	190	77	75
	330	56	60		250	77	75
2-Нитрогексан	300	58	60	3-Нитро-3-метилпентан	250	43	42,8
2-Нитро-3-метилбутан	300	78	75	2-Нитро-2,3-диметилбутан	250	95	85,7

При распаде *втор-* и *трет-*- RNO_2 выход алкенов-1 и -2 близок к статистическому и практически не зависит от температуры (табл. 3.1.2). Только в случае 2-нитро-2,3-диметилбутана наблюдается стерическое препятствие образованию алкена-2.

Предэкспоненциальный фактор

Рост скорости при переходе от *н-*- RNO_2 к *трет-*- RNO_2 в значительной степени обусловлен увеличением предэкспоненциального множителя A . Если учесть изменение статистического фактора реакции σ , который равен удвоенному числу атомов водорода в β -положениях, то в пределах рядов *н-*- RNO_2 , *втор-*- RNO_2 , *трет-*- RNO_2 величины $\lg(A/\sigma)$ сохраняют примерно постоянное значение, равное в среднем 11,34, 11,80 и 12,35 соответственно. Эта разница объясняется ступенчатым ростом барьера внутрен-

него вращения $V_{\text{вн}}$ вокруг связи C—N при α -алкилировании (от $V_{\text{вн}} < 1$ ккал/моль для $n\text{-RNO}_2$ до $V_{\text{вн}} > 10$ ккал/моль для трет-RNO_2). Некоторое влияние на изменение A оказывает и увеличение барьера внутреннего вращения вокруг связи C—C. Потеря этого частично заторможенного вращения обуславливает пониженное (по сравнению с "нормальным" $A = 10^{13,5} \text{ с}^{-1}$) значение A/σ в трет-RNO_2 . Детали расчета A в реакциях элиминирования из первичных нитроалканов приведены в работе [8].

Полярный характер реакции элиминирования HNO_2

Реакция (3.1) является эндотермической, и ее энергия активации

$$E = Q + \epsilon_0,$$

где Q — тепловой эффект реакции, а ϵ_0 — энергия активации обратного процесса присоединения HNO_2 к олефину.

Из табл. 3.1.1 видно, что Q и ϵ_0 меняются под влиянием алкильных заместителей в противоположных направлениях, так что сама E сохраняется почти постоянной.

α -Метилирование сравнительно слабо влияет на скорость реакции (3.1) [9], и по этому признаку элиминирование HNO_2 можно отнести в терминах Маккола [10] к слабо квазигетеролитическим процессам. Однако по другому признаку этих реакций, согласно которому скорость элиминирования прямо зависит от степени разделения зарядов в переходном состоянии, реакция (3.1) может быть отнесена к сильнополярным, так как по скорости превосходит любые другие реакции этого типа. Несомненно, что высокая электроотрицательность NO_2 -группы и большой дипольный момент молекулы нитроалкана ($\approx 3,5 \text{ D}$), который почти в 2 раза больше, чем у галогеналканов ($\approx 2,0 \text{ D}$), облегчают образование сильнополярного переходного состояния. Низкая поляризуемость связи C—N и одновременно большая электроотрицательность NO_2 -группы приводят к тому, что уже в нитроэтаноле эта связь почти максимально поляризована и при дальнейшем изменении строения алкильного остатка состояние этой связи и заряд на нитрогруппе практически не меняются, а следовательно, должна мало меняться и скорость распада. Степень изменения поляризации связи C—N при α -метилировании можно оценить по относительному увеличению дипольного момента $\Delta\mu$

Таблица 3.1.3

Абсолютное изменение $\Delta\epsilon_0$ в реакциях присоединения HX к олефинам [9]

Олефин	Ориентация	$\Delta\epsilon_0$, ккал/моль						
		теория	эксперимент для HX					
			HCl	HBr	HI	H_2O	CH_3OH	HNO_2
C_2H_4	—	0	0	0	0	0	0	0
C_3H_6	M	-4,2	-6,0	-4,1	-4,7	-6,2	—	-4,2
	AM	+0,4	-0,6	-0,2	—	-0,2	—	+0,3
$\text{изо-C}_4\text{H}_8$	M	-5,9	-8,4	-7,5	—	—	—	-5,7
	AM	-0,5	-0,8	-0,8	—	—	—	-0,9
	M	-12,0	-14,8	-11,1	-10,2	-10,3	-10,5	-10,0

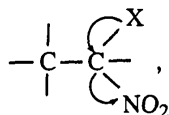
Примечание. M — присоединение по правилу Марковникова, AM — присоединение против правила Марковникова.

при переходе от CH_3X к *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{X}$. Например, при $\text{X} = \text{Cl}$ $\Delta\mu = 20\%$, а при $\text{X} = \text{NO}_2$ — только 5%. Аналогичным образом малое $\Delta\mu$ в ряду спиртов, аминов, сложных эфиров и изоцианатов [9] и соответственно у этих соединений слабо меняется скорость при α -метилировании.

По степени изменения ϵ_0 ($\Delta\epsilon_0$) в реакции присоединения к олефинам различного строения HNO_2 не отличается от других HX (табл. 3.1.3), и этот процесс количественно соответствует теоретическим расчетам четырехцентровых реакций по модели полярного переходного состояния, образованного из двух тесно сближенных полуионных пар [11]. Используя ϵ_0 для нитроэтана, $\Delta\epsilon_0$ для олефинов [12] и аддитивные схемы расчета энтальпий образования нитросоединений [5], можно оценить Q и E реакций элиминирования из многих нитроалканов. Взаимной компенсацией Q и ϵ_0 (см. табл. 3.1.1) объясняется отсутствие преимущественного направления элиминирования из *втор*-нитроалканов.

α -Галогеннитроалканы

α -Галогенирование нитроалканов приводит к снижению E и росту скорости (табл. 3.1.1 и 3.1.4). Однако это снижение невелико (1—4 ккал/моль) и только в случае $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHClNO}_2$ достигает 5 ккал/моль. В целом же энергия активации молекулярного распада α -галогеннитроалканов лежит, как и у нитроалканов, в пределах 40—45 ккал/моль. По своему влиянию на скорость галогены располагаются в ряд: $\text{Cl} > \text{Br} > \text{F}$. Такой порядок влияния галогенов можно объяснить в рамках представлений о полярном характере переходного состояния. Индукционное влияние атомов галогенов, которое приводит к уменьшению электронной плотности на группе NO_2 , должно увеличивать скорость разложения в ряду: $\text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$. Наоборот, способность галогенов проявлять положительный мезомерный эффект, который может выразиться в стабилизации переходного состояния или в подаче электронов к NO_2 -группе в основном состоянии



приводит к уменьшению скорости распада в этом ряду. Наложение этих двух эф-

Таблица 3.1.4

Характеристики реакций элиминирования HNO_2 из галогеннитроалканов [13]

Соединение	$T, ^\circ\text{C}$	E , ккал/моль	$\lg A$ (c^{-1})	$w_{\text{отн}}^*$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	300—340	44,0	12,62	5,4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHClNO}_2$	250—300	39,6	12,55	174,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHBrNO}_2$	280—320	41,5	12,48	31,6
$(\text{CH}_3)_2\text{CClNO}_2$	240—300	42,2	13,62	24,5
$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CClNO}_2$	250—280	41,0	13,37	36,3
$(\text{CH}_3)_2\text{CBrNO}_2$	250—290	42,2	13,40	14,8
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCCl}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$	230—270	40,0	13,20	40,0
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCBr}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$	230—270	39,6	13,19	40,0

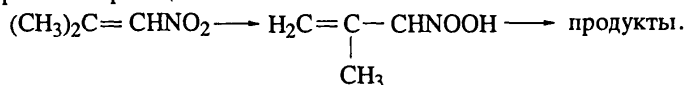
* $w_{\text{отн}}$ — отношение скорости распада галогеннитроалкана к скорости распада аналогичного незамещенного нитроалкана при температуре, соответствующей $k = 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ для нитроалкана.

фектов и ведет к наблюдаемому порядку влияния галогенов. Такой же порядок наблюдается при распаде α -полигалогеналканов [10] и α -галогеннитросоединений по радикальному механизму [14].

α -Нитроолефины

α -Нитроолефины по скорости и кинетическим параметрам реакций разложения близки к своим насыщенным аналогам (табл. 3.1.5). β -Алкилирование влияет на скорость и энергию активации сильнее, чем α -алкилирование. Величина $\lg(A/\sigma)$ для разложения нитроалкенов (11,88) фактически равна таковой для распада втор-нитроалканов (11,80). При образовании циклического переходного состояния в случае нитроалкенов теряется внутреннее вращение относительно связи C—N, а в случае нитроалканов — относительно связей C—N и C—C. Отсюда следует, что потенциальный барьер внутреннего вращения нитрогруппы в нитроалкенах выше, чем у втор-нитроалканов.

Распад непредельных нитросоединений может протекать и по другим механизмам, но тоже молекулярного типа. На примере 2-метил-3-нитропропена-2 показано [15], что при вынужденном *цис*-расположении групп NO₂ и CH₃ происходит легкий распад через изомеризацию



Для этого соединения

$$k = 10^{11,8} \exp(-36200/RT) \text{ с}^{-1}.$$

В работе [16] измерен состав продуктов разложения PhCH=C(CH₃)—NO₂ при 600 °С и давлении 10⁻³ Торр. Главными продуктами являются PhCHO и CH₃CN, откуда можно заключить, что реакция идет по механизму внутримолекулярного окисления

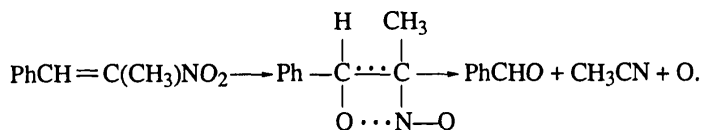


Таблица 3.1.5

Характеристики молекулярного распада нитроалкенов [13]

Соединение	<i>T</i> , °С	<i>E</i> , кДж/моль	$\lg A$ (с ⁻¹)	<i>w</i> ₁ ^{*1}	<i>w</i> ₂ ^{*2}
CH ₂ =CHNO ₂	340—400	191,9	12,10	1,0	1,3
CH ₃ CH=CHNO ₂	307—360	176,8	11,82	9,2	8,1
C ₂ H ₅ CH=CHNO ₂	290—340	176,0	11,92	13,8	8,3
C ₆ H ₅ CH=CHNO ₂	290—350	176,0	12,04	18,2	—
C ₂ H ₅ C(NO ₂)=CH ₂	323—380	187,3	12,16	2,6	0,25

*1 *w*₁ — относительная скорость при 350 °С.

*2 *w*₂ — отношение скоростей распада нитроалкена и его насыщенного аналога при температуре, соответствующей значению $r = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$

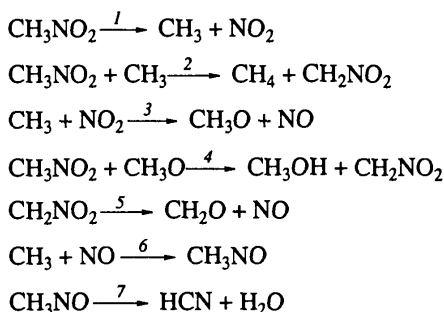
Однако для подтверждения такого механизма необходимо дальнейшее исследование этой реакции, прежде всего определение ее кинетических параметров, влияния P_0 на состав продуктов и скорость, изучение аналогов нитростирола.

3.2. Разложение в газовой фазе по радикальному механизму

Химический механизм

Реакции распада, первой стадией которых является диссоциация связи C—N, осложняются цепными процессами только в случае моонитросоединений, таких, как нитрометан [17—20] и хлорпикрин [21]. Для нитрометана существенное значение имеет также гетерогенный распад на поверхности [17]. Минимальная схема, описывающая разложение нитрометана при всех температурах вплоть до воспламенения [22—24], включает 26 реакций, семь из которых, показанные на схеме 3.2.1, имеют кинетическое значение и объясняют образование главных промежуточных (CH_2O , NO , NO_2) и конечных (CH_4 , CH_3OH , HCN , H_2O) продуктов при умеренных температурах.

С х е м а 3.2.1



Полинитросоединения, начиная с *гем*-динитроалканов, разлагаются мономолекулярно. Поверхность, давление, примеси, как правило, не оказывают влияния на скорость. Оксид и диоксид азота, образующиеся при распаде, ингибируют все свободно-

Таблица 3.2.1

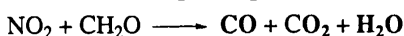
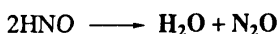
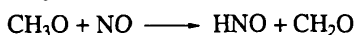
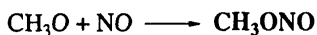
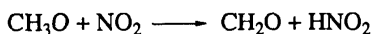
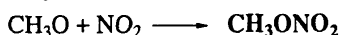
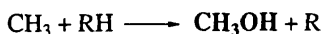
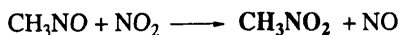
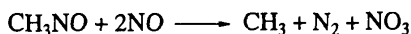
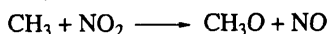
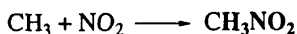
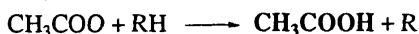
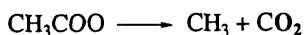
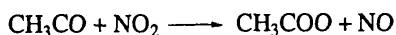
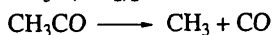
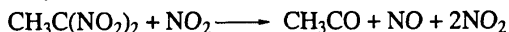
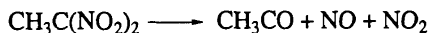
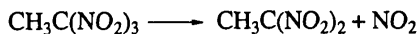
Зависимость выхода продуктов разложения 1,1,1-тринитроэтана (мол. доли) от степени превращения при 170 °С [26]

Продукт	Степень превращения, %						
	2	10	20	37	48	86	100 (в избытке NO_2)
CH_3NO_2	0,09	0,10	0,13	0,15	0,09	0,16	0,11
CH_3CN	0,01	0,02	0,02	0,03	0,05	0,02	нет
CH_3OH	0,02	0,04	0,02	0,05	0,04	0,04	0,01
CH_3ONO_2	0,34	0,24	0,22	0,13	0,12	0,12	0,47
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	нет	0,001	0,004	0,008	0,005	0,005	нет
CH_3COOH	—	0,10	0,13	0,34	0,42	0,52	—
CH_3NO	0,20	0,04	0,02	нет	нет	нет	нет
CH_3ONO	—	следы	следы	—	—	—	0,01

радикальные процессы. Реакция на поверхности характерна только для веществ типа ди- и тринитрометана, имеющих атом Н α -положении [25]. Типичные вторичные реакции превращения полинитросоединений приведены на схеме 3.2.2. В основу построения схемы положен состав продуктов разложения 1,1,1-тринитроэтана [26] (табл. 3.2.2).

Все стадии этой схемы, кроме четверной реакции, соответствуют общепринятым представлениям о реакциях свободных радикалов в среде NO_2 и NO . Четвертая реакция является новой; она наблюдается только у соединений, имеющих, по крайней мере, две нитрогруппы у одного атома углерода. Выход нитрилов растет при добавлении NO . Из $\text{RCCl}(\text{NO}_2)$ образуется RCN , а не ClCN (см. [14]). При добавлении I_2 к $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ и $\text{ClC}(\text{NO}_2)_3$ в первом случае образуется ICN , во втором — только ClCN [27], что соответствует сущности четвертой реакции схемы 3.2.2.

С х е м а 3.2.2



Полужирным шрифтом выделены конечные продукты реакции.

В случае соединений типа гексанитроэтана с вицинальным расположением нитрогрупп продуктами распада являются олефины. Так, в работе [28] показано, что при импульсном вакуумном пиролизе гексанитроэтана с высоким выходом образуется тетранитроэтилен. Поскольку кинетические параметры разложения этого соединения соответствуют отрыву NO_2 , а не элиминированию N_2O_4 , следует признать, что

олефин образуется в результате вторичной реакции выброса NO_2 из радикала $(\text{NO}_2)_3\text{CC}(\text{NO}_2)$. Аналогичным образом можно объяснить отщепление двух молекул NO_2 при разложении 1,2-дифтортетранитроэтана в газовой фазе при низких давлениях [29].

В работе [30] прослежены реакции превращения 1-адамантильного радикала, образующегося при радикальном распаде 1-нитроадамантана (600°C).

Энергия активации распада и прочность связей C—N в полинитросоединениях

Данные по радикальному распаду нитросоединений приведены в табл. 3.2.2. Энергия активации распада определяется прочностью связи C—N, $D(\text{C—N}) = E - RT_{\text{cp}}$, и изменяется в широких пределах. Несомненно, что $D(\text{C—N})$ испытывает влияние индукционного, стерического и резонансного эффектов заместителей. Последний стабилизирует переходное состояние с плоским радикалом, остающимся после отрыва нитрогруппы. Мезомерным эффектом объясняется резкое снижение $D(\text{C—N})$ при переходе от CH_3NO_2 к PhCH_2NO_2 . Возможно, что с этим же эффектом связано и очень сильное влияние на $D(\text{C—N})$ атома серы из α -положения (соединения 43—50 в табл. 3.2.2). Стерический эффект объемистых α -заместителей заметен по уменьшению энергии активации в ряду: $\text{H} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ в производных метана (соединения 1, 6—10, 14—16, 24—26 в табл. 3.2.2).

В работе [8] влияние всех α -заместителей на $D(\text{C—N})$ приписано только стерическому эффекту, что представляется маловероятным. Известно, что в полинитросоединениях происходит взаимная поляризация нитрогрупп. Кроме того, заместители Cl, Br и NO_2 одинаково влияют на прочность связей C—H и C—F, не испытывающих стерических затруднений [43]. В работе [44] показано, что на скорость реакции влияют прежде всего электронные заряды на реакционном центре. В однотипной серии соединений без α -стерических эффектов (соединения 1, 2, 17, 22, 31, 32 в табл. 3.2.2) в чистом виде проявляется индукционное влияние, которое имеет вид

$$D(\text{C—N}) = 220 - 15,2\sigma^* \quad (3.2.1)$$

Значение σ^* для нитрозаместителей могут быть рассчитаны по данным [45, 46]. Так, для $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{C}(\text{NO}_2)_2$, $\text{C}(\text{NO}_2)_3$ и $\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2$ σ^* соответственно равны 4,65; 4,54 и 2,93.

Отметим также, что в работе [47] предложена методика оценки величины энергии активации реакции радикального распада C-нитросоединений, основанная на эмпирической корреляции

$$E = 46,73 + 2,52(\Delta H_{\text{CN}} - 70) + 0,22(\Delta H_{\text{CN}} - 70)^2,$$

где ΔH_{CN} — упрощенная энергетическая характеристика связи C—N [48], которая рассчитывается методом MINDO/3 с небольшой затратой машинного времени.

Кроме рассмотренных стандартных эффектов из анализа влияния строения на $D(\text{C—N})$ следуют еще две закономерности. Первая заключается в том, что атом F в α -положении действует на связь не как электроотрицательный заместитель, а как совершенно нейтральный атом H или алкильная группа. Если при замене NO_2 -группы на Cl, Br или I $D(\text{C—N})$ снижается последовательно на 0,5—1,0 ккал/моль, то замена NO_2 на F приводит к повышению $D(\text{C—N})$ на 5 ккал/моль. С этим фактом связана

Таблица 3.2.2

Кинетические характеристики радикального разложения алифатических нитросоединений

№ п/п	Соединение	T, °C	E, ккал/моль	lg(A/σ) (с ⁻¹)* ¹	ΔS [‡] , э.е.* ²	Литература
1	CH ₃ NO ₂	360—390 620—1200	55,1 58,5	14,34 16,21	4,2 12,72	[17] [20]
2	C ₂ H ₅ NO ₂	490—555	55,6	15,90	15,9	[31]
3	n-C ₃ H ₇ NO ₂	600—900	58,5	15,36	8,8	[32]
4	изо-C ₃ H ₇ NO ₂	600—900	54,0	15,38	8,9	[32]
5	PhCH ₂ NO ₂	380—430	42,1	13,75	1,4	См.* ³
6	Cl ₃ CNO ₂	140—170	37,4	15,35	8,8	[21]
7	Cl ₂ C(NO ₂) ₂	110—150	34,3	14,96	7,0	[33]
8	ClC(NO ₂) ₃	120—165	36,4	15,27	8,4	[33]
9	BrC(NO ₂) ₃	110—160	36,2	15,58	10,0	[33]
10	IC(NO ₂) ₃	113—150	34,4	14,77	6,1	[33]
11	FC(NO ₂) ₃	178—236 —	41,9 (42,5)	14,92 (15,20)	6,8 (8,8)	[34] —
12	HFC(NO ₂) ₂	244—264 —	48,5 (47,5)	16,38 (15,98)	13,5 (11,4)	[25] —
13	F ₂ C(NO ₂) ₂	235—270	47,4	15,88	9,8	[34—35]
14	FCIC(NO ₂) ₂	170—214	41,5	15,44	9,0	[34—35]
15	FBrC(NO ₂) ₂	170—210	39,5	15,00	7,2	[34—35]
16	FIC(NO ₂) ₂	160—197	39,7	15,40	9,0	[34—35]
17	HC(NO ₂) ₃	180—200	42,4	15,46	9,3	[25]
18	C(NO ₂) ₄	86—177	38,2	15,70	10,4	[36]
19	CH ₃ CH(NO ₂) ₂	197—260	47,1	16,44	13,8	[37]
20	C ₂ H ₅ CH(NO ₂) ₂	215—265	48,0	16,60	14,5	[37]
21	C ₃ H ₇ CH(NO ₂) ₂	220—265	48,1	16,70	15,0	[37]
22	CH ₃ C(NO ₂) ₂ CH ₃	175—210 —	50,5 (47,5)	18,20 (16,81)	21,8 (15,5)	[38] —
23	CH ₃ CF(NO ₂) ₂	214—262	47,7	16,70	15,0	[34]
24	CH ₃ CBr(NO ₂) ₂	160—190	40,5	15,84	11,0	[14]
25	CH ₃ CCl ₂ NO ₂	190—235	42,6	15,22	8,2	[14]
26	C ₂ H ₅ CCl ₂ NO ₂	200—258	42,7	15,15	7,9	[14]
27	CH ₃ C(NO ₂) ₃	160—210	43,2	16,70	15,0	[39]
28	C ₂ H ₅ C(NO ₂) ₂	160—200	42,3	16,32	13,5	[39]
29	C ₃ H ₇ C(NO ₂) ₃	160—200 —	43,6 (42,5)	17,22 (16,72)	17,3 (15,00)	[39] —
30	FC(NO ₂) ₂ C(NO ₂) ₂ F	107—180	42,2	17,4	18,2	[34]
31	FC(NO ₂) ₂ C(NO ₂) ₃	88—140	36,5	16,60	14,5	[34]
32	(NO ₂) ₃ CC(NO ₂) ₃	90—135	35,8	16,52	14,1	[36]
33	[(NO ₂) ₃ CCH ₂] ₂ CHNO ₂	120—140	35,4	15,08	7,5	[40]
34	[(NO ₂) ₃ CCH ₂] ₂ CFNO ₂	120—140	35,1	15,42	9,1	[40]
35	[(NO ₂) ₃ CCH ₂] ₂ CCINO ₂	120—140	34,9	15,43	9,1	[40]
36	[(NO ₂) ₃ CCH ₂] ₂ BrNO ₂	120—140	34,2	15,15	7,7	[40]
37	[F(NO ₂) ₂ CCH ₂] ₂	150—200	46,0	15,84	11,0	[40]
38	[F(NO ₂) ₂ CCH ₂] ₂ CHNO ₂	180—220	41,2	15,00	7,1	[40]
39	[F(NO ₂) ₂ CCH ₂] ₂ CFNO ₂	160—200	39,5	14,77	6,1	[40]
40	[F(NO ₂) ₂ CCH ₂] ₂ CCINO ₂	160—200	39,5	15,48	9,4	[40]
41	[F(NO ₂) ₂ CCH ₂] ₂ CBrNO ₂	160—200	38,7	15,12	7,7	[40]
42	[F(NO ₂) ₂ CCH ₂] ₂ C(NO ₂) ₂	130—160	36,3	15,22	8,2	[40]

Таблица 3.2.2 (окончание)

№ п/п	Соединение	T, °C	E, ккал/моль	lg(A/σ) (с ⁻¹)* ¹	ΔS [‡] , э.е.* ²	Литература
43	CH ₃ SC(NO ₂) ₃	50—80	30,8	15,72	10,5	[41]
44	PhSC(NO ₂) ₃	80—100	46,30	15,52	9,6	[41]
45	2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ SC(NO ₂) ₃	75—90	31,8	15,72	10,5	[41]
46	CH ₃ SC(NO ₂) ₂ CH ₃	120—150	38,5	17,45	18,4	[41]
47	PhSC(NO ₂) ₂ CH ₃	120—150	38,2	17,70	19,5	[41]
48	2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ SC(NO ₂) ₂ CH ₃	120—135	37,5	17,25	18,2	[41]
49	CH ₃ SO ₂ C(NO ₂) ₂ CH ₃	160—190	39,3	14,85	6,5	[41]
50	PhSO ₂ C(NO ₂) ₂ CH ₃	170—195	38,9	14,70	5,8	[41]
51	ClCH ₂ OCH ₂ C(NO ₂) ₂ F	210—256	46,8	16,50	14,0	[42]
52	O ₂ NCH ₂ CH ₂ C(NO ₂) ₂ F	200—235	46,3	16,55	14,3	[42]

Примечание. В скобках приведены данные, скорректированные по уравнению (3.2.1).

*¹ σ — статистический фактор реакции, равный числу эквивалентных нитрогрупп.

*² Вычислено для 200 °C из соотношения $A = \sigma(ekT/h)\exp(\Delta S^{\ddagger}/R)$.

*³ Данные авторов.

Таблица 3.2.3

Энергии разрыва связей и энтальпии образования нитроалкильных радикалов

R [•]	D(R—NO ₂), ккал/моль	ΔH _f ⁰ (R [•]), ккал/моль*	
		по D(C—N)	по данным [5]
CH ₂ NO ₂	47,0	24,7	31,6
CH(NO ₂) ₂	41,5	33,2	37,5
CH ₃ CHNO ₂	46,2	14,8	18,2
C ₂ H ₅ CHNO ₂	47,1	12,3	12,9
(CH ₃) ₂ CNO ₂	47,5	8,5	9,8
CH ₃ C(NO ₂) ₂	42,3	21,7	21,8
C ₂ H ₅ C(NO ₂) ₂	41,7	15,7	14,9
(NO ₂) ₃ C(NO ₂) ₂	35,1	66,0	64,7
F(CNO ₂) ₂	41,6	—10,2	—
F ₂ CNO ₂	46,4	—58,0	—
FC(NO ₂) ₂ C(NO ₂) ₂	35,8	7,2	—
ClC(NO ₂) ₂	35,6	38,2	—
BrC(NO ₂) ₂	35,4	28,8	—
C(NO ₂) ₃	37,4	47,9	49,8

* Значения ΔH_f⁰ соединений RNO₂, необходимые для расчета ΔH_f⁰(R[•]), взяты из работ [5, 51, 52].

повышенная стабильность α-фторнитросоединений. Особое поведение фтора как α-заместителя характерно не только для связи C—N, но и для связей C—H и C—Hal. Эквивалентность H и F как α-заместителей впервые отмечена в работе [49] и может быть прослежена по данным [44].

Вторая закономерность касается проявления эффекта поля (F-эффект, анхимерное участие) у сильно перегруженных нитрогруппами производных пентана (серии 33—35 и 38—42 в табл. 3.2.2). В основной конформации этих соединений [50], которая фиксируется под влиянием стерических напряжений, один из атомов кислорода

Таблица 3.2.4

Энергии разрыва связей в нитросоединениях

Связь	D, ккал/моль		Связь	D, ккал/моль	
	по данным табл. 7	по дан- ным [12]		по данным табл. 3.2.2	по дан- ным [5]
H—CH ₂ NO ₂	89,7	—	C ₃ H ₇ —CH ₂ NO ₂	77,1	84,0
H—CH(NO ₂)CH ₃	90,8	94,3	CH ₃ —CH(NO ₂)CH ₃	82,2	84,6
H—CH(NO ₂)C ₂ H ₅	94,2	94,9	C ₂ H ₅ —CH(NO ₂)CH ₃	78,7	85,3
H—CH(NO ₂)C ₃ H ₇	91,5	92,4	CH ₃ —CH(NO ₂)C ₂ H ₅	85,2	84,8
H—C(NO ₂)(CH ₃) ₂	93,2	94,6	CH ₃ —C(NO ₂)(CH ₃) ₂	85,2	84,8
H—CH(NO ₂) ₂	99,5	103,8	CH ₃ —CH(NO ₂) ₂	91,7	94,9
H—C(NO ₂) ₂ CH ₃	97,8	98,3	C ₂ H ₅ —CH(NO ₂) ₂	85,0	91,1
H—C(NO ₂) ₂ C ₂ H ₅	94,5	95,6	C ₃ H ₇ —CH(NO ₂) ₂	85,3	89,6
H—C(NO ₂) ₂ C ₃ H ₇	96,7	95,0	C ₄ H ₉ —CH(NO ₂) ₂	83,2	87,7
H—C(NO ₂) ₃	100,1	102,0	CH ₃ —C(NO ₂) ₂ CH ₃	86,7	85,8
F—C(NO ₂) ₃	101,7	—	CH ₃ —C(NO ₂) ₃	94,5	95,4
F—C(NO ₂) ₂ F	113,3	—	C ₂ H ₅ —C(NO ₂) ₃	91,3	98,3
F—C(NO ₂) ₂ CH ₃	105,6	—	C ₄ H ₉ —C(NO ₂) ₃	88,9	90,8
F—C(NO ₂) ₂ C(NO ₂) ₃	116,2	—	O ₂ NCH ₂ —CH ₂ NO ₂	72,3	86,1
F—C(NO ₂) ₂ FC(NO ₂) ₂ F	118,1	—	(CH ₃) ₂ (NO ₂)C—C(NO ₂)(CH ₃) ₂	70,2	73,1
F—C(NO ₂) ₂ C(NO ₂)F	106,8	—	CH ₃ (NO ₂) ₂ C—C(NO ₂) ₂ CH ₃	63,6	63,8
Cl—C(NO ₂) ₃	93,1	—	CH ₃ (NO ₂) ₂ C—C(NO ₂) ₃	61,5	63,5
Br—C(NO ₂) ₃	52,8	—	(NO ₂) ₃ C(NO ₂) ₂ C—CH ₃	91,9	89,6
I—C(NO ₂) ₃	34,6	—	(NO ₂) ₃ C—C(NO ₂) ₃	58,9	62,7
CH ₃ —CH ₂ NO ₂	83,1	88,6	F(NO ₂) ₂ C—C(NO ₂) ₂ F	63,8	—
C ₂ H ₅ —CH ₂ NO ₂	79,6	86,5	F(NO ₂) ₂ C—C(NO ₂) ₃	58,3	—

γ-нитрогруппы сближен на расстояние ван-дер-ваальсовых радиусов с концевым атомом углерода. Это приводит к ослаблению связи C—NO₂ из-за стабилизации радикала, образующегося при отрыве NO₂, электронной плотностью кислорода γ-нитрогруппы. Эффект усиливается при увеличении объема второго γ-заместителя (H < F < Cl < Br).

Исходя из найденных кинетическим методом $D(\text{C—N})$ (по табл. 3.2.2), можно определить энтальпии образования свободных нитроалкильных радикалов (табл. 3.2.3) и затем $D(\text{C—H})$, $D(\text{C—C})$ или $D(\text{C—Hal})$ (табл. 3.2.4) в нитросоединениях. Численные значения D несколько отличаются от данных работы [5], вычисленных чисто термохимическим методом из закономерностей изменения энтальпий образования соединений, и дополняют их. Отметим, что при увеличении числа нитрогрупп $D(\text{C—H})$ возрастает (из-за поляризации связи C—H). При увеличении числа электроотрицательных заместителей при одном углероде $D(\text{C—C})$ растет, а при их симметричном расположении — резко падает.

Закономерности изменения предэкспоненциального множителя

Предэкспоненциальный множитель при разрыве связи R₃C—NO₂ достигает больших величин из-за сложения нескольких факторов [53], главными из которых являются:

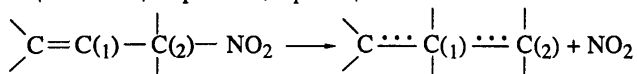
1. Понижение частот деформационных колебаний, ассоциированных со связью

C—N. Частота колебания, переходящего во внеплоскостное колебание радикала R_3C , уменьшается, судя по вторичному кинетическому дейтериевому изотопному эффекту [54], в 2 раза. Вдвое понижаются частоты двух маятниковых колебаний группы R_3C и аналогичных колебаний группы NO_2 .

2. Освобождение внутреннего вращения относительно связи C—N. Максимальный вклад в ΔS^\ddagger этого фактора равен 3 э.е. (0,6 lgA).

3. Понижение частот крутильных колебаний (вплоть до свободного вращения) групп R, соседних с реакционным центром. В случае нитросоединений в качестве R могут выступать алкильные группы и NO_2 . Эффект соседних групп может быть, в принципе, очень большим, но ранее он никогда не наблюдался.

4. В непредельных и жирноароматических соединениях возможен отрицательный эффект соседних групп из-за сопряжения двойной связи со свободным электроном на реакционном центре. Так, в реакции



связь $C_{(1)}-C_{(2)}$ в переходном состоянии будет иметь порядок 1,5, вследствие чего частота крутильного колебания увеличится и ΔS^\ddagger уменьшится.

В случае нитрометана, для которого барьер внутреннего вращения $V_{вн}$ очень мал [55], факторы 2—4 отсутствуют, и небольшой рост ΔS^\ddagger по сравнению с нормальным значением $\Delta S^\ddagger = 0$ обусловлен только первой причиной. Уменьшение частот несимметричного деформационного колебания (1482 см^{-1}) и четырех маятниковых колебаний ($1087, 1100, 605$ и 477 см^{-1}) [56] в 2—2,5 раза дает рост ΔS^\ddagger на 6 э.е., что соответствует опытному значению.

Детальный расчет предэкспоненциального множителя реакций разложения CH_3NO_2 , $HC(NO_2)_3$, $F_2C(NO_2)_2$, $HFC(NO_2)_2$ и $CH_3CF(NO_2)_2$ по теории РПКМ выполнен квантово-химическим методом МПДП в работе [57]. Наилучшее соответствие с экспериментом достигнуто в рамках модели полужесткого активированного комплекса с критической длиной связи C—N $2,45\text{ \AA}$.

Введение в молекулу нитрометана атомов галогенов или NO_2 приводит к росту $V_{вн}$ и увеличению ΔS^\ddagger еще на 2 э.е. У соединений 6—9, 14—16 табл. 3.2.2 $V_{вн}$ достигает величины 10 ккал/моль .

Положительный эффект соседних групп проявляется незначительно от NO_2 -группы (11, 12, 17, 18 табл. 3.2.2) и очень сильно — от алкильных заместителей (19—23, 27—29 в табл. 3.2.2). Данные ЯМР свидетельствуют о сильной заторможенности вращения вокруг связи C—C в 1,1,1-тринитроэтаноле [58]. При разложении этого соединения наблюдается β -дейтериевый изотопный эффект [54], что указывает на изменение частот колебаний группы CH_3 в переходном состоянии.

Положительного эффекта соседних NO_2 - и алкильных групп нет в соединениях, имеющих в α -положении большие атомы Cl, Br (соединения 24—26 в табл. 3.2.2), которые препятствуют вращению групп не только в исходной тетраэдрической форме, но и в плоской структуре радикала R_3C . Как уже отмечалось, стерические факторы влияют в этих соединениях и на $D(C-N)$.

У $PhCH_2NO_2$ ΔS^\ddagger меньше, чем у CH_3NO_2 , из-за отрицательного эффекта соседней группы.

3.3. Конкуренция радикального и молекулярного механизмов

Описанные выше количественные закономерности позволяют предсказать характеристики разных путей распада и найти температуру $T_{\text{равн}}$ при которой скорости элиминирования HNO_2 и разрыва связи C—N будут равны. Выше $T_{\text{равн}}$ будет преобладать радикальный распад. Данные для типичных соединений приведены в табл. 3.3.1. Приближенные оценки $T_{\text{равн}}$ для некоторых моно- и динитросоединений произведены также в работе [59].

Нитро-нитритная перегруппировка

Помимо расщепления связи C—N , элиминирования HNO_2 и двух случаев [15, 16] других внутримолекулярных процессов для газофазного превращения нитроалканов в течение нескольких лет активно обсуждалась возможность нитро-нитритной перегруппировки (ННП) как альтернативы радикальному распаду. Так, при исследовании разложения нитрометана в молекулярном пучке [60] при лазерном нагреве (1078 см^{-1}) наблюдали образование CH_2O , который мог быть продуктом ННП. Скорость ННП составила 60% от скорости разрыва связи C—N , а ее энергия активации (55,6 ккал/моль) оказалась близкой к энергии разрыва связи C—N . Первый теоретический расчет методом MINDO/3 [61] дал для ННП $E_{\text{акт}}$ 45 ккал/моль. Однако более поздние и строгие расчеты [62] не подтвердили этот результат и привели, по-видимому, к надежному выводу, что $E_{\text{акт}}$ ННП на 10 ккал/моль выше, чем $D(\text{C—N})$.

В принципе, ННП может реально осуществляться, но не как кинетически самостоятельный процесс, а как реакция, сопровождающая разрыв связи C—N . Это возможно в том случае, когда распад идет через свободное переходное состояние [63], в котором разделяющиеся фрагменты, R и NO_2 , удалены друг от друга на значи-

Таблица 3.3.1

Конкуренция радикального и молекулярного механизмов разложения

Соединение	Радикальный распад				Молекулярный распад				T _{равн.} °C
	оценка		опыт		оценка		опыт		
	E, ккал/ моль	lgA (с ⁻¹)	E, ккал/ моль	lgA (с ⁻¹)	E, ккал/ моль	lgA (с ⁻¹)	E, ккал/ моль	lgA (с ⁻¹)	
CH ₃ CH ₂ NO ₂			55,6	15,9	—	—	45,0	12,2	340
(CH ₃) ₂ CHNO ₂	58,0	15,0			—	—	43,5	12,7	1000
(CH ₃) ₃ CNO ₂	55,0	15,2					42,8	13,6	1500
CH ₃ CH(NO ₂) ₂	—	—	47,1	16,7	42,0	13,0	—	—	80
C ₂ H ₅ CH(NO ₂) ₂	—	—	48,0	16,9	42,0	12,8	—	—	50
C ₂ H ₅ CHClNO ₂	48,0	15,0	—	—	—	—	39,6	12,5	550
CH ₃ CHFNO ₂	57,0	14,8	—	—	—	—	44,0	12,6	960
CH ₃ CF(NO ₂) ₂	—	—	47,7	17,0	41,0	13,0	—	—	100
C ₂ H ₅ C(NO ₂) ₃	—	—	42,3	16,8	40,0	13,5	—	—	-130
CH ₃ CCl ₂ NO ₂	—	—	42,7	15,1	39,0	13,2	—	—	160
CH ₃ CBr ₂ NO ₂	42,5	15,2	—	—	40,0	13,2	—	—	10
CH ₃ CF ₂ NO ₂	57,0	14,8	—	—	42,0	12,2	—	—	1000
CH ₂ =CHNO ₂	65,0	14,5	—	—	—	—	45,8	12,1	1600

тельное расстояние и совершают свободное трехмерное вращение. В этом состоянии и может происходить рекомбинация R с NO₂ через атом кислорода с одновременным отрывом NO. Свободное переходное состояние характерно для разрыва прочных связей и в случае нитросоединений имеет место при распаде нитробензола и его производных [$D(C-N) > 70$ ккал/моль], для которых и наблюдается ННП [64]. В случае алифатических нитросоединений разложение идет всегда через полужесткое переходное состояние (о чем свидетельствуют константы рекомбинации алкильных радикалов с NO₂ [65]), и для них ННП маловероятна даже как побочный процесс, сопровождающий разрыв связи C—N. Экспериментально решить вопрос о наличии ННП можно при исследовании распада CH₃NO₂ в присутствии N¹⁸O₂ (в среде доноров водорода RH) по зависимости соотношения CH₃OH/CH₃¹⁸OH от концентрации N¹⁸O₂.

3.4. Реакции в конденсированном состоянии

Мононитро- и галогеннитроалканы, имеющие атом водорода в α-положении, ди-нитросоединения с терминальными группами —CH(NO₂)₂ и нитроформ разлагаются в жидком состоянии значительно быстрее, чем в парах, по-видимому, из-за изомеризации в нитроновые кислоты или из-за ионизации и автопротолиза. Например, жидкий нитроформ разлагается с заметной скоростью при 80°C, в то время как в парах реакция начинается только при 180°C. Жидкофазные реакции подвержены очень сильно автокатализу посредством NO и NO₂. Возможна их стабилизация с помощью подкисления, препятствующего образованию *аци*-форм и ионизации.

Влияние *аци*-формы на разложение и детонационную способность жидких нитросоединений убедительно показано в работе [66] на примерах нитрометана и нитроэтана. Для этих соединений характерно сокращение критического диаметра детонации под влиянием малых добавок оснований (диметилентриамин, пиридин), высокого давления, сдвигающего равновесие в сторону образования *аци*-формы (молярный объем которой на 15% меньше, чем у оксо-формы), и УФ-облучения, под действием которого также происходит изомеризация. При давлении 10 кбар наблюдается значительный изотопный эффект распада CD₃NO₂ [67].

Для жидкого нитрометана определены формально-кинетические закономерности и получено [68] выражение для скорости при максимальном заполнении сосуда веществом

$$\frac{d\eta}{dt} = 10^{12,42} \exp\left(-\frac{41500}{RT}\right)(1-\eta) + 10^{3,64} \exp\left(-\frac{15000}{RT}\right)(1-\eta)^2.$$

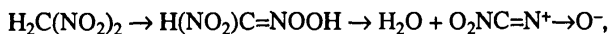
Еще более низкую энергию активации (32,5 ккал/моль) наблюдали для реакции первого порядка разложения нитрометана в жидкой фазе при давлениях 40—50 кбар и температурах порядка 140°C [68]. В этой же работе обнаружено, что при низких давлениях и температурах ниже 120°C распад нитрометана подчиняется уравнению второго порядка.

Для объяснения снижения энергии активации распада в жидком состоянии по сравнению с газовой фазой в работах [68, 69] предложен бимолекулярный механизм распада



который был обоснован квантово-химическими расчетами. Энтальпии образования

димера и переходного состояния (ПС), вычисленные методом МЧПДП/3 [69], оказались равны 21,1 и 21,4 ккал/моль соответственно. Таким образом, вычисленное значение энергии активации (42,5 ккал/моль) совпало с экспериментальной величиной. Возможно, однако, что это всего лишь совпадение. Снижение энергии активации в жидкой фазе легко может быть объяснено и разложением нитрометана через *аци*-форму и автопротолиз, а не через перенос кислорода. Отметим, что теоретический расчет, выполненный в работе [68], относится к свободным молекулам и никак не учитывает специфику конденсированного состояния. В газовой же фазе бимолекулярное взаимодействие отсутствует. По-видимому, прояснить вопрос о механизме распада нитрометана можно путем детального изучения кинетики разложения в растворах. Для идентификации реакций, связанных с изомеризацией нитроалканов, желательно иметь сведения о превращениях нитроновых кислот. К сожалению, кинетика и механизм этих реакций до сих пор не исследованы. Известно, что эти вещества являются нестабильными [70, 71]. Для нитроалканов, имеющих два атома водорода в α -положении, на основании квантово-химических оценок предложено [8] отщепление воды



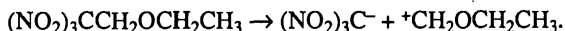
Для нитроновых кислот типа $\text{ArCH}=\text{NOOH}$ допускается превращение в ArCHO и $\text{ArCH}=\text{NOH}$ [72].

Через *аци*-форму протекает, по-видимому, разложение нитрометана в газовой фазе при больших давлениях и температурах 400—860°C [73], т.е. в надкритических условиях. При плотности паров 0,6 г/см³ объем активации равен $-(15 \div 25)$ см³/моль, т.е. имеет такое же значение, что и для изомеризации.

Ионный механизм разложения обнаружен [74, 75] для соединений, содержащих тринитрометильную группу в структурах типа $\text{ROCH}_2-\text{C}(\text{NO}_2)_3$. Анализ значений объемов газовой выделения за 48 ч при 100°C, приведенный в работе [74], показывает, что такие соединения резко отличаются по стабильности от своих $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$ -аналогов.

Соединение	Объем газовой выделения, см ³ ·г ⁻¹	Соединение	Объем газовой выделения, см ³ ·г ⁻¹
$(\text{NO}_2)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$	0,5	$(\text{CN})(\text{NO}_2)_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{OAc})_2$	>>25
$(\text{NO}_2)_3\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	>25	$[(\text{NO}_2)_3\text{CCH}_2\text{NH}]_2\text{C}=\text{O}$	0,8
$(\text{CN})(\text{NO}_2)_2\text{CCH}_2\text{OCH}_3$	>>25	$(\text{NO}_2)_3\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2\text{C}=\text{O}$	>25 (5 ч, 90°C)
$(\text{CN})(\text{NO}_2)_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OAc}$	>25	$(\text{NO}_2)_3\text{CCH}(\text{OAc})\text{CH}_3$	19 (20 мин, 100°C)

Для них предложена следующая реакция:



Разветвление на β -углеродном атоме также стабилизирует положительный заряд и способствует гетеролитическому расщеплению связи $\text{C}-\text{C}$.

Можно ожидать, что для полинитросоединений, имеющих удаленные заместители и не содержащих α -атом водорода, разложение в жидкой фазе будет идти с такими же скоростями, как в парах. Прямые измерения сделаны для $\text{C}(\text{NO}_2)_4$, $\text{IC}(\text{NO}_2)_3$, $\text{MeC}(\text{NO}_2)_3$ и некоторых других соединений [76]. В табл. 3.4.1 приведены данные по разложению нитросоединений в расплаве и в растворах. Распад всех приведенных в

Таблица 3.4.1

**Кинетические характеристики разложения нитросоединений
в расплаве и в растворах**

Соединение	Среда	T, °C	E, ккал/моль	lgA (с ⁻¹)	η * ¹	Литера- тура
C(NO ₂) ₄	Расплав	80–110	37,4	15,50	0,3	[76]
	CCl ₄	85–150	39,7	16,70	0,3	[77]
	Фреон-114В	120–135	41,3	17,17	0,3	[77]
	Фреон-113	100–135	39,9	16,80	0,3	[77]
(NO ₂) ₃ CCH ₂ OCH ₂ —OCH ₂ C(NO ₂) ₃	Расплав	120–185	41,5	16,34	—	[78]
	ТНТ *2	150–185	41,5	16,34	—	[78]
(NO ₂) ₃ CCH ₂ CH ₂ —COOCH ₂ C(NO ₂) ₃	Расплав	120–175	41,4	16,95	—	[78]
	ТНТ	140–200	41,4	16,95	—	[78]
CH ₃ C(NO ₂) ₃	Расплав	100–140	42,6	16,93	1,3	[79]
C(NO ₂) ₃ C(NO ₂) ₃	CCl ₄	70–120	37,8	18,6	1,2	[79]
	Гептан	70–120	28,5	13,0	1,4	[79]
	Циклогексан	70–120	21,0	9,1	6,7	[79]
	ТНТ	190–240	46,7	16,5	—	[78]
F(NO ₂) ₂ CCH ₂ O ₂ CH ₂	Расплав		47,0	16,88	—	[78]
F(NO ₂) ₂ CCH ₂ CH ₂ —COOCH ₂ C(NO ₂) ₂ F	Расплав		47,0	16,88	—	[78]
ClC(NO ₂) ₃	CCl ₄	85–146	38,2	16,5	0,45	[77]
BrC(NO ₂) ₃	CCl ₄	85–131	33,8	16,6	0,85	[77]
IC(NO ₂) ₃	Расплав	85–120	33,8	15,5	0,1	[76]
ClC(NO ₂) ₂ C(NO ₂) ₂ Cl	Фреон-113	45–85	26,5	16,6	—	[79]

*1 Отношение скорости разложения в жидкой фазе к скорости разложения в парах при 85°C.

*2 2,4,6-Тринитротолуол.

таблице соединений не зависит от природы растворителя и не отличается от распада в газовой фазе. Лишь в случае гексанитроэтана проявляется зависимость скорости от растворителя. Можно предположить, что, будучи сильнейшим акцептором, гексанитроэтан способен испытывать воздействие даже слабых доноров из-за образования комплексов с переносом заряда.

В работе [80] сделана попытка прямого определения влияния сольватации и других межмолекулярных взаимодействий на энергию активации мономолекулярных реакций диссоциации связей с помощью ИК-спектроскопии. Методика основана на использовании соотношения

$$E = \frac{ch\omega_0^2}{4(\chi_{11})},$$

где ω_0 — частота колебания связи, а χ_{11} — коэффициент ангармоничности колебания, в котором эта связь участвует с достаточно большим весом (валентное колебание C—N-связи с $\omega_0 = 920$ см⁻¹ в нитрометане). В эксперименте с нитрометаном получены следующие значения E: для жидкого состояния — 50, для раствора в CCl₄ — 46 и для твердой фазы (опыты при -173°C) — 90 ккал/моль. По-видимому, этот метод нуждается в более строгом обосновании и проверке.

Влияние комплексобразования, механизм разложения нитроновых кислот и кинетическое изучение предложенных гетеролитических реакций — это, по-видимому, не

все проблемы, которые надо исследовать для понимания сущности жидкофазного разложения нитросоединений. Новые аспекты могут появиться при исследовании соединений со смешанными функциями, в которых ди- и тринитрометильные группы являются наиболее реакционноспособными частями молекул. Разложение таких соединений описано в главе 10.

ЛИТЕРАТУРА

1. Назин Г.М., Манелис Г.Б., Дубовицкий Ф.И. // Успехи химии. 1968. Т. 37. С. 1443—1461.
2. Дубихин В.В., Назин Г.М., Манелис Г.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. С. 1412—1415.
3. Дубихин В.В., Соколов Д.Н., Назин Г.М., Манелис Г.Б. // Там же. С. 1416—1419.
4. Дубихин В.В., Назин Г.М., Манелис Г.Б. // Там же. С. 1554—1555.
5. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А., Кнобель Ю.К. Термохимия нитросоединений. М.: Наука, 1970. 168 с.
6. Waddington D.J., Warris M.A. // J. Phys. Chem. 1971. Vol. 75. P. 2427—2430.
7. Weis C.D., Newkome G.R. // J. Org. Chem. 1990. Vol. 55. P. 5801—5802.
8. Khrapkovskiy G.M., Rubtsov Yu.I., Rafeev V.A. et al. // Proc. of XVII Intern. pyrotechnics seminar combined with II Beijing Intern. symp. on Pyrotechnics and explosives. Beijing, 1991. Vol. 1. P. 424—430.
9. Дубихин В.В., Назин Г.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 1345—1350.
10. Маккол А. Квазигетеролитические реакции // Теоретическая органическая химия / Под ред. Р.Х. Фрейдлинной. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 289.
11. Benson S.W., Haugen G.R. // J. Phys. Chem. 1966. Vol. 70. P. 3336—3341.
12. Haugen G.R., Benson S.W. // Intern. J. Chem. Kinet. 1970. Vol. 2. P. 235—255.
13. Дубихин В.В., Назин Г.М., Манелис Г.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 923—925.
14. Назин Г.М., Манелис Г.Б., Дубовицкий Ф.И. // Там же. 1971. С. 1239—1243.
15. Матвеев В.Г., Дубихин В.В., Назин Г.М. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. С. 280—285.
16. Kinstle T.H., Siam J.G. // J. Org. Chem. 1970. Vol. 35. P. 1771—1774.
17. Дубихин В.В., Назин Г.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. С. 1339—1342.
18. Crawforth G.G., Waddington D.J. // Trans. Faraday Soc. 1969. Vol. 65. P. 1334—1349.
19. Борисов А.А., Козарко С.М., Скачков Г.И. // Кинетика и катализ. 1966. Т. 7. С. 589—596.
20. Glenzer K., Troe J. // Helv. chim. acta. 1972. Vol. 55. P. 2884—2893.
21. Дубихин В.В., Назин Г.М., Манелис Г.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. С. 1338—1339.
22. Perche A.R., Tricot J.C., Lucquim M. // J. Chem. Res. (S). 1979. P. 116—117.
23. Perche A.R., Tricot J.C., Lucquim M. // Ibid. P. 304—305.
24. Perche A., Lucquim M. // Ibid. P. 306—307.
25. Назин Г.М., Манелис Г.Б., Дубовицкий Ф.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. С. 1035—1039.
26. Назин Г.М., Нечипоренко Г.Н., Соколов Д.Н., Манелис Г.Б. // Там же. 1968. С. 315—322.
27. Nazin G.M., Manelis G.B., Nechiporenko G.N., Dubovitsky F.I. // Combust. and Flame. 1968. Vol. 12. P. 102—106.
28. Baum K., Tzeng D. // J. Org. Chem. 1985. Vol. 50. P. 2736—2739.
29. Baum K., Archibald T.G., Tzeng D. et al. // Ibid. 1991. Vol. 56. P. 537—539.
30. Feinstein A.I., Fields E.K. // Ibid. 1971. Vol. 36. P. 996—998.
31. Glanzer K., Troe J. // Helv. chim. acta. 1973. Vol. 56. P. 577—585.
32. Glanzer K., Troe J. // Ibid. P. 1691—1698.
33. Назин Г.М., Манелис Г.Б., Дубовицкий Ф.И. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 177. С. 1387—1389.
- 34-35. Назин Г.М., Манелис Г.Б., Дубовицкий Ф.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 2801—2803.
36. Назин Г.М., Манелис Г.Б., Дубовицкий Ф.И. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 177. С. 1128—1130.
37. Назин Г.М., Манелис Г.Б., Дубовицкий Ф.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 2629—2630.
38. Flournoy J.M. // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 36. P. 1107—1108.
39. Назин Г.М., Манелис Г.Б., Дубовицкий Ф.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 389—391.
40. Гребенников В.Н., Прокудин В.Г., Назин Г.М. // Там же. 1984. С. 2822—2824.
41. Гребенников В.Н., Ерашко В.И., Назин Г.М. и др. // Там же. 1977. С. 310—312.
42. Гребенников В.Н., Назин Г.М. // Там же. 1978. С. 1635—1637.
43. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник / Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев, Ю.А. Лебедев, В.А. Медведев, В.К. Потапов, Ю.С. Ходеев. М.: Наука, 1974. 351 с.
44. Никишев Ю.Ю., Сайфуллин И.Ш., Фалыхов И.Ф. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. С. 749—751.
45. Словецкий В.И., Шевелев С.А., Файнзильберг А.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1962. С. 989—995.

46. Пальм В.А. // Успехи химии. 1961. Т. 30. С. 1069—1123.
47. Шляпочников В.А., Резчикова К.И., Солкан В.Н., Захаркинская С.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 1420—1421.
48. Шляпочников В.А., Резчикова К.И., Солкан В.Н., Захаркинская С.В. // Там же. 1982. С. 2399—2401.
49. Веденеев В.И., Пурмаль А.П. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. С. 1472—1475.
50. Юнда Н.Г., Козырева И.Ю., Лагодзинская Г.В., Манелис Г.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 1772—1780.
51. Пепекин В.И., Лебедев Ю.А., Апин А.Я. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. С. 153—155.
52. Carpenter G.A., Zimmer M.F., Boroddy E.E., Robb R.A. // J. Chem. Eng. Data. 1970. Vol. 15. P. 553—556.
53. Назин Г.М., Манелис Г.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. С. 811—816.
54. Назин Г.М., Манелис Г.Б., Дубовицкий Ф.И. // Там же. 1969. С. 2627.
55. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. // Химическая термодинамика органических соединений: Пер. с англ. М.: Мир, 1971. С. 340—342.
56. Smith D.C., Ran G.Y., Nielsen J.R. // J. Chem. Phys. 1950. Vol. 18. P. 706—712.
57. Резчикова К.И., Солкан В.Н., Кузнецов С.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. С. 339—344.
58. Кессених А.В., Шевелев С.А., Файнзильберг А.А. // Радиоспектроскопические и квантовомеханические методы в структурных исследованиях / Под ред. Л.А. Блюменфельда. М.: Наука, 1965. С. 194—195.
59. Shaw R. // Intern. J. Chem. Kinet. 1973. Vol. 5. P. 261—269.
60. Wodtke A.M., Hinita E.J., Lee Y.T. // J. Phys. Chem. 1986. Vol. 90. P. 3549—3558.
61. Deuar M.J.S., Pitchie P., Alster J. // J. Org. Chem. 1985. Vol. 50. P. 1031—1036.
62. McKee M.L. // J. Phys. Chem. 1989. Vol. 93. P. 7365—7369.
63. Rice B.M., Thompson D.L. // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 93. P. 7986—8000.
64. Корсунский Б.Л., Назин Г.М., Степанов В.Р., Федотов А.А. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. С. 775—777.
65. Назин Г.М. // Успехи химии. 1972. Т. 41. С. 1537—1565.
66. Engelke R., Earl W.L., Rohlfing C.M. // Intern. J. Chem. Kinet. 1986. Vol. 18. P. 1205—1214.
67. Shaw R., Decarli P.S., Ross D.S. et al. // Combust. and Flame. 1979. Vol. 35. P. 237—247.
68. Храповский Г.М., Столяров П.Н., Дорожкин В.П. и др. // Хим. физика. 1990. Т. 9. С. 648—657.
69. Peirmarini G.J., Block S., Miller P.J. // J. Phys. Chem. 1989. Vol. 93. P. 457—462.
70. Hodge E.B. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. Vol. 73. P. 2341—2342.
71. Нильсен А.Т. // Химия нитро- и нитрозосоединений / Под ред. Г. Фойера и С.С. Новикова. М.: Мир, 1972. Т. 1. С. 284—285.
72. Allen C.F., Happ G.P. // Canad. J. Chem. 1964. Vol. 42. P. 650—654.
73. Brower K.R. // J. Org. Chem. 1988. Vol. 53. P. 3776—3779.
74. Adolph H.G. // Combust. and Flame. 1987. Vol. 70. P. 343—347.
75. Brill T.B., Subramantan R. // Ibid. 1990. Vol. 80. P. 150—156.
76. Назин Г.М., Манелис Г.Б., Дубовицкий Ф.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 2628.
77. Marshall H.P., Borgardt F.G., Noble P., Jr. // J. Phys. Chem. 1965. Vol. 69. P. 25—29.
78. Назин Г.М., Нестеренко Д.А., Еременко Л.Т. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997 (в печати).
79. Marshall H.P., Borgardt F.G., Noble P., Jr. // J. Phys. Chem. 1968. Vol. 72. P. 1513—1516.
80. Чуканов Н.В., Корсунский Б.Л., Дубовицкий Ф.И., Ананьина О.В. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. С. 1181—1184.

Разложение ароматических нитросоединений в газовой фазе представляет собой сложный процесс, в котором существенную роль играют гетерогенные и вторичные радикально-цепные реакции, затрагивающие исходное вещество [1, 2]. Однако при некоторых условиях, а именно в сосудах с $S/V < 3 \text{ см}^{-1}$ и при $P_0 < 5$ Торр или же при более высоких давлениях, но в присутствии ингибиторов (I_2 , NO, NO_2 , PhNO), разложение протекает гомогенно и мономолекулярно, а скорость определяется первой элементарной стадией реакции (рис. 4.1.1, 4.1.2, 4.1.3).

4.1. Разложение в газовой фазе по радикальному механизму

Нитробензол и все его производные, не содержащие в *орто*-положении групп OH, NH_2 , CH_3 и NO_2 , разлагаются путем разрыва связи C–N [3]. Такой же механизм имеют и *орто*-производные при температурах выше 700°C [4]. Характеристики радикального распада приведены в табл. 4.1.1. Влияние *пара*- и *мета*-заместителей на энергию активации, т.е. на прочность связи C–N, невелико. Такие заместители, как NH_2 , Cl, I и Br, способные к прямому резонансному сопряжению с реакционным центром, находясь в *пара*-положении, увеличивают $D(C-N)$. Из *мета*-положения они влияют значительно слабее. *орто*-Заместители выводят NO_2 -группу из плоскости кольца, снижая $D(C-N)$ до величины 60 ккал/моль, характерной для мононитроалканов.

Таблица 4.1.1

Аррениусовские параметры разложения $ArNO_2$ по радикальному механизму [3]

Соединение	$T, ^\circ\text{C}$	E , ккал/моль	$\lg A(c^{-1})$
Нитробензол	410–480	69,7	17,3
<i>n</i> -Нитротолуол	380–450	65,9	16,7
<i>m</i> -Нитротолуол	400–470	68,0	16,9
<i>n</i> -Нитроанилин	440–510	79,7	17,5
<i>m</i> -Нитроанилин	430–500	72,0	17,5
<i>n</i> -Динитробензол	420–470	68,6	17,1
<i>m</i> -Динитробензол	420–480	68,0	16,9
<i>n</i> -Хлорнитробензол	420–490	71,7	17,4
<i>m</i> -Хлорнитробензол	420–470	70,2	17,4
<i>o</i> -Хлорнитробензол	400–470	67,3	17,0
<i>n</i> -Иоднитробензол	440–500	71,6	17,5
<i>n</i> -Бромнитробензол	430–500	72,3	17,5
<i>m</i> -Бромнитробензол	430–500	71,0	17,4
<i>o</i> -Нитродифенил	390–460	62,9	16,0
<i>m</i> -Нитрофенол	430–500	71,2	17,4
<i>сим</i> -Тринитробензол	380–470	67,3	17,2

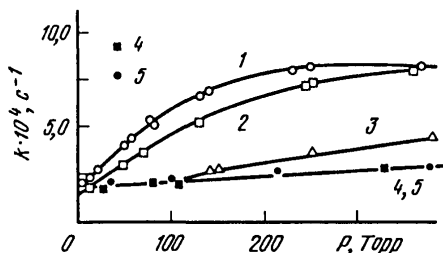


Рис. 4.1.1. Зависимость константы скорости распада нитробензола (НБ) от давления (450°C)

S/V (см^{-1}) равно: 1 – 0,6; 2 – 3,0; 3 – 0,6, НБ: I_2 = 1:1, 100 Торр; 4, 5 – ингибированный распад (I_2 , NO, PhNO), S/V равно (см^{-1}): 4 – 0,6; 5 – 3,0

Рис. 4.1.2. Зависимость константы скорости распада нитробензола от соотношения S/V при различных начальных давлениях (450°C)

P_0 (Торр) равно: 1 – 70; 2 – 40; 3 – 20; 4 – ингибированный распад, НБ: I_2 = 1:1

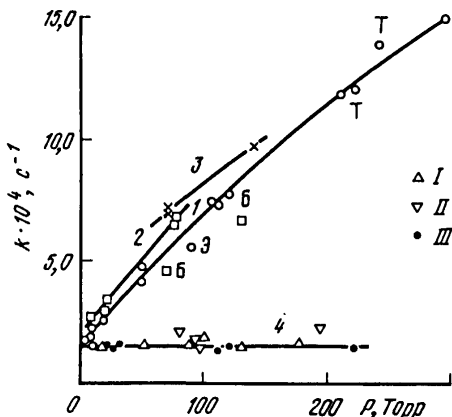


Рис. 4.1.3. Зависимость константы скорости распада p -нитротолуола от давления (430°C)

S/V (см^{-1}) равно: 1 – 0,6; 2 – 3,0; 3 – 18 ± 20 (добавки: Т – толуол, Э – этилен, Б – бензонитрил); 4 – ингибированный распад: I – NO, II – NO_2 (S/V = 3,0 см^{-1}), III – NO, NO_2 , PhNO (S/V = 0,61 см^{-1})

Константы скорости проявляют чувствительность к индукционному (σ_I) и резонансному (σ_R^0) эффектам заместителей. Влияние последних описывается [3] корреляционными уравнениями

$$\lg(k^P / k_0) = -1,286(\sigma_{I,X} - \sigma_{I,\text{NO}_2}) + 1,563(\sigma_{R,X}^0 - \sigma_{R,\text{NO}_2}^0) + 0,55\Delta\sigma_R^+$$

и

$$\lg(k^m / k_0) = -0,507(\sigma_{I,X} - \sigma_{I,\text{NO}_2}) + 0,687(\sigma_{R,X}^0 - \sigma_{\text{NO}_2}^0) + 0,55\Delta\sigma_R^+,$$

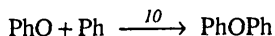
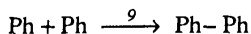
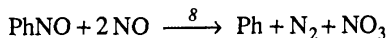
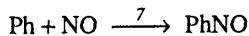
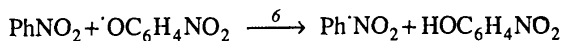
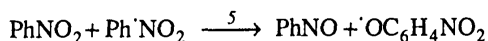
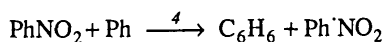
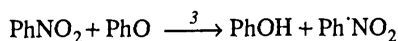
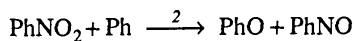
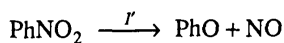
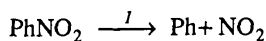
где k_0 относится к нитробензолу ($X = \text{H}$), $\Delta\sigma_R^+$ – мера полярного сопряжения донор–акцептор [5]. Отношения $\rho_R^p/\rho_I^p = 1,214$ и $\rho_R^m/\rho_I^m = -1,353$ показывают, что чувствитель-

ность к резонансному эффекту выше, чем к индукционному, и эти эффекты имеют противоположные направления, а реакция носит электрофильный характер.

В работе [6] показано, что энергия активации радикального распада коррелирует с длиной связи C–N и потенциалом ионизации нитросоединения. Из этих соотношений установлено, что экспериментальные данные по E для m - и p -нитротолуолов занижены на несколько ккал/моль.

При распаде нитробензола и ряда его производных с $E \approx 70$ ккал/моль реализуется свободное переходное состояние, поэтому константа скорости имеет высокий предэкспонент, и при отсутствии *орто*-заместителей разрыв связи C–N сопровождается нитро-нитритной перегруппировкой [7, 8]. Превращение первичных радикалов по обычным реакциям, показанным, например, для нитробензола на схеме 4.1.1, легко объясняет состав продуктов распада на ранних стадиях. В случае нитробензола этими продуктами являются бензол, фенол, бифенил [9, 10].

С х е м а 4.1.1

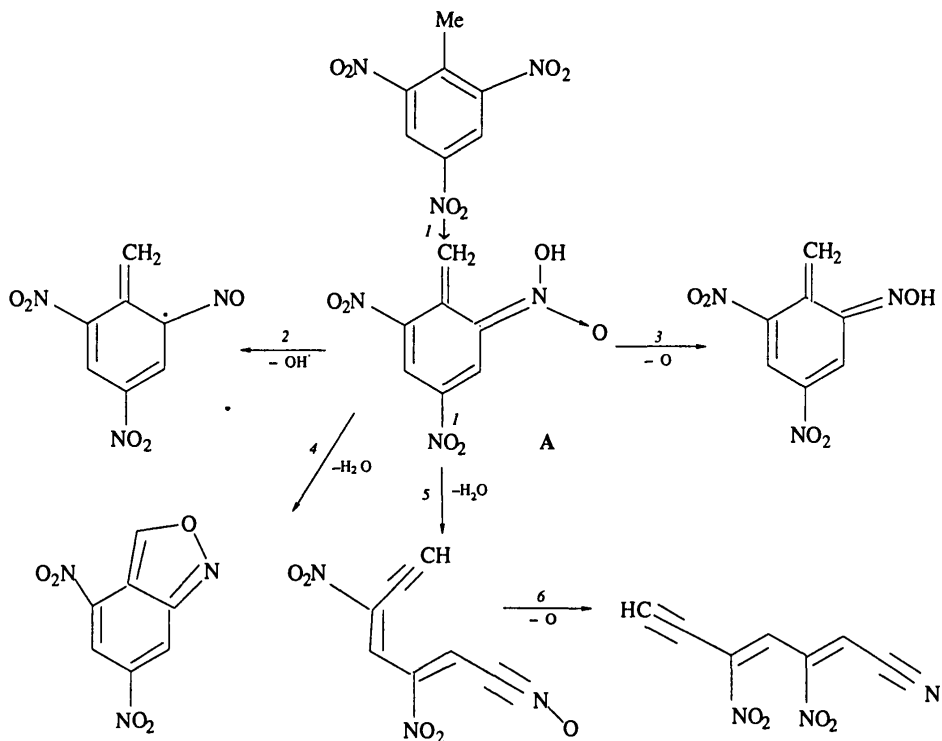


Помимо рекомбинации и замещения свободные радикалы (Ph, PhO', Ph'NO₂ и др.) вступают в реакцию внедрения в кольцо, что приводит к образованию большого числа новых продуктов, в частности терфенила и дибензофурана. Гибель радикалов идет в основном на PhNO с образованием стабильных нитроксильных радикалов. Последние способны к разнообразным превращениям. Через реакции внедрения–отщепления они дают амины, азоксисоединения и полимерные продукты, образование которых тоже наблюдается при разложении нитробензола. Неясным остается механизм раскрытия и окисления цикла с образованием CO и CO₂. В работе [11] найден равный выход CO + CO₂ и N₂ при разложении нитробензола; авторы пред-

положили, что окисление кольца является следствием реакции 8 схемы 4.1.1. В соответствии с механизмом этой реакции [12], наряду с N_2 , образуется NO_3 , через который, вероятно, и идет окисление углерода.

4.2. Молекулярный механизм разложения

орто-Производные нитробензола, содержащие в качестве заместителей группы NH_2 , OH , CH_3 , разлагаются через согласованную изомеризацию в нитроновые кислоты. Например,



Изомеризация является, по-видимому, лимитирующей стадией. Обоснование такого механизма: низкие значения E и A (табл. 4.2.1), изотопные эффекты DO -, D_3C - и D_2N -замещенных нитробензола [13, 14] и квантово-химические оценки возможных путей разложения *о*-нитротолуола и тротила [15], а также экспериментальные наблюдения продуктов разложения нитроновых кислот [16, 17].

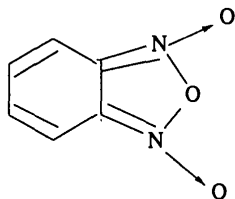
Характеристики чисто гомогенных мономолекулярных реакций приведены в табл. 4.2.1. Судя по кинетическим параметрам, разложение *о*-динитробензола протекает также по молекулярному механизму. В работе [18] методом разложения при очень низких давлениях зафиксировано образование из *о*-динитробензола бензофуросана, т.е. разложение без отщепления NO_2 . Возможно, что в первой стадии про-

Таблица 4.2.1

Аррениусовские параметры разложения ароматических нитросоединений по молекулярному механизму [13]

Соединение	$T, ^\circ\text{C}$	$E, \text{ ккал/моль}$	$\lg A \text{ (с}^{-1}\text{)}$	k_H/k_D	$w_{\text{отн}}$ (400 $^\circ\text{C}$)	k_0/k^p
<i>o</i> -Нитротолуол	350–420	49,5	12,4	1,54	1	9,7
Тринитротолуол	320–340	46,9	12,4	–	76	74
<i>o</i> -Нитроанилин	400–470	57,5	13,5	1,48	0,03	13,2
Тринитроанилин	400–470	49,4	12,6	1,45	1,8	708
<i>o</i> -Нитрофенол	350–450	48,9	12,3	–	0,20	45
<i>o</i> -Динитробензол	350–450	48,9	12,3	–	1,3	41

исходит отщепление атома О с образованием в качестве промежуточной частицы соединения



на существование которого указано в работе [19]. Разложение нитроновых кислот, возникающих в первой стадии, приводит к образованию свободных радикалов, поэтому распад *o*-производных носит все черты радикально-цепного процесса, и скорость разложения возрастает при увеличении P_0 . При этом, однако, ряд стабильности не меняется. В опытах при $P_0 > 100$ Торр наблюдали [20] следующие закономерности. Скорость разложения увеличивается при замене CH_3 -группы в *o*-нитротолуоле на C_2H_5 и *изо*- C_3H_7 (что соответствует уменьшению энергии связи $\text{C}-\text{H}$) и уменьшается при переходе к тринитромезитилу. По-видимому, вывод NO_2 -группы из плоскости кольца препятствует изомеризации. Еще выше стабильность у *o*-трет-бутилтринитротолуола [20], распад которого идет уже по радикальному механизму. К сожалению, количественные характеристики этих реакций нельзя распространять за рамки условий выполненного эксперимента.

4.3. Разложение в жидком состоянии

В конденсированном состоянии исследован распад следующих соединений: сим-тринитробензол (ТНБ), 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ), 2,4,6-тринитроэтилбензол (ТНЭБ), 2,4,6-тринитромезитил (ТНМез), 2,4,6-тринитроанилин (ТНА), 2,4,6-тринитрофенил (ТНФ), 2,4,6-тринитроанизол (ТНАн), 2,4,6-тринитрокрезол (ТНКр), тринитрокарбазол (ТНКарб), тринитрофенилендиамин (ТНФДА), диаминотринитробензол (ДАТНБ), триаминотринитробензол (ТАТНБ), тринитрофлороглюцин (ТНФлГ), гексанитродифенил (ГНДФ), гексанитроазобензол (ГНАБ), гексанитрооксанилид (ГНОА), гексанитродибензил (ГНДБ), гексанитродифенилсульфид (ГНДСульфид) и

-сульфон (ГНДСульфон), 2,4,2',4'-тетранитродифениламин (ТНДФА), гексанитробензофенон (ГНБФ), гексанитростильбен (ГНСт), 1,3,7,9-тетранитрофенотиазин-5,5-диоксид (ГНФТД), диаминогексанитродифенил (ДАГНД), тетранитро-2,3,5,6-дibenzo-1,3a,4,6a-тетраазапентален (такот-1), тетранитро-2,3,4,5-дibenzo-1,3a,6,6a-тетраазапентален (такот-2), *трис*(пикриламинотриазин (ТПАМТ), 2,4,6,2'',4'',6'',4'',6''-октанитро-*м*-терфенил (ОНТ) и трипикрил-*С*-триазин (ТПТ).

В жидком состоянии все без исключения нитросоединения ароматического ряда разлагаются значительно быстрее, чем в газовой фазе, хотя по абсолютной скорости они остаются весьма стабильными соединениями. Энергия активации для начальной скорости снижается на 10–25 ккал/моль, а предэкспонент уменьшается до 10^{10} – 10^{12} с⁻¹. В случае ТНБ наблюдаемая константа скорости k_n равна 10^{-4} с⁻¹ при 415 °С в газовой фазе и при 350 °С в расплаве. У ТНТ эти температуры равны соответственно 350 и 215 °С.

Для объяснения причины положительного эффекта среды выдвигались гипотезы о роли ассоциации молекул [20] и наличии бимолекулярных реакций [20, 21] (с неясным механизмом) в жидкой фазе. Последний вывод сделан на основании зависимости k_n от концентрации AgNO_2 в таком растворителе, как гексахлорбензол [21]. Гипотеза о роли ассоциации не подтверждается, так как большие соотношения $k_{\text{ж}}/k_{\text{г}}$ наблюдаются не только у соединений типа ТНТ, для которых на ассоциацию указывает аномальная величина константы Трутона [20, 21], но и у соединений типа ТНБ, имеющих нормальную константу Трутона. Прямая реакция между двумя молекулами AgNO_2 также маловероятна, хотя и не исключается на основании квантово-химических расчетов [22]. В газовой фазе (для которой и сделан расчет) такая реакция не наблюдается.

На основании данных по зависимости k_n от концентрации нитросоединения наблюдаемая константа скорости начальной стадии разделена на две составляющие – константы скорости первого и второго порядков [21]

$$k_n = k' + k''[\text{ТНТ}]_0.$$

Однако и k' оказалась много больше, чем k_0 в газовой фазе. Увеличение k_n в жидкой фазе может быть естественным образом объяснено в рамках цепного механизма, который имеет место в газовой фазе и должен с еще большей эффективностью (из-за роста концентрации) осуществляться в жидком состоянии. Подтверждением цепного механизма является образование стабильных нитрокислых радикалов при разложении таких соединений, как тротил, пикриновая кислота, тринитроанилин [23–26]. Начальную стадию разложения можно рассматривать как цепной неразветвленный процесс [27], скорость которого уменьшается при разбавлении сравнительно слабо из-за включения растворителя в процесс распада. По-видимому, нет растворителей, инертных к радикалам типа Ag^\cdot и ArO^\cdot . Перенос свободной валентности на растворитель и дальнейшая его реакция с AgNO_2 обеспечивают превосходство наблюдаемой константы скорости в разбавленных растворах над $k_{\text{г}}$.

Данные по параметрам распада в жидком состоянии и в 0,3%-ном гексахлорбензоле приведены в табл. 4.3.1 и 4.3.2.

Несмотря на то, что в жидкой фазе распад не является элементарным процессом, закономерности изменения скорости от строения соответствуют ожидаемым для первой стадии реакции: скорость возрастает при увеличении числа нитрогрупп в молекуле, *орто*-заместители по эффективности располагаются в ряд: $\text{OH} < \text{NH}_2 < \text{CH}_3$.

Таблица 4.3.1

Кинетические параметры реакций первого (k') и второго (k'') порядков при термическом разложении ароматических нитросоединений в жидком состоянии [21]

Соединение	$T, ^\circ\text{C}$	$10^7 k' (\text{с}^{-1})$ при $250 ^\circ\text{C}$	$10^7 k'',$ л/моль \cdot с при $250 ^\circ\text{C}$	$E',$ ккал/моль	$\lg A'$ (с^{-1})	$E'',$ ккал/моль	$\lg A'',$ л/моль \cdot с
ТНБ	250–310	1,0	–	43,0	10,9	–	–
ТНТ	220–260	2,8	12,6	46,5	12,9	35,4	9,9
ТНЭБ	250	98,0	4,9	–	–	–	–
ТНКр	250	2,7	6,0	–	–	–	–
ТНМез	250	0,3	1,1	–	–	–	–
ТНА	240–280	3,5	6,0	41,8	11,0	32,0	7,2
ТНФДА	290–320	1,2	–	44,2	11,6	–	–
ГНДФ	270–310	2,2	–	55,5	16,8	–	–
ТНДФА	250–300	1,4	–	48,7	14,5	–	–
ТНКрб	300–340	0,04	0,2	56,9	15,3	47,9	12,4
ГНДБ	230–280	36,3	40,7	36,6	9,9	45,4	13,4
ГНДСульфид	250–300	2,8	38,0	50,9	14,7	33,6	8,7

Таблица 4.3.2

Характеристики разложения ароматических нитросоединений в 0,3мол. %-ных растворах в гексахлорбензоле [21]

Соединение	$T, ^\circ\text{C}$	$k, \text{с}^{-1}$ (300 $^\circ\text{C}$)	$E,$ ккал/моль	$\lg A$ (с^{-1})
ТНТ	215–250	$1,4 \cdot 10^{-5}$	46,5	12,9
ТНА	240–280	$5,0 \cdot 10^{-6}$	41,8	11,0
ГНДБ	230–280	$1,6 \cdot 10^{-5}$	36,6	12,9
ГНАБ	240–270	$6,3 \cdot 10^{-5}$	37,5	10,1
ГНДСульфид	250–300	$2,0 \cdot 10^{-5}$	50,9	14,7
ГНДФ	275–312	$2,0 \cdot 10^{-5}$	35,5	16,5
ГНБФ	260–292	$6,3 \cdot 10^{-5}$	41,6	11,7
ДАТНБ	290–320	$1,1 \cdot 10^{-5}$	44,2	11,0
ГНСт	250–300	$1,4 \cdot 10^{-5}$	45,2	12,9
ГНДСульфон	250–300	$3,2 \cdot 10^{-4}$	45,0	13,7
ТНФТД	290–330	$5,0 \cdot 10^{-7}$	62,1	17,4
ТПТ	295–334	$5,0 \cdot 10^{-5}$	50,1	14,8
ОНТ	292–334	$3,1 \cdot 10^{-5}$	50,5	14,7
Такот-1	290–330	$7,9 \cdot 10^{-6}$	45,7	12,3
Такот-2	290–330	$5,0 \cdot 10^{-7}$	62,1	17,4

Распад ароматических нитросоединений сопровождается автокатализом. Катализаторами являются вещества основной природы. Например, в случае ТНТ это динитроантранил, ароматические амины типа Ar_2NH , которые образуются в результате реакций нитроксильных радикалов $\text{Ar}_2\text{NO}^\cdot$ с активированными бензольными соединениями, и полимерные нитроксильные радикалы. Для полифункциональных нитросоединений характерен распад через несколько последовательно-каталитических

стадий, поэтому уравнение автокатализа первого порядка описывает лишь небольшие участки кинетических кривых [27]. Автокатализ сильно выражен для таких веществ, как ТНТ и тринитроанизол и слабо проявляется у тринитрокрезола, тринитрорезорцина и незамещенных нитросоединений. При соотношении констант $k_{кат}/k_n$ порядка 100 вклад каталитических реакций становится заметным уже на ранних стадиях превращения. В этих случаях возможен большой стабилизирующий эффект от веществ, разрушающих или связывающих нитроксильные радикалы и слабые ароматические амины.

К сожалению, из-за сложности процессов до сих пор нет достаточно обоснованных детальных химических схем разложения $ArNO_2$ в жидком состоянии и не разработаны способы стабилизации этих соединений.

4.4. Реакции в твердом состоянии

Разложение ароматических нитросоединений в твердом состоянии описано в ряде работ, обзор которых приведен в работе [28]. Характерной особенностью твердофазного распада является низкий тормозящий эффект кристаллической решетки, который можно оценить по соотношению начальных скоростей в жидкой и твердой фазах. В случае ГНАБ и ГНБФ скорости распада в твердой и жидкой фазах описываются одной аррениусовской зависимостью. По-видимому, при температурах разложения кристаллы этих соединений находятся в пластическом состоянии. Для ГНДСульфида, ГНОА, ТНФТД, ГНСт, ТАТНБ из зависимости скорости от размеров кристаллов и смачивания поверхности установлен очаговый характер разложения на дефектах кристалла, выходящих на поверхность. Но и в этих случаях тормозящий эффект невелик и, например, для ТАТНБ равен 2,8 в точке плавления. Близость скоростей $w_ж$ и $w_тв$ при локализации реакции в твердой фазе позволяет сделать вывод, что на самом деле твердая фаза ускоряет распад. Это может быть следствием цепного механизма реакции или концентрирования катализаторов на дефектах.

Характеристики начальных стадий распада твердых веществ приведены в табл. 4.4.1. Таблица дает представление об относительной стабильности ароматических нитросоединений как взрывчатых веществ. В отличие от относительных скоростей аррениусовские параметры, приведенные в табл. 4.4.1, не отличаются точностью (об этом свидетельствует выявленный в [28] компенсационный эффект, который является ложным), и экстраполяция данных за пределы использованных температурных интервалов не надежна.

Развитие реакции во времени характеризуется автокатализом, топохимическим ускорением и подплавлением. Соотношение скоростей $w_{макс}/w_n$ в твердой фазе выше, чем в жидкой. Известны случаи, когда жидкие продукты совсем не образуются (ТАТНБ, ГНСт, ТНФТД, такот-1), но высокий темп ускорения сохраняется. Самое сильное увеличение скорости ($w_{макс}/w_n = 300$) наблюдается у ТНФТД.

Высокоплавкие ароматические нитросоединения имеют значительный тормозящий эффект кристаллической решетки и являются рекордсменами среди ВВ по стабильности. Наиболее стабильными веществами являются ОНТ, ТПТ, ТНФТД. Температура, при которой для этих веществ $k_n = 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ (распад на 0,2% за 6 ч), близка к 250 °С. Для жидкого ТНБ она равна 220 °С.

Среди взрывчатых веществ ароматические нитросоединения имеют самую большую историю исследования, однако до сих пор механизм их распада в жидком и

Таблица 4.4.1

Характеристики термического разложения
твёрдых ароматических нитросоединений [28, 29]

Соединение	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{C}$	E , ккал/моль	$\lg A$ (c^{-1})	k, c^{-1} (250°C)	$k_{ж}/k_{тв}$ ($T_{пл}$)	$k_{p-p}/k_{тв}$ (300°C)
ДАТНБ	289	220–270	47,2	13,2	$3,6 \cdot 10^{-7}$	6	–
ТАТНБ	не пл.	284–320	41,2	11,6	$1,3 \cdot 10^{-6}$	–	2,8
ТНФЛГ	167	145–165	54,2	22,0	$0,2 \cdot 10^{-6}$	35	–
ГНДФ	240	215–230	50,0	–	$1,0 \cdot 10^{-7}$	4,5	3,2
ГНДСульфид	234	220–233	50,0	14,9	$1,0 \cdot 10^{-7}$	3,0	–
ГНДСульффон	334	220–270	26,0	5,2	$2,2 \cdot 10^{-6}$	–	16,9
ГНАБ	220	190–220	29,1	6,8	$4,5 \cdot 10^{-6}$	1,0	1,0
ГНСт	314	260–300	43,9	12,0	$4,8 \cdot 10^{-7}$	–	15,6
ГНОА	332	230–295	51,5	16,0	$3,2 \cdot 10^{-6}$	2,0	–
ТНФТД	345	300–350	48,0	11,7	$4,8 \cdot 10^{-9}$	–	2,0
Такот-1	380	310–350	56,0	15,4	$4,0 \cdot 10^{-8}$	–	18,0
Такот-2	380	310–350	45,4	11,7	$5,6 \cdot 10^{-8}$	–	3,2
ТПАМТ	304	250–290	61,4	19,0	$2,5 \cdot 10^{-8}$	–	–
ОНТ	360	300–350	67,3	18,5	$1,9 \cdot 10^{-9}$	–	50,8
ТПТ	355	300–350	64,4	18,2	$1,9 \cdot 10^{-9}$	–	125,0

твёрдом состоянии изучен плохо. Существенные пробелы имеются и по газофазным реакциям. Для них практически не изучены вторичные процессы. Неизвестны, например, реакции, в которых происходит расщепление бензольного кольца и его окисление. Нет единого мнения и о механизме первой стадии в газовой фазе для полинитросоединений с *орто*-расположением нитрогрупп. Для суждения о механизме распада ArNO_2 чаще всего используются данные по составу продуктов и приближённые теоретические расчеты, не подкреплённые кинетическими измерениями. Это приводит к появлению новых гипотез о механизме, например о распаде молекулы тринитротриаминобензола на две части по связям C–C [30] или о прямой реакции $\text{ArNO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{ArNOOH} + \text{R}$ [31], но не даёт надёжного решения проблемы. Недостатки и основные задачи изучения распада ArNO_2 подробно рассмотрены в работе [32].

ЛИТЕРАТУРА

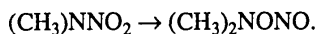
1. Матвеев В.Г., Назин Г.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. С. 774–778.
2. Матвеев В.Г., Дубихин В.В., Назин Г.М. // Там же. 1976. С. 280–285.
3. Матвеев В.Г., Дубихин В.В., Назин Г.М. // Там же. 1978. С. 783–786.
4. Gonzalez A.C., Larson C.W., McMillan D.E., Golden D.M. // J. Phys. Chem. 1985. Vol. 89. P. 4809–4814.
5. Пальм В.А. // Успехи химии. 1961. Vol. 30. P. 1069–1123.
6. Храповский Г.М., Ермакова Е.А., Рафеев В.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1994. С. 2118–2122.
7. Tsang W., Robaugh D., Mallard W.G. // J. Phys. Chem. 1986. Vol. 90. P. 5368–5373.
8. Корсунский Б.Л., Степанов В.Р., Федотов А.А., Назин Г.М. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. С. 775–777.
9. Fields R.E., Meyerson S. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. Vol. 89. P. 3224–3228.
10. McCarthy E., O'Brien K. // J. Org. Chem. 1980. Vol. 45. P. 2086–2088.
11. Коробан В.А., Максимов Ю.Я. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. С. 775–780.
12. Brown J. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. Vol. 7. P. 2480–2488.
13. Матвеев В.Г., Дубихин В.В., Назин Г.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 474–477.
14. Shackelford S.A., Beckmann J.W., Wilke J.S. // J. Org. Chem. 1977. Vol. 26. P. 4201–4206.

15. *Turner A.G., Davis L.P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984. Vol. 106. P. 5447–5451.
16. *He Y.E., Cui J.P., Mallard W.C., Tsang W.* // Ibid. 1988. Vol. 110. P. 3754–3759.
17. *Allen C.F.H., Happ G.P.* // Canad. J. Chem. 1964. Vol. 42. P. 650–654.
18. *Fields E.K., Meyerson S.* // J. Org. Chem. 1972. Vol. 37. P. 3861–3866.
19. *Mallory F.B., Schneller K.E., Wood C.S.* // Ibid. 1961. Vol. 26. P. 3312–3316.
20. *Максимов Ю.Я., Сопранович В.Ф.* // Горение и взрыв: Материалы IV Всесоюз. симпози. по горению и взрыву. М.: Наука, 1977. С. 619–623.
21. *Максимов Ю.Я., Козут Э.Н.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. С. 1400–1404.
22. *Peide L., Brower K.K.* // Proc. of XVIII Intern. pyrotechnics seminar combined with II Beijing Intern. symp. of pyrotechnics and explosives. Beijing, 1991. Vol. 1. P. 473–477.
23. *Janzen E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1965. Vol. 87. P. 3531–3532.
24. *McKinney T.M., Warren L.F., Goldberg I.B., Swansen J.T.* // J. Phys. Chem. 1986. Vol. 90. P. 1008–1101.
25. *Богуславская Н.И., Мартыанова Г.Ф., Якимченко О.Е. и др.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 220. С. 617–620.
26. *Guidre R.M., Davis L.P.* // Thermochim. acta. 1979. Vol. 32. P. 1–18.
27. *Дубихин И.И., Матвеев В.Г., Назин Г.М.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. С. 266–271.
28. *Максимов Ю.Я., Козут Э.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1977. Т. 20. С. 349–356.
29. *Максимов Ю.Я., Кучина Т.А., Козут Э.Н.* // Химическая физика конденсированных взрывчатых систем. М., 1979. С. 28–30. (Тр. МХТИ; Вып. 104).
30. *Farber M., Srivastava R.D.* // Combust. and Flame. 1981. Vol. 42. P. 165–171.
31. *Brill B., James K.T.* // Chem. Rev. 1993. Vol. 93. P. 2667–2692.

ВТОРИЧНЫЕ НИТРАМИНЫ

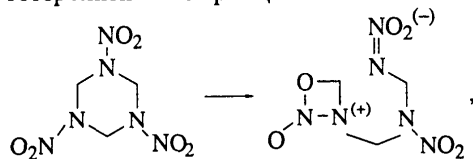
5.1. Первая стадия разложения

Термическое разложение вторичных нитраминов, к которым принадлежат важнейшие ВВ – гексоген и октоген, всегда начинается с разрыва связи N–NO₂. Нередко, однако, предлагались и иные механизмы первой стадии разложения. Так, для простейшего вещества этого класса – диметилнитрамина (ДМНА) – на основании состава продуктов (CH₂O, NO, NO₂) лазерно-индуцируемого пиролиза в молекулярном пучке при 900 К было сделано заключение [1] о протекании наряду с разрывом связи N–N еще и нитро-нитритной перегруппировки



Эти данные не были подтверждены в более поздней экспериментальной работе [2] (по-видимому, в [1] наблюдали продукты фотолиза). Кроме того, перегруппировка не согласуется с квантово-химическими расчетами [3], которые также подтверждают первичный разрыв связи N–N. Самые разнообразные механизмы первой стадии были предложены для циклических нитраминов, гексогена и октогена (см. обзор [4]):

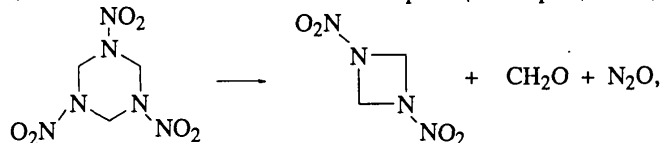
расширение цикла с выбросом NO₂ и CH₂O



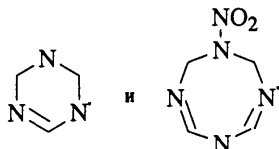
гомолитический разрыв связи C–N, элиминирование HNO₂ через 4- или 5-членное переходное состояние, распад на фрагменты CH₂NNO₂.

Все эти механизмы были отклонены в работе [4] по энергетическим причинам. Источником ошибочных трактовок являлось отнесение продуктов вторичных реакций к первой стадии распада.

Ошибочной оказалась и гипотеза о реакции сокращения цикла

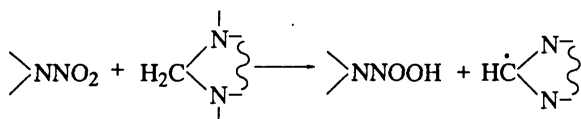


которую постулировали [5, 6] при исследовании гексогена и октогена методом высоковакуумного пиролиза. В работе [7] показано, что частицы с $m/e = 148$ [т.е. $(\text{CH}_2\text{NNO}_2)_2$] образуются из молекул нитраминов при электронном ударе, а не в результате термического разложения (в [5] эти процессы не были разделены). Наоборот, фрагменты первичных продуктов распада гексогена и октогена [7]

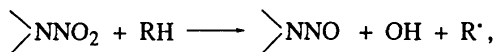


свидетельствуют о сохранении циклов в первых стадиях разложения.

Для твердого октогена на основании структурного факта тесного контакта (меньше ван-дер-ваальсовых радиусов) нитрогруппы одной молекулы с углеродным атомом другой предложена [8] бимолекулярная реакция прямого отщепления атома водорода



Большой выход нитрозопроизводных гексогена при разложении в растворах, изотопные эффекты растворителя [9] и дейтерооктогена [10] также послужили основанием для введения реакции



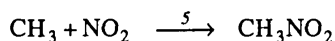
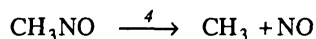
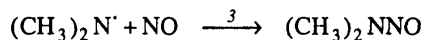
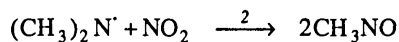
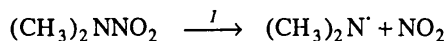
где RH – молекула растворителя или самого нитрамина.

Кинетически, однако, никогда не наблюдались процессы, более быстрые, чем разрыв связи $\text{N}-\text{N}$. Постоянство энергии активации для начальной стадии, которая в алифатическом ряду нитраминнов лежит в пределах 38–40 ккал/моль, свидетельствует о неизменности механизма у разных веществ и в разных агрегатных состояниях.

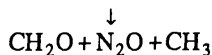
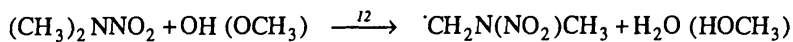
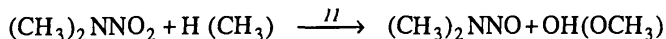
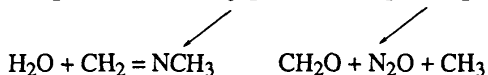
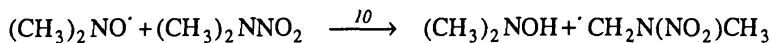
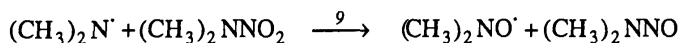
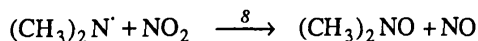
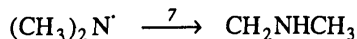
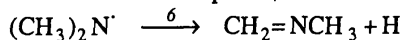
5.2. Вторичные реакции

Для ДМНА в работе [3] приведена следующая схема вторичных реакций, объясняющая образование главного продукта, диметилнитрозамина, и побочного продукта, нитрометана [11]:

С х е м а 5.2.1

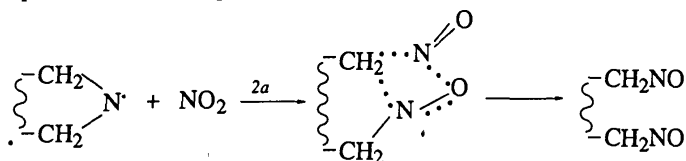


Возможны также реакции:

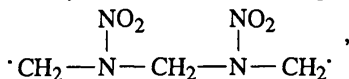


Реакция 6 будет преобладать при низких давлениях. Реакция 9, наоборот, может проявляться при большом давлении паров ДМНА [2]. Появление атомов Н и радикалов CH_3 может иметь следствием короткие (из-за ингибирования посредством NO и NO_2) цепные процессы.

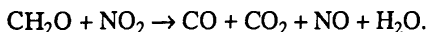
Аналогичным образом протекают и реакции распада циклических нитраминов. Раскрытие циклов по реакции типа 2 (2a)



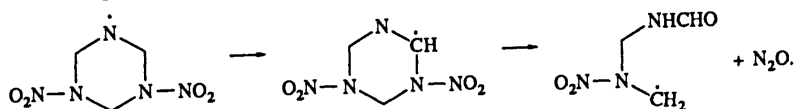
с последующим отрывом NO приводит к структурам



которые легко расщепляются на CH_2O и N_2O – главные продукты распада гексогена и октогена. Реакция 2a может идти только на ранних стадиях, когда еще низка концентрация CH_2O , связывающего NO_2 в очень быстрой цепной реакции окисления

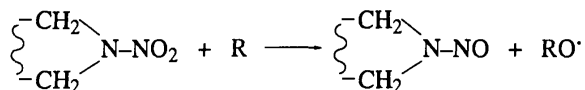


Цикл может раскрываться и в других реакциях, например, при внутри- или межмолекулярном окислении после появления свободной валентности на атоме углерода. Наиболее вероятен процесс

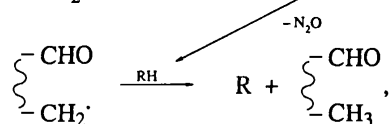
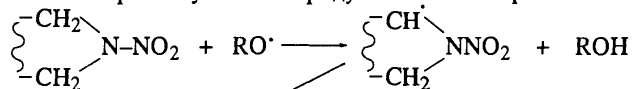


По реакции типа 6 из гексогена образуются производные триазина [7]. О наличии

цепных реакций типа 11–12 при распаде циклических нитраминов свидетельствует ингибирующее влияние NO на газофазный распад гексогена и пентогена [12]. В углеводородных растворителях RH из-за передачи свободной валентности от Н, N^\cdot , N-O^\cdot на молекулы растворителя усиливается образование нитрозосоединений

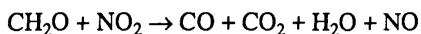
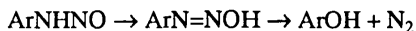
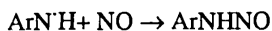
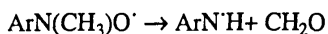
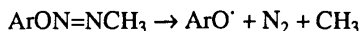
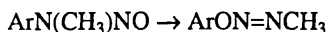
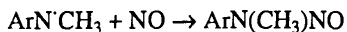
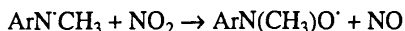
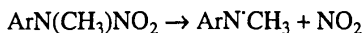


в качестве промежуточных продуктов и может развиваться цепной процесс



благодаря которому наблюдается кинетический изотопный эффект растворителя. В случае тетрила в продуктах обнаружены пикриновая кислота и соединения CH_4 , CH_3ONO_2 , CH_3ONO , образующиеся через радикал CH_3^\cdot . Для тетрила и его аналогов предложена следующая схема распада [13]:

С х е м а 5.2.2



Многообразие вторичных реакций приводит к образованию большого числа конечных продуктов распада (см. обзор [14]). Так, из гексогена кроме N_2 и всех видов оксидов азота и углерода получаются HCN , HCOOH , HCOOCH_3 , HCOONHCHO , NH_3 , 1,2-дигидро-сим-триазин, полимеры $(\text{CH}_2\text{NO}_2\text{CH}_2)_n$ и еще около 10 неидентифицированных соединений. Часть из них катализирует распад по механизму окислительно-восстановительного (цепного) или кислотно-основного катализа. В виду слабой эффективности катализаторов и их малой концентрации степень автокатализа при разложении вторичных нитраминов обычно мала.

Вторичные реакции распада играют роль при детонации и взрыве, поскольку в них выделяется тепло. С помощью методов быстрого нагрева [15, 16] ($100^\circ\text{C}/\text{с}$) распад гексогена легко разделяется на две стадии, первую – эндотермическую – и вторую – экзотермическую, обусловленную окислением органических частиц посредством NO_2 и NO.

5.3. Кинетические данные

Все кинетические данные по распаду вторичных нитраминов приведены в табл. 5.3.1.

Несмотря на разброс данных, обусловленный несовершенством методик, не разделяющих начальные и каталитические стадии или фазовые состояния вещества, а также неучетом побочных факторов, влияющих на разложение твердых веществ (см. с. 16), можно проследить ряд вполне определенных закономерностей, касающихся влияния строения на стабильность нитраминов. Главная заключается в том, что связь N–NO₂ является консервативной и слабо поддается индукционному влиянию заместителей. Соответственно и скорости разложения в ряду нитраминов меняются в сравнительно небольших пределах. Так, по данным табл. 5.3.1, установлена [49] очень слабая зависимость константы скорости от индукционного эффекта заместителей в R¹N(NO₂)R² (первые семь соединений)

$$\lg k = 0,495(\sigma_{R^1}^* + \sigma_{R^2}^* - 4,34).$$

В тетрале бензольное кольцо снижает $D(C-N)$ всего на 5 ккал/моль по сравнению с алкильными заместителями, в то время как для связей C–C, C–H, C–Hal величина этого снижения равна 15–20 ккал/моль. Существенное значение имеет геометрическое строение нитраминной группы. Пентоген и гексоген имеют по две пирамидальные нитраминные группы, и скорость их разложения в парах (с ингибиторами) на порядок выше, чем у ДМНА, диэтилнитрамина, октогена и других соединений, имеющих только плоские нитраминные группы. В работе [12] установлено, что $D(N-N)$ в плоских нитраминных группах равна 40,5 ккал/моль, а в пирамидальных – 37,7 ккал/моль. Среднее значение предэкспоненциального фактора при разрыве связи N–NO₂ равно 10^{14,5} с⁻¹. Таким образом, в газовой фазе скорость мономолекулярного разложения нитраминов определяется числом и строением нитрогрупп. В наблюдаемую константу скорости возможен вклад цепных процессов. Гетерогенные реакции при разложении паров нитраминов не наблюдались. В инертных растворителях и в расплаве скорости близки к газовым. Возможно некоторое замедление распада из-за клеточного эффекта. Жидкофазные реакции протекают, как правило, с относительно слабым автокатализом. В отличие от диметилнитрозамина, который значительно стабильнее ДМНА, циклические N-нитрозосоединения менее стойки, чем нитрамины, и образуются только как промежуточные продукты.

В твердом состоянии скорости разложения значительно ниже, чем в жидкой фазе или в парах. Чем больше энтальпия сублимации, температура плавления и молекулярная масса вещества, тем сильнее тормозится реакция в кристаллической решетке. Рекордные значения соотношения $k_r/k_{тв} = 10^3 + 10^4$ получены для хорошо очищенных образцов β-октогена и гексогена. В этих случаях реакция локализуется на поверхности и дефектах кристалла, и энергия активации $E_{тв}$ совпадает с E_r [12]. Сильное влияние на разложение твердого гексогена и октогена, так же как и других нитраминов, оказывают разложение через газовую фазу, взаимодействие с газообразными продуктами, подплавление и особенно чистота образца. Влиянием этих факторов объясняется разброс экспериментальных данных по $k_{тв}$ и соответственно широкий диапазон наблюдаемых величин $k_r/k_{тв}$.

Нитрамины, в частности циклические нитрамины с высокими температурами плавления и особенно октоген, имеющий три модификации с разными скоростями

Таблица 5.3.1

Кинетические характеристики реакций разложения вторичных нитрамин

Соединение	Состояние	Метод	T, °C	E, ккал/моль	lgA (с ⁻¹)	k · 10 ⁵ , с ⁻¹ (200°C)	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8
Диметилнитрамин	Газ	ММ*1		46,2	15,8	0,3	[4]
	"	ММ	180–240	40,6	14,1	0,9	[11]
	"	ММ		40,8	14,1	1,8	[17]
	Газ + CH ₂ O	ММ	180–240	38,9	13,7	0,6	[18]
Диэтилнитрамин	"	ММ	180–240	41,6	15,1	1,3	[19]
	"	ММ	200–240	42,1	14,8	2,2	[19]
N-Нитроморфолин	Газ	ММ	210–245	38,9	13,6	4,2	[14]
N,N-Динитропиперазин	"	ММ	200–240	38,2	13,6	8,9	[12]
	Газ + NO	ММ	220–250	36,1	12,0	0,2	[12]
	Раствор в НБ*2	ММ	225–245	37,1	12,0	0,8	[20]
	Расплав	ММ	216–250	47,4	17,3	2,5	[20]
	Раствор в ТНБ*2	ММ	230–245	45,8	15,7	0,4	[21]
1,3-Динитро-1,3-диазациклопентан (пентоген)	Газ	ММ	170–200	35,0	13,5	213	[12]
	Газ + NO	ММ	170–200	40,4	15,6	87	[12]
	Раствор в ДНБ*2	ММ	170–210	37,4	13,6	26	[20]
	Раствор в ТНБ	ММ	120–210	37,9	14,0	29	[21]
	Расплав	ММ	135–200	37,1	13,9	57	[20]
транс-1,4,5,8-Тетранитро-1,4,5,8-тетраазадекалин	Твердое	ДСК	204–234	50,1	18,9	6	[22]
1,3,5-Тринитро-1,3,5-триаза-циклогексан (гексоген)	Газ	ДСК	–	34,1	13,5	550	[23]
	"	ММ	170–190	30,0	11,7	690	[24]
	"	ММ	170–200	35,0	13,5	213	[12]
	Газ + NO	ММ	170–200	40,4	15,6	85	[12]
	Газ	ММ		40,4	16,0	220	[25]
	Раствор в ТНТ	ММ	195–280	41,0	15,5	40	[23]
	Раствор в ДЦГФ*2	ММ	201–280	41,5	15,4	33	[23]
	Раствор в ДНБ	ММ	160–200	39,7	14,3	9	[26]
	Раствор в ТНТ	ММ	166–184	36,9	13,9	71	[27]
	Раствор в БФ*2	ММ	–	37,8	14,5	11	[27]

Таблица 5.3.1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
1,3,5,7-Тетранитро-1,3,5,7-тетра- азациклооктан (октоген)	Раствор в ПФЭ* ²	ДСК	–	48,0	–	–	[28]
	Расплав	ММ	213–299	47,5	18,5	35	[23]
	"	ДСК	–	67,4	–	–	[28]
	"	ГЖХ	–	48,7	19,2	53	[29]
	"	ДСК	210–261	45,2	–	–	[30]
	"	ДСК	–	43,1	16,4	31	[31]
	"	Кл* ¹	204–225	41,0	–	–	[32]
	"	ДСК	–	42,0	–	–	[32]
	"	ДСК	204–240	50,1	19,6	28	[33]
	"	ТГА	205–220	47,8	18,7	41	[34]
	"	ММ	150–197	50,9	18,6	12	[35]
	"	ММ	150–197	52,0	19,1	12	[26]
	"	ММ	140–190	39,8	11,2	0,01	[36]
	"	ММ	178–200	45,5	17,7	48	[37]
	"	ММ	170–198	43–63	–	–	[38]
	Твердое + + CH ₂ O	ММ	170–197	44,0	–	–	[39]
	Твердое	Зж* ¹	–	52,4	–	–	[40]
	"	ММ	–	41,5	14,5	2	[41]
	"	ММ	130–180	39,5	11,7	0,03	[24]
	Газ	ММ	171–215	52,9	20,2	2630	[24]
	"	ММ	230–250	32,0	13,2	6	[23]
	"	ММ	205–280	39,5	14,2	9	[12]
	"	ММ	–	38,0	12,5	0,9	[25]
	Раствор в ДНБ	ММ	171–215	44,9	16,0	1,5	[26]
	Расплав	ММ	271–314	52,7	19,7	2,3	[23]
	"	ДСК	271–285	51,3	18,8	1,2	[37]
	"	ДСК	–	44	–	–	[32]
	Твердое	ММ	176–230	37,9	11,2	0,04	[26]
	"	ДТА	245–280	59–67	–	–	[43]
	"	ДСК	–	180	–	–	[30]
	"	ММ	150–170	36,0	10,8	0,15	[41]
	"	ММ	180–210	41,0	12,8	0,1	[24]
	"	ДТА	180–280	41,2	14,3	2,0	[44]
	"	ДТА	160–250	27,0	10,0	170	[44]
	"	ДСК	251–263	42,0	–	–	[32]
	"	ММ	261–276	49,0	17,8	0,55	[45]
	"	ММ	130–180	37,9	9,2	10 ^{–3}	[46]
1,4-Динитротетрагидроимидазо- [4,5- <i>d</i>]имидазо-2,3 (1Н, 3Н)-дион	Твердое	ДСК	225–245	52,0	20,9	27	[47]
1,5-Диацетил-3,7-динитро- 1,3,5,7-тетраазациклооктан	Твердое	ДСК	250–270	42,6	15,3	4,0	[47]
1,5-Метано-3,7-динитро-1,3,5,7- тетраазациклооктан	Твердое	–	–	45,9	16,6	4,0	[48]

Таблица 5.3.1 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
NO ₂ C ₂ H ₅	"	ММ	144–165	33,3	13,9	3330	[49]
NO ₂ <i>n</i> -C ₃ H ₇	"	ММ	135–155	32,7	13,3	1548	[49]
NO ₂ <i>изо</i> -C ₃ H ₇	"	ММ	130–150	33,5	14,2	4786	[49]

*ММ – манометрический метод, Кл – изотермическая калориметрия, Зж – метод зажигания.

**НБ – нитробензол, ТНБ – тринитробензол, ДЦГФ – дициклогексилфталат, БФ – бензофенон, ПФЭ – полифениловый эфир, Фс – ферроцен.

разложения, являются хорошими моделями для изучения общих закономерностей мономолекулярных реакций в твердой фазе, как гомогенных, так и локализованных.

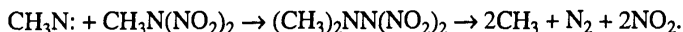
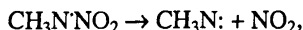
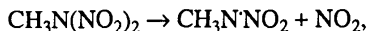
В ряде работ (см. обзор [14]) изучено разложение гексогена как практически важного ВВ под действием физических факторов: удара, электрического поля, вибрации. Для кинетики представляет интерес влияние давления на реакцию в твердой фазе.

Распад β-октогена исследован [61] методом FTIR при давлениях 3,6–6,5 ГПа и температурах 255–310°C. Судя по закону скорости, до 5,5 ГПа реакция протекает мономолекулярно (первый порядок), а выше 5,5 ГПа – бимолекулярно. Давление тормозит распад, и объем активации имеет при всех температурах постоянное значение 4,1 см³/моль. В то же время энергия активации уменьшается при увеличении давления от 120 ккал/моль при 3,6 ГПа до 37,5 ккал/моль при 6,5 ГПа. При этом энтропия активации меняется от 0,6 до 0,047 э.е. (290°C). Аномально большая $E_{\text{акт}}$ при 3,6 ГПа связана, по-видимому, с эффектом подплавления вещества, который исчезает при более высоких давлениях. В работе [62] не наблюдали изменения $E_{\text{акт}}$ с ростом давления до 5 ГПа. Существенным фактором является смена механизма при $P > 5,5$ ГПа. Наиболее вероятной причиной, как считается в [61], является реакция октогена с ожигенными оксидами азота и другими продуктами. При $P > 5,5$ ГПа ΔG^* реакции стремится к нулю, и этот факт объясняет причину взрыва октогена при больших давлениях.

Если в молекуле вторичного нитрамина заменить одну алкильную группу на электроотрицательный заместитель, например F или NO₂, то происходит сильное уменьшение прочности связи N–NO₂ и соединения становятся малостабильными.

Так, N-нитро-N-фторамины, RNFNO₂, быстро разлагаются уже при 50–80°C, имеют низкие энтальпии (23–30 ккал/моль) и положительные энтропии активации (1–10 э.е.) [63, 64]. Механизм распада этих соединений не установлен.

Более подробно изучено разложение N,N-динитраминов RN(NO₂)₂ [65, 66]. Для них определены скорости мономолекулярных реакций в газовой фазе (табл. 5.3.2), в случае динитрометиламина выполнен полный количественный анализ продуктов и найдено распределение в них метки ¹⁵N, находившейся в NO₂-группе исходной молекулы [66]. На ранних стадиях разложения протекают следующие реакции:

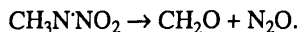


При степенях превращения до 2% N₂ образуется из аминного азота. Приме-

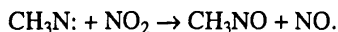
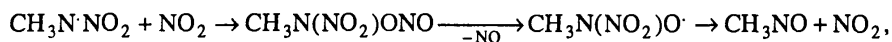
Константы скорости и активационные параметры термического распада $\text{RN}(\text{NO}_2)_2$ [65]

R	$k \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$			$E, \text{ккал/моль}$	$\lg A (\text{с}^{-1})$
	50°C	65°C	85°C		
CH_3	2,5	17	190	28,2	14,8
C_2H_5	3,5	26	330	29,6	15,6
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	2,8	23	280	30,9	16,4
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	3,5	20	270	29,5	15,5

чительно, что нитраминный радикал $\text{CH}_3\text{N}^{\cdot}\text{NO}_2$ является малоактивным. Он не реагирует с молекулами исходного вещества, не претерпевает внутримолекулярного окисления



Самым быстрым каналом его гибели является распад с образованием метилнитрена. По мере накопления NO_2 преобладающими становятся реакции окисления:



В отличие от ковалентных соединений $\text{RN}(\text{NO}_2)_2$ ионные соли $\text{M}^+\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ стабильны, по крайней мере в твердом состоянии [67].

ЛИТЕРАТУРА

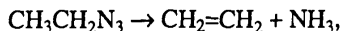
1. Stewart P.H., Jeffries J.B., Zellweger J.-M. et al. // J. Phys. Chem. 1989. Vol. 93. P. 3557–3563.
2. Lazaron Y.G., Papagiannakopoulos P. // Ibid. 1990. Vol. 94. P. 7114–7119.
3. Yue L., Zehna T., Henning X. // Proc. of XVII Intern. pyrotechnics seminar combined with II Beijing Intern. symp. on pyrotechnics and explosives. Beijing, 1991. Vol. 1. P. 466–472.
4. Shaw R., Walter F.E. // J. Phys. Chem. 1977. Vol. 81. P. 2572–2576.
5. Farber M., Srivastava R.D. // Chem. Phys. Lett. 1979. Vol. 64. P. 307–310.
6. Farber M., Srivastava R.D. // Ibid. 1981. Vol. 80. P. 345–349.
7. Степанов В.Р., Федотов А.А., Павлов А.Н., Назин Г.М. // Кинетика химических реакций. Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1980. С. 97–100.
8. Batten J.J. // Austral. J. Chem. 1971. Vol. 24. P. 945–954.
9. Hoffsommer J.C., Glover D.J. // Combust. and Flame. 1985. Vol. 59. P. 303–310.
10. Shackelford S.A., Coolidge M.B., Gashgarian B.B. et al. // J. Phys. Chem. 1985. Vol. 89. P. 3118–3126.
11. Flournoy J.M. // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 36. P. 1106–1107.
12. Буров Ю.М., Назин Г.М. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. С. 12–17.
13. Степанов Р.С., Шанько В.Н., Медведица И.П., Кузнецов Л.А. // Физическая химия. Красноярск: Сибир. технол. ин-т, 1965. Вып. 2. С. 3–5.
14. Дубовицкий Ф.И., Корсунский Б.Л. // Успехи химии. 1981. Т. 1. С. 1828–1871.
15. Brill T.B. // Combust. and Flame. 1985. Vol. 62. P. 213–214.
16. Липтенков Б.К., Борисов В.П., Григорьев Ю.М., Столяров П.Н. // Химическая физика процессов горения и взрыва: Кинетика химических реакций. Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1989. С. 107–110.
17. Корсунский Б.Л., Дубовицкий Ф.И. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 155. С. 402–405.
18. Корсунский Б.Л., Дубовицкий Ф.И., Ситонина Г.В. // Там же. 1967. Т. 174. С. 1126–1128.
19. Корсунский Б.Л., Дубовицкий Ф.И., Шурыгин Е.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. С. 1452–1455.
20. Ситонина Г.В., Корсунский Б.Л., Пятаков Н.Ф. и др. // Там же. 1979. С. 311–314.
21. Лурье Б.А., Ивахов В.Н. // Химическая физика конденсированных взрывчатых систем. М., 1979. С. 12–19. (Тр. МХТИ; Вып. 104).

22. Ronqu H., Zhengounan Y., Yanjun L. // *Thermochim. acta*. 1988. Vol. 123. P. 135–151.
23. Robertson A.I.B. // *Trans. Faraday Soc.* 1949. Vol. 45. P. 85–93.
24. Беляева М.С., Клименко Г.К., Бабайцева Л.Т., Столяров П.Н. // *Химическая физика процессов горения и взрыва: Кинетика химических реакций*. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1977. С. 47–50.
25. Максимов Ю.Я., Апалкова В.Н., Браверман О.В., Соловьев А.И. // *Журн. физ. химии*. 1985. Т. 59. С. 342–345.
26. Максимов Ю.Я. // *Теория взрывчатых веществ*. М.: Высш. шк., 1967. С. 73–84. (Тр. МХТИ; Вып. 53).
27. Wildy J. // *Symp. on chemical problems connected with the stability of explosives*. Stockholm, 1967. P. 51–65.
28. Rogers R.N., Morris E.D. // *J. Anal. Chem.* 1966. Vol. 38. P. 412–414.
29. Rouch F.C., Fanelli A.J. // *J. Phys. Chem.* 1969. Vol. 73. P. 1604–1610.
30. Hall P.G. // *Trans. Faraday Soc.* 1971. Vol. 67. P. 556–562.
31. Rogers R.N., Daub G.W. // *J. Anal. Chem.* 1973. Vol. 45. P. 596–600.
32. Kishore K. // *Ibid.* 1978. Vol. 50. P. 1079–1083.
33. Rogers R.N., Smith L.S. // *Thermochim. acta*. 1970. Vol. 1. P. 1–9.
34. Oyumi Y. // *Prop. Explos. Pyrotechn.* 1988. Vol. 13. P. 41–47.
35. Андреев К.К. // *Термическое разложение и горение взрывчатых веществ*. М.: Наука, 1966. С. 67–71.
36. Буров Ю.М., Назин Г.М. // *Хим. физика*. 1984. Т. 3. С. 1126–1130.
37. Бон С. // *Химия твердого состояния* / Под ред. В.М. Гарнера. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С. 335–353.
38. Batten J.J. // *Austral. J. Chem.* 1970. Vol. 23. P. 749–755.
39. Batten J.J. // *Ibid.* 1971. Vol. 24. P. 2025–2029.
40. Мельников М.А., Никитин В.В. // *Физика горения и взрыва*. 1972. Т. 8. С. 591–593.
41. Клименко Г.К. // *Горение и взрыв*. М.: Наука, 1972. С. 785–788.
42. Rogers R.N. // *Thermochim. acta*. 1972. Vol. 3. P. 437–447.
43. Maycock J.N., Pai Verneker V.R. // *Explosivstoffe*. 1969. Vol. 17. P. 5–8.
44. Медведев А.И., Сакович Г.В., Константинов В.В. // *Совещ. по кинетике и механизму хим. реакций в твердом теле: Тез. докл.* Новосибирск: Ин-т физ.-хим. основ переработки минерального сырья СО АН СССР, 1977. Ч. 1. С. 163–165.
45. Goshgarian B.V., Brill T.B., Karpowich R.J. // *J. Phys. Chem.* 1982. Vol. 86. P. 4260–4265.
46. Буров Ю.М., Манелис Г.Б., Назин Г.М. // *Хим. физика*. 1985. Т. 4. С. 956–962.
47. Zeman S., Dimun M. // *Prop. Explos. Pyrotechn.* 1990. Vol. 15. P. 217–221.
48. Zeman S., Dimun M., Truchlik S. // *Thermochim. acta*. 1974. Vol. 78. P. 181–184.
49. Степанов Р.С., Шанько В.Н., Медвецкая И.П., Городецкая В.М. // *Химическая физика процессов горения и взрыва: Кинетика химических реакций*. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1977. С. 56–58.
50. Шанько В.Н., Степанов Р.С. // *Физическая химия*. Красноярск, 1974. Вып. 1. С. 190–197.
51. Степанова М.А., Твердохлебова В.П., Степанов Р.С. и др. // *Журн. орган. химии*. 1977. Т. 13. С. 1364–1368.
52. Корсунский Б.Л., Киселева Л.Я., Рамушев В.И., Дубовицкий Ф.И. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1974. С. 1778–1781.
53. Robertson A.J.B., Yoffe A. // *Nature*. 1948. Vol. 161. P. 806–807.
54. Cook M.A., Abegg M.T. // *Industr. Eng. Chem.* 1956. Vol. 48. P. 1090–1095.
55. Дубовицкий Ф.И., Рубцов Ю.И., Манелис Г.Б. // *Изв. АН СССР. ОХН*. 1960. С. 1763–1766.
56. Дубовицкий Ф.И., Манелис Г.Б., Смирнов Л.П. // *Журн. физ. химии*. 1961. Т. 35. С. 521–529.
57. Farmer R.C.J. // *J. Chem. Soc.* 1920. Vol. 117. P. 1603–1606.
58. Hinshelwood C.N. // *Ibid.* 1921. Vol. 119/120. P. 721–726.
59. Cook M.A. // *The science of high explosives*. N.Y.: Reinhold; L.: Chapman and Hall, 1963. Chap. 8. (440 p.).
60. Rogers R.N., Smith L.S. // *J. Anal. Chem.* 1967. Vol. 39. P. 1024–1025.
61. Piermarini G.J., Blok S., Miller P.J. // *J. Phys. Chem.* 1987. Vol. 81. P. 3872–3878.
62. Lee E.R., Sondborn R.H., Stromberg H.D. // *Proc. V Symp. (Intern.) detonation: Washington: U.S. Gover. Print. Office*, 1972. P. 331–333.
63. Graff M., Gotzmer C., Jr., McQuiton W.E. // *J. Org. Chem.* 1967. Vol. 32. P. 3827–3830.
64. Graff M., Gotzmer C., Jr., McQuiton W.E. // *J. Chem. Eng. Data*. 1969. Vol. 14. P. 513–514.
65. Корсунский Б.Л., Ситонина Г.В., Федоров Б.С. и др. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1989. С. 790–793.
66. Чарский В.В., Павлов А.Н., Назин Г.М. и др. // *Там же*. С. 794–797.
67. Лукьянов О.А., Горелик В.П., Тартаковский В.А. // *Там же*. 1994. С. 94–97.

ОРГАНИЧЕСКИЕ АЗИДЫ

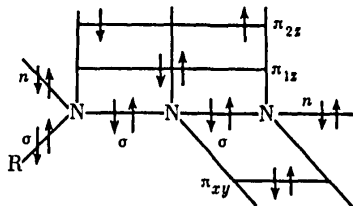
Термическому превращению органических азидосоединений посвящено большое число исследований, начало которых восходит к работе Курциуса 1922 г. [1]. Большинство статей на эту тему рассмотрено в обзорах [2, 3]. В настоящее время возможно обобщенное описание термического распада азидов, хотя некоторые детали этих реакций до сих пор не выяснены.

Распад органических азидов RN_3 в подавляющем большинстве случаев происходит путем разрыва связи $RN-N_2$ с образованием синглетного нитрета RN : и молекулы азота в основном состоянии ($X^1\Sigma_g^+$). Иногда этот процесс протекает синхронно со скелетной перегруппировкой группы RN . Других реакций, например элиминирования NH_3



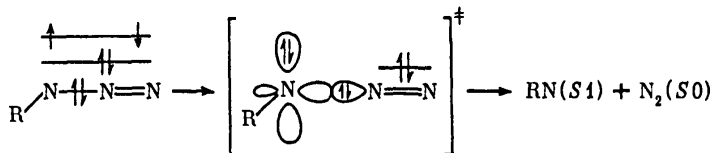
не наблюдается. Лимитирующая стадия разрыва связи $RN-N_2$ может быть классифицирована как элиминирование, а не радикальный распад, так как в ней образуются N_2 и одна двукратно валентно-дефицитная частица – нитрен.

В исходном состоянии у молекулы RN_3 , как и у аллильного аниона $(CH_2 \cdots CH \cdots CH_2)^-$, трехцентровая трехуровневая π -система, образованная в результате перекрывания трех p -орбиталей, заселена двумя парами электронов.



Одна пара π_2 -электронов заселяет низкоэнергетический уровень и обеспечивает связывающее взаимодействие между всеми тремя атомами фрагмента $-N_3$. Другая пара π_2 -электронов занимает несвязывающий, слабаразрыхляющий уровень.

Разрыв связи $RN-N_2$ происходит по "гетеролитическому" типу, т.е. новая неподеленная пара молекулы азота образуется не из одного электрона σ -связи и одного p -электрона дипольярофильной группы $-N_3$, а из связывающей пары σ -электронов, локализованной между RN - и $-NN$.



Именно этот процесс разрешен по правилам сохранения спина и орбитальной симметрии и приводит к образованию нитрена в синглетном состоянии $S1$.

6.1. Алифатические азиды

Среди органических азидов наибольший уровень термической стабильности имеют азиды алифатического типа. Кинетические данные по распаду этих соединений приведены в табл. 6.1.1. Строение алкильной группы слабо влияет на скорость разложения, и основной вид влияния является индукционным, что, например, ясно видно в ряду серии соединений 13 табл. 6.1.1. Прочность связи $\text{HN}-\text{N}_2$ в азотистоводородной кислоте (46 ккал/моль [11]) на 5 ккал/моль больше, чем $D(\text{CH}_3\text{N}-\text{N}_2)$. Это свидетельствует о том, что положительный индукционный эффект алкильной группы стабилизирует нитрен и, следовательно, переходное состояние реакции.

Таблица 6.1.1

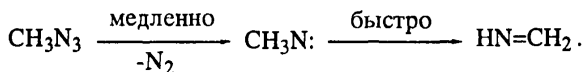
Кинетические параметры разложения алифатических азидов

№ п/п	Соединение	Условия	T, °C	E, ккал/моль	lgA (с ⁻¹)	Литература
1.1	CH_3N_3	Газ	150–200	40,5	14,45	[4]
1.2			200–240	43,5	15,58	[5]
2.1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3$	"	150–200	40,1	14,50	[6]
2.2		"	200–240	39,7	14,30	[7]
3	<i>n</i> -PrN ₃	"	150–200	39,4	14,18	[6]
4	<i>изо</i> -PrN ₃	"	150–200	38,5	13,86	[6]
5.1	цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3$	"	170–220	39,1	13,70	[8]
5.2		ЭБ*	111–139	47,8	17,87	[9]
6.1	PhCH_2N_3	Газ	180–215	38,0	13,85	См.*
6.2		"	160–200	39,0	14,34	[8]
7	$\text{N}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{N}-\text{NCH}_3$	"	160–200	39,2	13,90	См.*
8	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \quad \\ \text{N}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{N}-\text{N}=\text{N} \end{array}$	"	150–210	37,3	13,41	См.*
9	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{N}=\text{N} \\ \quad \\ \text{N}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{N}_3 \\ \quad \diagup \\ \text{N}-\text{O}-\text{N} \end{array}$	"	170–230	36,8	13,90	См.*
10	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{N}_3$	"	170–210	38,7	14,51	[8]
11	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{N}_3$	"	180–210	38,9	14,17	[8]
12	$4-\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}_3$	"	160–200	39,0	14,34	[8]
13	$4-\text{RC}_6\text{H}_4\text{CPh}_2\text{CH}_2\text{N}_3$					
13.1	R = H	НБ*	169–190	31,7	11,8	[10]
13.2	R = H	ГД*	169–190	34,3	–	[10]
13.3	R = H	ДБК*	169–190	32,0	10,7	[10]
13.4	R = Cl	"	169–190	38,8	–	[10]
13.5	R = NO ₂	"		34,3	–	[10]
13.6	R = CH ₃	"		29,0	9,3	[10]
13.7	R = OCH ₃	"		28,9	9,4	[10]
13.8	R = N(CH ₃) ₃	"		25,4	7,9	[10]

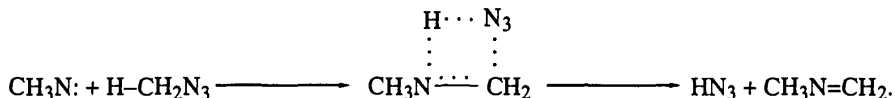
Примечание. Данные авторов.

* ЭБ – этилбензол, НБ – нитробензол, ГД – гексадекалин, ДБК – дибутилкарбинол.

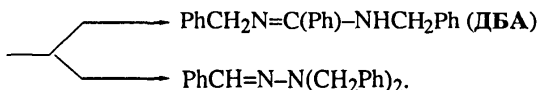
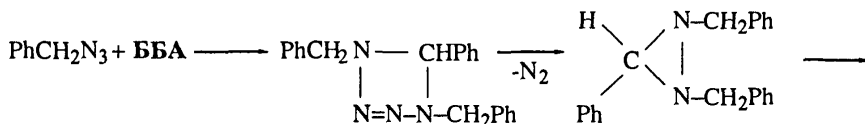
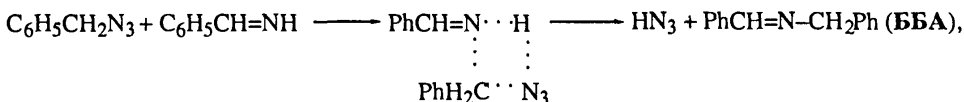
Синглетные нитрены, образующиеся в первой стадии распада, претерпевают быстрые превращения. Например, как было показано еще в 1933 г. [7], они очень быстро изомеризуются в соответствующие имины



При высокотемпературном пиролизе (900°C) метилазида [12] получены HCN, HN₃ и твердый остаток. Образование HN₃ можно объяснить реакциями

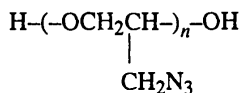


При разложении бензилазида PhCH₂N₃ в инертных растворителях обнаружены N₂, HN₃, трифениламин (ТФА), бензилбензилиденамин (ББА), дибензилбензамидин (ДБА), 3,5-дифенил-4-бензил-1,2,4-тетразол (ДФБТ) и тетрафенилпирозин (ТФП). Образование большинства из этих продуктов может быть объяснено протеканием типичных для азидов реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения исходного бензилазида с непредельными соединениями



Последний продукт реагирует с ДБА, что приводит к ТФА и ДФБТ.

Ввиду того, что алифатические азиды являются стабильными соединениями, не уступающими в этом отношении нитраминам и нитроэфирам, они могут успешно использоваться как ВВ или компоненты ТРТ. Глицидилазидный полимер



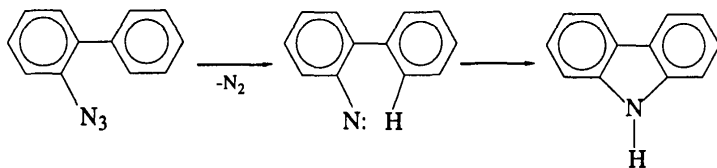
рассматривался как связующее для ТРТ [13–15]. Различные модификации этого полимера имеют удовлетворительную стабильность (при 100°C за 24 ч степень превращения составляет доли процента); полимер хорошо совместим с октогеном и алюминием, превосходит по совместимости нитроэфиры и нитросоединения [15].

6.2. Ароматические и гетероциклические азиды

Ароматические азиды менее устойчивы в реакциях выброса N_2 , чем алифатические, из-за стабилизации нитренов π -системой кольца. Сравнение разностей энергий связей в парах $CH_3-NO_2/PhCH_2-NO_2$ (13 ккал/моль), $CH_3-NF_2/PhCH_2-NF_2$ (9), $CH_3N-N_2/PhN-N_2$ (6,6), $Me_2N-NO_2/Ph(CH_3)N-NO_2$ (5) дает представление о степени резонансной стабилизации фенильной группой свободного электрона на связанных с кольцом атомах С и N. В ароматическом ряду, так же как и в алифатическом, скорости мало зависят от строения заместителей. Различие в скоростях разложения между наиболее и наименее стабильными ArN_3 при $150^\circ C$ едва достигает 5 раз [16–18]. Типичные параметры уравнения Аррениуса для ArN_3 : $E = 32+35$ ккал/моль, $A = 10^{13} \div 10^{15} \text{ с}^{-1}$ [16–18].

Растворители также оказывают слабое влияние на скорость.

Первичные продукты распада, ароматические синглетные нитрены, несмотря на стабилизацию π -системой кольца, являются высокореакционноспособными соединениями. Основной путь их превращения – внедрение по связям С–Н и С–С [17]. Характерна в этом плане реакция внутримолекулярного внедрения нитрена по связи С–Н при разложении *орто*-азидобифенилов, приводящая к образованию с высоким выходом карбазола



При этом скорости распада азидобифенилов такие же, как у фенилазидов.

Ароматические азиды с *орто*-заместителями, содержащими двойную связь, дают при разложении циклические продукты и имеют высокие скорости распада (табл. 6.2.1)

Низкие значения предэкспоненциального множителя согласуются с синхронным механизмом реакции – отщепление N_2 идет одновременно с замыканием циклического фрагмента. По мнению [18], "движущей силой процесса является энергия делокализации гетероцикла, который частично образуется в переходном состоянии". Неисключено, однако, что нитреновый механизм, облегченный стабилизирующим взаимодействием вакантной орбитали нитрена с неподеленной парой электронов атомов азота азогруппы или атомами кислорода нитро- или карбоксильной группы, имеет место, хотя бы как частично реализуемый канал.

орто- NO_2 -Замещенные арилазиды имеют хорошие энергетические характеристики, но не могут быть использованы из-за низкой стабильности.

Гетероциклические азиды имеют существенные отличия от ароматических азидов. Сведения о реакциях их разложения представлены в табл. 6.2.2.

Триазилилазиды стабильнее, чем ArN_3 , и приближаются по стойкости к алифатическим азидам. Этот гетероцикл по резонансной стабилизации нитренов уступает ароматическим системам.

У фуразанилазидов устойчивость к потере N_2 близка к устойчивости ароматических азидов. Изоксалилазиды, наоборот, имеют большую скорость разложения,

Таблица 6.2.1

Характеристики разложения орто-замещенных арилизидов

№ п/п	Реакция	E , ккал/моль	$\lg A$ (c^{-1})	Литера- тура
1		20–27	8,7–12,8	[19–21]
2		25–29	11,8–12,6	[22–23]
3		19–23	9,5–11,9	[24]

Таблица 6.2.2

Кинетические параметры термического разложения соединений, содержащих N_3 -группу, связанную с sp^2 -углеродным атомом гетероцикла

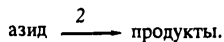
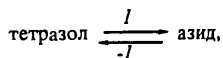
Соединение	Состояние	T , °C	E , ккал/моль	$\lg A$ (c^{-1})	Литера- тура
$\begin{array}{c} N_3C=N-C-R^1 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N=C(R^2)N \end{array}$					
$R^1 = R^2 = Cl$	Декалин	184,3	(35,7) ^{*1}	13,5	[22]
OCH_3	"	174–196	36,7	13,77	[22]
NMe_2	"	184,3	(35,3) ^{*1}	13,5	[22]
N_3	"	150–190	39,5	15,40	См. ^{*2}
$R^1 = N_3, R^2 + OCH_2CH_2N_3$	"	80–140	37,7	14,25	См. ^{*2}
$R^1C=NOC(R^2)=CN_3$					
$R^1 = H, R^2 = OMe$	"	60–90	25,5	12,21	[26]
$R^1 = H, R^2 = CMe_3$	"	60–90	26,6	12,56	[26]
$R^1 = R^2 = Me$	"	80–90	26,3	13,35	[26]
$N_3C=NON=CR$					
$R = NH_2$	Газ	130–180	34,4	14,10	См. ^{*2}
$R = COOH$	"	130–180	34,0	14,00	См. ^{*2}

^{*1} Рассчитано в предположении, что $\lg A = 13,5$ (c^{-1}).

^{*2} Неопубликованные данные авторов.

чем AgN_3 . Их пониженная стабильность может быть связана не с распадом азидной группы, а с расщеплением гетероцикла по синхронному механизму.

Для некоторых гетероциклических азидов характерна перегруппировка азид-тетразол [24]. В большинстве случаев эта перегруппировка протекает быстро, и отщепление N_2 идет на фоне равновесной изомеризации



Барьер реакции 1 равен 20–25 ккал/моль [25, 26]. В этом случае наблюдаемая константа скорости

$$k_n = k_1 k_2 / (k_1 + k_{-1}) = k_2 K (1 + k),$$

где $K = k_1/k_{-1}$. При $K \gg 1$ $k_n = k$; при $K \ll 1$ $k_n = K k_2 \ll k_c$.

Азидосоединения других типов (бензоил-, винил- и формилазиды), по разложению которых имеется обширная литература, не обладают взрывчатыми свойствами. Их распад протекает по нитреновому механизму и сопровождается, как правило, скелетной перегруппировкой фрагмента RN [2, 3, 27–29]. Скорости разложения всех этих азидов близки между собой. Типичные значения энергий активации для них равны 26–28 ккал/моль при $A = 10^{12} \div 10^{14} \text{ c}^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Curtius T., Ehrhart G. // *Berichte*. 1922. Bd. 55. S. 1559–1568.
2. Azides and nitrenes: Reactivity and utility / Ed. E.F. V. Scriven. N.Y.: Acad. press, 1984. 542 p.
3. L'Abbe G. // *Chem. Rev.* 1969. Vol. 69. P. 345–363.
4. O'Dell M.S., Darwent B. // *Canad. J. Chem.* 1970. Vol. 48. P. 1140–1147.
5. Leermakers J.A. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1933. Vol. 55. P. 3098–3105.
6. Geiseler G., König W. // *Ztschr. phys. Chem. (DDR)*. 1964. Bd. 227. S. 81–92.
7. Leermakers J.A. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1933. Vol. 55. P. 2719–2729.
8. Степанов Р.С., Круглякова Л.А., Бука Э.С. // *Кинетика и катализ*. 1986. Т. 27. С. 479–482.
9. Walter P., Waters W.A. // *J. Chem. Soc.* 1962. P. 1632–1638.
10. Saunders W.H., Ware J.C. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80. P. 3328–3332.
11. Заслонко И.С., Козарко С.М., Мозжухин Е.В. // *Кинетика и катализ*. 1972. Т. 13. С. 829–835.
12. Rice F.O., Greleski G.J. // *J. Phys. Chem.* 1957. Vol. 61. P. 830–831.
13. Kubota N. // *Prop. Explos. Pyrotechn.* 1988. Vol. 13. P. 172–177.
14. Changqing L., Ping W., Yue H. // *Proc. of XVII Intern. pyrotechnics seminar combined with II Beijing Intern. symp. on pyrotechnics and explosives*. Beijing, 1991. Vol. 1. P. 451–459.
15. Xiaoyi Z., Xuening Ch. // *Ibid.* P. 542–546.
16. Russel K.E. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1955. Vol. 77. P. 3487–3488.
17. Smith R.A., Hall J.H. // *Ibid.* 1962. Vol. 84. P. 480–485.
18. Dyall L.K., Kemp J.E. // *J. Chem. Soc. B*. 1968. P. 976–979.
19. Boshev G., Dyall L.K., Salder P.R. // *Austral. J. Chem.* 1972. Vol. 25. P. 599–607.
20. Dyall L.K. // *Ibid.* 1977. Vol. 30. P. 2669–2678.
- 21–23. Dyall L.K. // *Ibid.* 1975. Vol. 28. P. 2147–2159.
24. Könnecke A., Dörre R., Kleinpeter E., Lippman E. // *Tetrahedron*. 1979. Vol. 35. P. 1957–1963.
25. Stanovnik B., Tisler M. // *Ibid.* 1969. Vol. 25. P. 3313–3320.
26. Stanovnik B., Tisler M., Stefanov B. // *J. Org. Chem.* 1971. Vol. 24. P. 3812–3813.
27. L'Abbe G., Mathys G. // *Ibid.* 1974. Vol. 39. P. 1778–1780.
28. Smolinsky G., Pryde C.A. // *Ibid.* 1968. Vol. 33. P. 2411–2416.
29. Breslow D.S., Prosser T.J., Marcantonio A.F., Genge C.A. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1967. Vol. 89. P. 2384–2390.

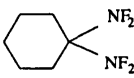
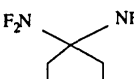
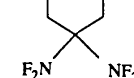
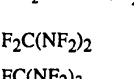
ОРГАНИЧЕСКИЕ ДИФТОРАМИНОСОЕДИНЕНИЯ

Наиболее простые кинетические закономерности и механизм реакций имеют полифункциональные дифтораминосоединения, содержащие несколько NF_2 -групп у одного атома углерода, за исключением терминальной группы $-\text{CH}(\text{NF}_2)_2$, т.е. без атома водорода в α -положении к NF_2 -группе. Эти вещества разлагаются как в газообразном, так и в конденсированном состоянии путем разрыва связи $\text{C}-\text{NF}_2$.

Известные кинетические данные приведены в табл. 7.1. По стабильности дифторамины существенно превосходят аналогично построенные полинитросоединения, но по характеру распада имеют с ними много общих черт. Из сравнения табл. 7.1 и 3.8 видно, что энергия связей $\text{C}-\text{NF}_2$ несколько выше, чем $D(\text{C}-\text{NO}_2)$ в полинитроаналогах. В производных метана при каждом следующем введении NF_2 -группы $D(\text{C}-\text{NF}_2)$ уменьшается на 5–7 ккал/моль, т.е. примерно так же, как $D(\text{C}-\text{NO}_2)$ под влиянием NO_2 в полинитросоединениях. Имеющиеся данные по монофункциональным дифтораминосоединениям также показывают, что $D(\text{C}-\text{NF}_2) > D(\text{C}-\text{NO}_2)$. Например, у PhCH_2NF_2

Таблица 7.1

Кинетические параметры реакций термического разложения гем-бис(дифтораминов) и родственных соединений

Соединение	Состояние	$T, ^\circ\text{C}$	E , ккал/моль	$\lg A$ (c^{-1})	w_1	w_2	Литература
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NF}_2)_2$	Газ	220–260	46,8	15,60	1,0	0,07	[1]
	"	210–230	47,9	16,42	2,0	–	[1]
	Жидкость	140–165	46,9	16,15	2,1	–	[1]
	Газ	210–260	46,1	15,85	3,7	–	[1]
	Жидкость	150–180	47,1	16,00	1,6	–	[1]
$\text{F}_2\text{C}(\text{NF}_2)_2$	Газ	372–457	53,7	15,75	10^{-3}	0,002	[2]
$\text{FC}(\text{NF}_2)_3$	"	190–460	48,4	16,45	1,2	–	[2]
	"	225–250	45,9	15,73	3,5	0,02	[3]
$\text{C}(\text{NF}_2)_4$	"	190–460	40,5	16,40	$5 \cdot 10^4$	0,01	[2]

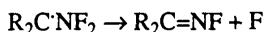
Примечание. w_1 – относительная скорость реакций при 200°C ; w_2 – отношение скоростей разложения дифтораминов $\text{R}_n\text{CX}_{4-n}$ ($\text{X} = \text{NF}_2$) и аналогично построенных нитросоединений ($\text{X} = \text{NO}_2$) при 200°C .

и PhCH_2NO_2 $D(\text{C}-\text{N})$ равны соответственно 51 [4] и 42 ккал/моль (см. табл. 3.8). По-видимому, для приближенной оценки $D(\text{C}-\text{NF}_2)$ в дифтораминосоединениях, по данным для более доступных и детально изученных нитросоединений, можно принять $D(\text{C}-\text{NF}_2) = D(\text{C}-\text{NO}_2) + 4$ ккал/моль.

Предэкспоненциальный множитель в выражении для константы скорости у дифтораминов имеет повышенное значение, свидетельствующее о полужестком типе переходного состояния.

У $\text{C}(\text{NF}_2)_4$ и $\text{C}(\text{NO}_2)_4$, $\text{FC}(\text{NF}_2)_3$ и $\text{FC}(\text{NO}_2)_3$ значения A одинаковы. В соединениях с алкильными заместителями у полинитросоединений проявляется положительное влияние соседних групп [для $\text{Me}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$ $A = 10^{17,1} \text{ с}^{-1}$]. Этот эффект отсутствует у дифтораминосоединений, что свидетельствует о свободном вращении алкильных групп в *гем*-бис(дифторамино)соединениях. Поэтому, например, NF_2 -производные пропана и циклогексена имеют одинаковые значения A/σ .

Вторичные реакции при распаде дифтораминов сводятся к превращению свободных радикалов $\text{R}_2\text{C}'\text{NF}_2$ с выбросом F

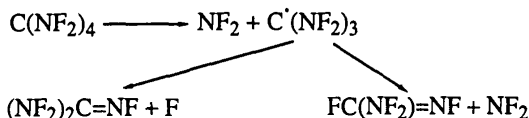


или с отщеплением R после перегруппировки

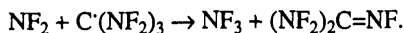


Так, главными продуктами разложения $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NF}_2)_2$ являются $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NF}$ и $\text{CH}_3\text{CF}=\text{NF}$ [5].

При разложении $\text{C}(\text{NF}_2)_4$ кроме реакций



вероятна [2] вторичная стадия



Кроме того, происходит (по-видимому, на стенках сосуда) образование CF_3NF_2 и $\text{F}_2\text{C}=\text{NF}$. При разложении $\text{FC}(\text{NF}_2)_3$ образуются в равных количествах N_2 , CF_4 и NF_3 [3]. Эти продукты также объясняются реакциями радикала NF_2 и перегруппировками.

По абсолютной скорости разложения полифункциональные дифторамины без α -атома водорода относятся к числу весьма устойчивых соединений, а геминальная группировка $-\text{C}(\text{NF}_2)_2-$ является одной из наиболее стабильных эксплозофорных групп и превосходит в этом отношении нитро-, нитратные, азидные и нитраминные группы.

Самую большую группу веществ среди дифтораминов составляют соединения с одиночными NF_2 -группами (примеры см. в табл. 7.2). Газофазный распад всех без исключения этих соединений чрезвычайно сильно осложнен гетерогенной реакцией на поверхности, и поэтому имеются лишь ограниченные сведения о гомогенных газовых реакциях. Они получены при достаточно низких давлениях или малых S/V , когда влияние поверхности не проявляется.

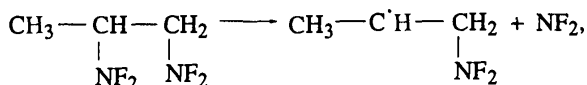
Кинетические параметры разложения дифтораминов в жидком состоянии [6]

№ п/п	Соединение	ΔV_{∞} , см ³ /г	T, °C	E, ккал/моль	lgA (с ⁻¹)	w *
1	C ₆ H ₅ CH ₂ NF ₂	266	110–145	26,3	8,33	1,0
2	(C ₆ H ₅) ₂ CHNF ₂	122	110–150	28,2	9,55	1,3
3	C ₆ H ₅ CH(NF ₂) ₂	315	110–150	26,0	8,30	1,3
4	C ₆ H ₅ CH(NF ₂)CN	160	110–150	26,0	8,50	2,1
5	CH ₃ CH(NF ₂)CH=CH–CH ₂ NF ₂	303	110–145	24,0	6,88	0,7
6	C ₆ H ₅ CH(NF ₂)CH ₂ NF ₂	280	90–140	27,7	9,30	1,4
7	F ₂ NCH(CH ₂) ₄ CHNF ₂	334	100–145	26,9	8,55	0,8
8	[F ₂ NCH ₂ CH(NF ₂)CH ₂] ₂	310	100–140	28,6	9,35	0,5
9	F ₂ NCH ₂ CH(NF ₂)CH ₂ OOC–C(CH ₃)(NF ₂) ₂ CH ₂ NF ₂	268	110–150	24,0	6,80	0,7
10	F ₂ NCH ₂ (CHNF ₂) ₃ CH ₃	332	107–157	25,4	8,00	1,6
11	F ₂ NCH ₂ C(CH ₃)(NF ₂)–CH(NF ₂)CH ₂ NF ₂	211	107–157	26,6	8,60	1,2
12	(CH ₃)CHC(CH ₃)(NF ₂)–CH ₂ NF ₂	268	90–140	30,0	9,80	0,1
13	[F ₂ NCH ₂ C(CH ₃)(NF ₂)–COOCH ₂ –] ₂	248	110–160	28,6	8,73	0,1
14	CH ₃ COOC(CH ₃)(NF ₂)–CH ₂ C(CH ₃)(COOCH ₃)CH ₂ NF ₂	180	110–160	30,9	9,60	0,05
15	(CH ₃) ₂ C(NF ₂)–C(NF ₂)(CH ₃)	238	110–160	30,0	9,38	0,1

* w – относительная скорость при 100 °C.

Монофункциональные дифторамины без α-атома водорода, т.е. вещества типа CF₃NF₂, (CH₃)₃CNF₂, должны разлагаться по радикальному механизму с первичным разрывом связи C–N и $E = D(C-N)$. Однако такие вещества не исследованы. Соединения с α-атомом водорода, судя по отдельным примерам, разлагаются в парах при высоких температурах по радикальному механизму, а при низких (< 400 °C) – путем элиминирования HF. Здесь наблюдается аналогия с конкуренцией между разрывом связи C–N и элиминированием HNO₂ в моонитросоединениях.

В работе [5] наблюдали разложение 1,2-бис(дифторамино)пропана при давлении 10⁻² Торр и температурах 650–750 °C. Энергия активации (55 ± 3 ккал/моль) совпадает с $D(C-N)$ в этом соединении (56 ккал/моль [17]). Главным продуктом является пропилен (выход 95%). Реакция идет в две стадии:



В небольших количествах образуются CH₃C(CN)=NF (продукт элиминирования трех молекул HF), FCH₂CN, HCN, CH₃CN (эти продукты образуются на стенке).

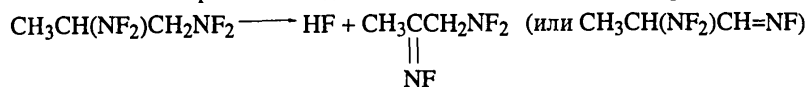
Точные параметры элиминирования HF определены для PhCH₂NF₂ [6] ($E = 42,5$ ккал/моль, lgA = 11,78). Для этого соединения радикальный распад должен иметь кинетические характеристики $E = 51$ ккал/моль, lgA = 14,5, и изокINETическая температура для смены механизма равна 450 °C.

Такая же энергия активации (42,0 ккал/моль) оценена для тепловой реакции



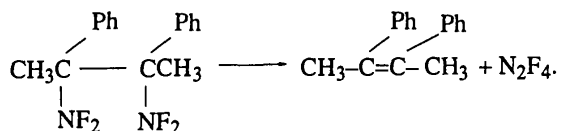
из данных по распаду химически активированного CH_3NF_2 [8] при значении $A = 10^{13,5} \text{ с}^{-1}$. Изокинетическая температура для этого соединения (радикальный распад должен иметь $E = 60 \text{ ккал/моль}$ и $A = 10^{17,1} \text{ с}^{-1}$) равна 700°C [8].

Аналогичным образом методом химической активации для реакции



найдена [9] $E = 38 \text{ ккал/моль}$ при расчетном значении $A = 10^{13,1} \text{ с}^{-1}$.

В схему двух конкурирующих реакций, элиминирования HF и радикального распада, не укладываются данные работы [9] о разложении $\text{Ph}(\text{CH}_2\text{CNF}_2\text{C}(\text{NF}_2)(\text{CH}_3)\text{Ph}$ при 220°C . Для этой сравнительно низкой температуры наряду с образованием PhCN на стенке наблюдается большой выход стильбена. Аналогичным образом из 9,10-бис(дифторамино)-9,10-дигидроантрацена с большим выходом при 200°C получен антрацен [10]. Возможно элиминирование N_2F_4 :



Из-за слабой энергии связи C–N (50 ккал/моль) эндотермика этой реакции не превышает 20 ккал/моль, и реакция не может быть исключена по энергетическим причинам.

В жидком состоянии все дифторамины с одиночно расположенными NF_2 -группами разлагаются значительно быстрее, чем в парах, обнаруживают большое сходство между собой по характеру распада и имеют своеобразный механизм начальной стадии. Продуктом реакции всегда является HF, который сильно катализирует распад. Кинетическая реакция может быть прослежена методом ГЖХ по убыли исходного вещества или манометрическим методом по начальной скорости. Из-за полимеризации газообразных продуктов данные манометрических измерений быстро искажаются.

Имеющиеся данные по жидкофазному распаду представлены в табл. 7.2. Наблюдаются следующие закономерности. Скорость разложения бензильдифторамина PhCH_2NF_2 в жидком состоянии на 6 порядков выше, чем в парах. В растворах скорость разложения PhCH_2NF_2 зависит от диэлектрической среды (табл. 7.3) [6] и

$$\lg k = -4,644 - 3,33/D$$

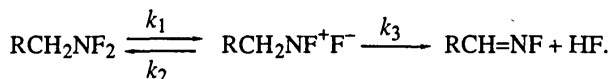
при 132°C , что свидетельствует о сильнополярном характере переходного состояния. Соединения 1–11 в табл. 7.2, несмотря на различное строение, имеют одинаковые скорости распада. Даже PhCH_2NF_2 , Ph_2CHNF_2 и $\text{PhCH}(\text{NF}_2)_2$ трудно различить по скоростям реакций. Такая нечувствительность к заместителям свидетельствует об удаленности их от реакционного центра, который расположен, по-видимому, не на атоме C, а на атоме N. Низкие значения предэкспоненциального множителя не могут быть согласованы с каким-либо гомолитическим мономолекулярным механизмом и

Таблица 7.3

Кинетические параметры разложения N-бензилдифторамина [6]

Состояние	T, °C	E, ккал/моль	lgA (с ⁻¹)	k · 10 ⁶ , с ⁻¹ (132 °C)
Газ	280–300	42,5	11,78	6,96 · 10 ⁻⁶
Жидкость	110–145	26,3	8,33	1,37
Раствор в				
CCl ₄	170–190	25,4	7,61	0,78
C ₆ H ₆	170–190	25,6	7,90	1,21
CHCl ₃	132	–	–	5,20
CH ₃ CN	132	–	–	18,00
CH ₃ NO ₂	132	–	–	22,00

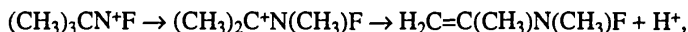
характерны для ионных процессов типа E1. Все эти факты могут быть объяснены, если допустить, что жидкофазный распад дифтораминов протекает через ионную диссоциацию связи N–F по схеме



При этом наблюдаемые величины констант скорости и энергии активации равны $k_n = k_1 k_3 / k_2$ и $E_n = E_1 + E_3 - E_2$.

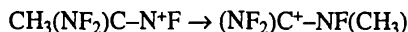
Соединения 12–15 из табл. 7.2, имеющие разветвление цепи у α и β-углеродных атомов, разлагаются на порядок медленнее остальных соединений. Этот факт также объясним в рамках предложенного механизма стерическим препятствием сольватации ионной пары со стороны объемистых заместителей.

Распад NF₂-группы у третичного атома углерода идет с такой же скоростью, как разложение стерически защищенных со стороны β-атома групп R₃CCH₂NF₂. Таким образом, в монофункциональных структурах наличие α-водорода не является необходимым условием быстрого распада, в противоположность тому, что имеет место у *гем*-бис(дифтораминосоединений) [1]. По-видимому, катионная составляющая ионной пары с третичным углеродом претерпевает перегруппировку, завершающуюся выбросом H⁺



но в этом случае k_3 меньше, а E_3 выше, чем при прямом отщеплении H⁺ из R₂CHN⁺F.

В случае *гем*-бис(дифтораминосоединений) отщепления HF не происходит, если в α-положении нет атома водорода. Перегруппировка катиона



не может идти из-за того, что электроотрицательная группа NF₂ дестабилизирует положительный заряд у α-углерода.

Экранированные дифторамины отличаются от неэкранированных по скорости разложения при низких температурах (20–30 °C) на 2 порядка и могут считаться достаточно устойчивыми соединениями. Время разложения на 0,01% при 20 °C составляет для них несколько десятков лет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фокин А.В., Гребенников В.Н., Назин Г.М. // Докл. АН СССР. 1993. Т. 332. С. 735–736.
2. Sullivan J.M., Axworthy A.E., Hauser T.J. // J. Phys. Chem. 1970. Vol. 74. P. 2611–2620.
3. Neuvar E.W. // Industr. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop. 1969. Vol. 28. P. 319–320.
4. Пепекин В.И., Лебедев Ю.А., Розанцев Г.Г. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. С. 452–453.
5. Ross D.S., Mill T., Hill M.G. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. Vol. 94. P. 8776–8778.
6. Гребенников В.Н., Назин Г.М., Манелис Г.Б., Фокин А.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1994. С. 336–338.
7. Dijkstra A.J., Kerr J.A., Trotman-Dikenson A.J. // J. Chem. Soc. A. 1967. P. 105–110.
8. Ross D.S., Shaw R. // J. Phys. Chem. 1971. Vol. 75. P. 1170–1172.
9. Shaw R. // Intern. J. Chem. Kinet. 1977. Vol. 9. P. 689–691.
10. Cerfortain H. // J. Chem. Soc. 1965. P. 6602–6606.

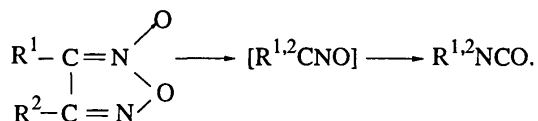
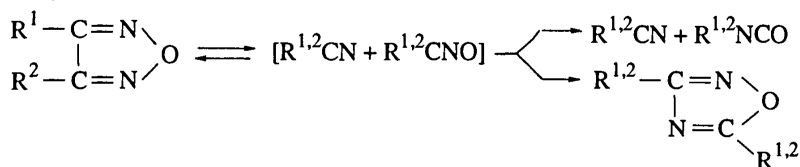
Среди гетероциклических соединений выделяются по энергетическим характеристикам производные фуразана, фуроксана и тетразола. Именно путем сочетания этих сильноэндотермических гетероциклов с обычными эксплозифорными группами (NO_2 , N_3 , NNO_2 и др.), в принципе, возможно создание новых мощных ВВ. Полимерные соединения типа поливинилметилтетразола рассматривались также как перспективные связующие ТРТ.

8.1. Термическое разложение фуразанов и фуроксанов

Химический механизм разложения

Основные сведения о реакциях разложения фуразанов (ФА) и фуроксанов (ФО) содержатся в работах [1—7]. Большинство данных относятся к газовой фазе и демонстрируют сильную зависимость скорости от строения заместителей в кольце, особенно в ряду ФА. Переход из газовой фазы в конденсированную, судя по отдельным примерам, не сопровождается изменением скорости и механизма, а в твердой фазе (имеются данные только для бензотрифуроксана) скорость, как обычно, существенно ниже, чем в жидком состоянии или в растворах.

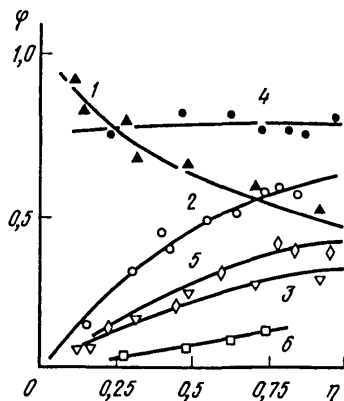
Разложение ФА и ФО представляет собой в подавляющем большинстве случаев реакцию ретро-1,3-диполярного циклоприсоединения, ведущую к образованию соответствующих нитрилов и нитрилоксидов



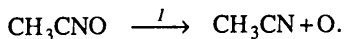
В случае ФО нитрилоксиды изомеризуются в изоцианаты, которые частично подвергаются полимеризации и окислению, но в основном фиксируются как конечные продукты. Для ФА возможна циклизация нитрилоксидов с нитрилами в 1,2,4-оксадиазолы. Такая последовательность превращения характерна для алкилпроизводных ФА и ФО. Она была установлена уже в самых ранних работах. Так, в [8] наблюдали, что дифенилфуразан перегоняется с частичным разложением, в результате которого образуются бензонитрил, фенилизоцианат и 3,5-дифенил-1,2,4-оксадиазол. Обратной циклизации нитрилов и нитрилоксидов в дизамещенные ФА никогда не наблюдается.

Рис. 8.1.1. Зависимость относительного молярного выхода (φ) продуктов разложения ДМФ от глубины превращения (η)

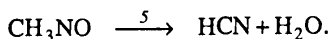
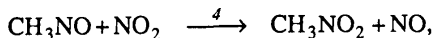
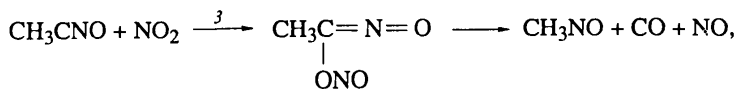
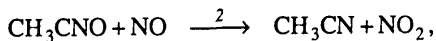
300°C, $P_0 = 200$ мм рт.ст., $S/V = 3,5$ см⁻¹. 1 – CH₃CN; 2 – ОДА; 3 – CH₃NCO; 4 – ОДА в смеси ДМФ+CH₃CN (1:3); 5 – ОДА при $S/V = 30$ см⁻¹; 6 – ОДА в смеси ДМФ+PhCN (1:1,5)



Наиболее подробно образование продуктов в ходе реакции прослежено для разложения диметилфуразана (ДМФ) [2]. На ранних стадиях единственными продуктами являются CH₃CN и CH₃CNO (рис. 8.1.1). Наличие последнего можно выявить методом химических ловушек, например, по образованию 3-метил-5-фенил-1,2,4-оксадиазола при проведении реакции в избытке PhCN. В ходе реакции, проводимой без добавок, растет концентрация CH₃NCO и появляется 3,5-диметил-1,2,4-оксадиазол (ОДА). Баланс по углероду, учитывающий CH₃CN, ОДА и CH₃NCO, в конце реакции сходится на 95%. В небольших количествах (до 3%) образуются CO, CO₂, N₂ и продукты полимеризации CH₃CNO на поверхности. В следовых количествах обнаружены NO, N₂O, HCN, (CN)₂, CH₃NO₂. При добавлении NO и NO₂ увеличивается выход CH₃CN, CH₃NO₂ и легких газов. Скорость реакции при этом не меняется. Доказано, что на поверхности идет реакция



Возможны также процессы

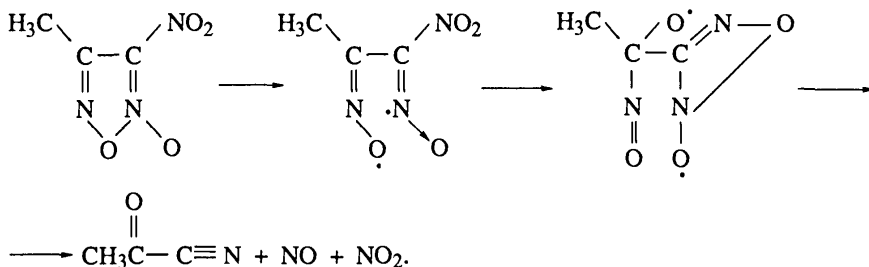


В аналогичных реакциях может участвовать и метилизоцианат, при окислении которого получаются CO₂ и CH₃NO₂.

При разложении диметил-ФО (280°C, $S/V = 3,5$ см⁻¹, $P_0 = 100+200$ Торр) основным конечным продуктом является CH₃NCO. Выход CH₃CN составляет 7—8%, ~4,5% по объему приходится на долю CO, CO₂, NO, N₂O, H₂O, (CN)₂, CH₃ONO₂. При понижении P_0 до 7 Торр выход CH₃CN и летучих газов увеличивается из-за увеличения распада

CH_3CNO на поверхности. Добавление NO приводит к возрастанию выхода CH_3NO_2 . Очевидно, что побочные вторичные реакции аналогичны процессам, наблюдающимся при распаде ДМФА.

В некоторых случаях образуются продукты, в которых сохранена связь $\text{C}-\text{C}$ в гетероцикле, что свидетельствует о ступенчатом характере распада. Так, из 1-метил-2-нитрофуразана и аналогичного фуроксана образуется CH_3COCN (0,8 и 0,3 моля соответственно).



Кинетические данные

Скорости разложения ФА и ФО измеряли манометрическим методом ($P_0 < 10$ Торр, $S/V < 0,6 \text{ см}^{-1}$) и ампульной методикой с ГЖХ-анализом исходного вещества ($P_0 \sim 200$ Торр, $S/V = 3 + 4 \text{ см}^{-1}$). Данные этих двух методов совпадают [3]. Реакции подчиняются уравнению первого порядка. Добавки, CH_3NCO , PhCN , NO , ацетона изменяют состав продуктов, но не влияют на скорость. Параметры мономолекулярных реакций распада ФА и ФО приведены в табл. 8.1.1.

Правила сохранения орбитальной симметрии разрешают согласованный распад ФА и ФО. Однако, судя по кинетическим данным, реализуется он лишь в некоторых случаях. Сохранение орбитальной симметрии требует, чтобы в основном состоянии согласованные процессы циклораспада ФА и ФО, например типа $-[2_\pi + 2_\pi]$, имели одинаковую разрешенную геометрию комбинации молекулярных орбиталей. При этом скорости распада ФА и ФО под влиянием заместителей должны меняться в одну сторону. В то же время, как видно из табл. 8.1.1, они изменяются в противоположных направлениях. Такая экспериментальная закономерность свидетельствует о ступенчатом механизме.

Первоначальный разрыв связи $\text{N}-\text{O}$ ведет к образованию промежуточного бирадикала, структура которого близка к строению активированного комплекса реакции. При этом неспаренные электроны на атомах N и O находятся соответственно в α - и β -положениях к π -системе двойных связей и в первом случае дестабилизируются, а во втором — стабилизируются ею. Согласно общему квантово-механическому правилу, разрыхляющая орбиталь сильнее разрыхляет, чем связывающая связывает [9], поэтому неспаренный электрон у азота играет доминирующую роль, но только в ФА. Пониженная электронная плотность у атома N в ФО [10, 11] сильно уменьшает дестабилизирующую роль α -электрона, и главным становится противоположное влияние β -электрона у атома кислорода.

Заместители одинаково влияют на сопряжение в π -системе переходного состояния раскрытия гетероциклов ФА и ФО, уменьшая его в ряду 1—16 (слабеет сопряжение с заместителями, растет возмущение плоской структуры цикла из-за отталкивания

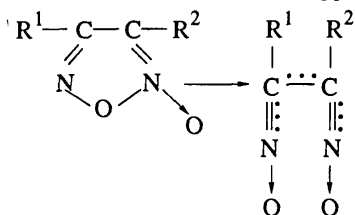
Таблица 8.1.1

Кинетические параметры распада фуразанов и фуросанов

№ п/п	Заместители		Фуразаны				Фуросаны				Лите- рату- ра
			$\begin{array}{c} R^1C-CR^2 \\ \quad \\ N \quad N \\ \diagdown \quad / \\ O \end{array}$				$\begin{array}{c} R^1C-CR^2 \\ \quad \\ N \quad N \\ \diagdown \quad / \quad \diagdown \quad / \\ O \quad O \end{array}$				
	R ¹	R ²	T, °C	E, ккал/моль	lgA (с ⁻¹)	w _{отн} (200°C)	T, °C	E, ккал/моль	lgA (с ⁻¹)	w _{отн} (200°C)	
1	4-NH ₂ -бензо-		-	54,9	13,60	4,6·10 ⁻⁵	-	-	-	-	[1]
2	Бензо-		400-450	54,5	13,70	8,1·10 ⁻⁵	-	39,4	12,0	2,1	[3]
3	4-NO ₂ -бензо-		-	54,4	14,30	3,5·10 ⁻⁴	-	37,7	11,80	1,9	[7]
4	5-NO ₂ -бензо-		-	54,2	14,50	6,6·10 ⁻⁴	-	37,47	11,80	2,3	[7]
5	4,6-(NO ₂) ₂ -бензо-		-	54,2	14,60	8,3·10 ⁻⁴	-	37,94	12,10	3,1	[7]
6	NH ₂	NH ₂	290-340	47,8	14,15	8,1·10 ⁻²	-	-	-	-	[3]
7	NH ₂	NO ₂	290-340	47,6	14,17	0,1	-	-	-	-	[3]
8	CH ₃	NO ₂	260-320	46,7	14,30	0,3	200-240	40,0	40,20	63	[3]
9	Ph	NO ₂	-	-	-	-	180-220	38,5	14,80	900	[5]
10	H	H	250-320	43,5	13,40	0,6	200-240	40,0	14,20	800	[4]
11	CH ₃	CH ₃	260-320	46,0	14,54	1,0	220-300	45,0	14,75	1,0	[3]
12	CH ₃	C ₂ H ₅	240-300	46,1	14,93	2,2	-	-	-	-	[3]
13	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	240-290	45,8	14,91	2,8	-	-	-	-	[3]
14	Бензотри-ФА и -ФО		-	46,5	15,40	4,5	-	45,3	15,30	0,7	[6]
15	-C(NF)CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		-	-	-	-	290-320	46,2	14,58	0,65	[3]
16	-(CH ₂) ₄ -		250-300	45,1	15,20	9,8	270-300	46,7	14,77	0,11	[3]

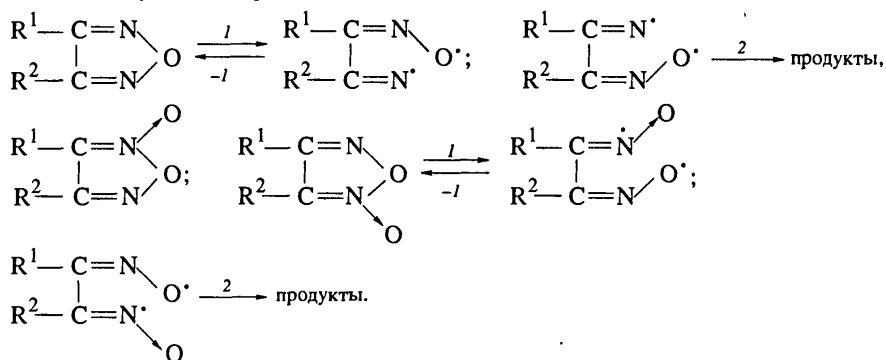
между заместителями при увеличении их объема или из-за деформационного напряжения со стороны насыщенного углеродного цикла). В соответствии с этим стабильность должна уменьшаться у ФО и возрастать у ФА, что и наблюдается на опыте.

На фоне планового изменения скорости в производных ФО наблюдается резкий выброс для незамещенного фуроксана. В этом случае осуществляется, по-видимому, распад по согласованному механизму. Главным препятствием для согласованной реакции является стерическая затрудненность образования переходного состояния из двух линейных тесно сближенных фрагментов



Это препятствие устраняется при $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$. Возможно, что и в случае плоских заместителей, таких, как Ph и NO_2 , идет, по крайней мере частично, согласованное расщепление гетероцикла.

При ступенчатом бирадикальном механизме схема лимитирующей стадии распада выглядит следующим образом:



Распад ФО идет на фоне значительно более быстрой геометрической изомеризации. Поэтому в качестве исходных на схеме показаны оба изомера.

Обратный ступенчатому циклораспаду синтез ФО из нитрилоксидов является частным случаем реакций 1,3-дипольного циклоприсоединения. По принципу макроскопической обратимости образование ФО должно идти через общее с распадом бирадикальное переходное состояние. Полученный вывод соответствует предложенному в работе [14] механизму этих реакций.

Отдельные наблюдения, сделанные для таких соединений, как бензофуроксан, тетраметиленфуразан, метилнитрофуразан, показывают, что в жидкой фазе скорости мало отличаются от газофазных. Количественные данные получены для бензотрифуроксана (БТФ) (табл. 8.1.2). Это вещество имеет т.пл. 197°C . Разложение в твердой фазе исследовалось в узком интервале температур вблизи температуры плавления, поэтому E сильно завышена. Однако по скорости реакции твердый БТФ

Таблица 8.1.2

Кинетические параметры разложения БТФ [6]

Состояние	$T, ^\circ\text{C}$	$E, \text{ккал/моль}$	$\lg A (\text{с}^{-1})$	$k \cdot 10^7, \text{с}^{-1} (70^\circ\text{C})$
Раствор в <i>сим</i> -тринитро-бензоле (5—20%)	190—230	41,5	13,8	2,1
Расплав	200—250	41,5	14,2	5,2
Твердое	170—190	68	26	0,28

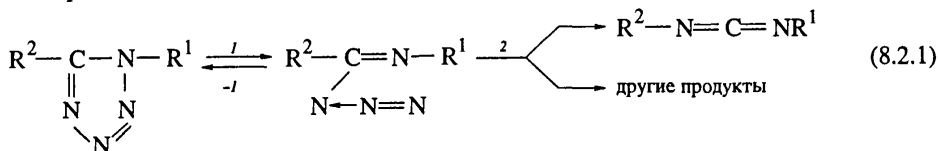
лишь в 20 раз отличается от расплава. Возможно, что при более низких температурах эта разница больше. БТФ является высокореакционноспособным соединением, возможно, из-за присутствия нитрозо-формы — промежуточного состояния при геометрической изомеризации.

8.2. Стабильность тетразолов

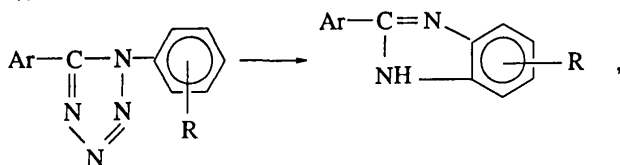
По устойчивости гетероцикла к расщеплению, а частично и по механизму этого процесса, все соединения тетразольного ряда можно разделить на три группы: сам тетразол и его 5-монозамещенные, 1,5- и 2,5-дизамещенные тетразолы.

1,5-Дизамещенные тетразолы

Первичная деградация тетразольного цикла у 1,5-дизамещенных тетразолов протекает по реакции



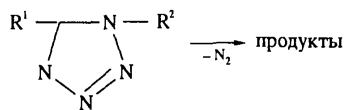
первые доказательства которой были получены в 1958 г. в работах по распаду 1,5-диарилтетразолов [15, 16]. Кроме карбодиимидов $\text{ArN}=\text{C}=\text{NAr}^1$, продуктов их циклизации и диспропорционирования при разложении N-нафтилтетразолов найдены бензимидазолы



соответствующие мономолекулярной реакции внедрения нитренового атома по связи C—N. Направление распада по (8.2.1) подтверждено и в более поздних работах [17—22]. Кинетические параметры мономолекулярного разложения 1,5-дизамещенных тетразолов приведены в табл. 8.2.1. Заместители в положении 5 оказывают слабое, а в положении 1 — заметное влияние на скорость [15, 24].

Таблица 8.2.1

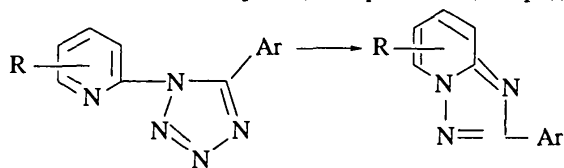
Кинетические параметры термического разложения 1,5-замещенных тетразолов



R ¹	R ²	Состояние, растворитель	T, °C	E, ккал/моль	lgA (с ⁻¹)	Литература
CH ₃	CH ₃	Газ	270–320	47,1	14,97	[23]
CH ₂ =CH	CH ₃	"	270–330	47,5	15,05	[23]
Ph	CH ₃	"	240–290	47,7	15,56	[23]
CH ₃	CH ₂ OCH ₃	"	230–280	47,8	15,20	[23]
Ph	NH ₂	НБ*	160–210	39,8	14,34	[23]
CH ₃	CH ₂ CH ₂ COCH ₃	"	190–210	44,5	15,31	[23]
Ph	$ \begin{array}{c} \text{N} - \text{Ph} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} = \text{N} \end{array} $	"	200–240	44,7	15,66	[23]

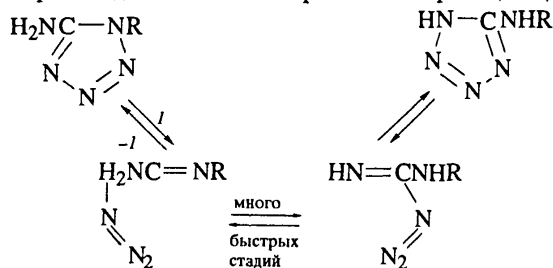
* НБ — нитробензол.

Имеются сведения о реакции пиролиза 1-(2-пиридил)-5-арилтетразолов



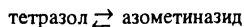
в кипящем тетрелине (206°C) [22]. Для любых R и Ag константы скорости лежат в пределах $(1,4\text{--}3,6) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, что соответствует $E_{\text{акт}} = 41 \text{ ккал/моль}$ при $A = 10^{13,5} \text{ с}^{-1}$.

Превращение тетразолов в соответствующие азида в стадии 1 реакции (8.2.1) эндотермично, и ΔH^0 реакции достигает 10 ккал/моль [25, 26]. Сведения о параметрах стадии 1 канала (8.2.1) можно получить из данных по перегруппировке Димрота [26] 1-R-производных 5-аминотетразола. Эта реакция идет в несколько стадий,



но лимитирующим процессом может быть только раскрытие тетразольного цикла. Для этой реакции характерна энергия активации 36,5 ккал/моль в случае R = алкил и 33,7 ккал/моль в случае R = арил [10]. Обратный процесс [стадия -1 в реакции (9.2.1) и

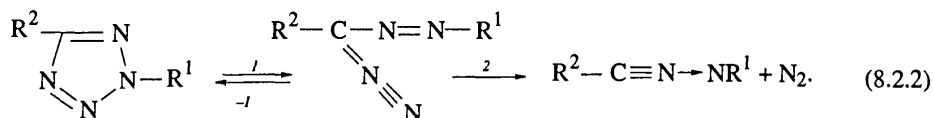
в перегруппировке Димрота] циклизации азидазаметанов в тетразолы достаточно хорошо изучен [26, 27], и для него характерны параметры $E_{-1} = 17 + 18$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = -7$ э.е. Поэтому распад азометиназидов $R(N_3)C=NR$ должен иметь $E = 28$ ккал/моль, что совпадает с E разложения винилазидов $R(N_3)C=CR^1R^2$ и карбонилазидов $R(N_3)C=O$ (см. главу 5). Разложение тетразолов идет на фоне обратимой изомеризации



подобно тому, как разложение фуроксанов происходит на фоне структурной изомеризации через форму динитрозосоединения.

2,5-Замещенные тетразолы

По данным работ [28—31], разложение 2,5-замещенных тетразолов протекает по реакции



Кинетические параметры приведены в табл. 8.2.2. 2,5-Дизамещенные тетразолы менее стабильны, чем 1,5-замещенные, главным образом из-за понижения энергетического барьера стадии 1 (стабилизация в переходном состоянии электрона в положении 2 π-системой связи $N=C$) и увеличения скорости реакции 2, конкурирующей с реакцией -1 . При отщеплении азота в этой стадии для образования нитрилимона не требуется скелетной перестройки, которая неизбежна для протекания реакции 2 схемы (8.2.1).

Тетразол и 5-замещенные тетразолы

Разные скорости распада 1,5- и 2,5-дизамещенных тетразолов позволяют ожидать, что прототропная таутомерия 5-замещенных тетразолов будет играть существенную роль в их термоллизе. Имеются данные, что в твердом состоянии 5-замещенные тетразолы существуют в 1Н-форме, она же преобладает и в растворах. Но именно эта форма имеет меньшую скорость разложения, и поэтому реакция термоллиза должна идти через стадию изомеризации в 2Н-форму,

При разложении 5-замещенных тетразолов образуются продукты [34—37], схожие с продуктами разложения 2,5-дизамещенных, т.е. в основном производные триазола, тетразина, *сим*-триазина, но не карбодимиды, характерные для распада 1,5-производных.

Кинетические данные [36, 37] свидетельствуют о том, что разложение не замещенных по азоту тетразолов и распад соответствующих 2,5-замещенных тетразолов имеют практически равные скорости. Таким образом, решающую роль в разложении имеет 2Н-форма и схема разложения должна включать быструю прототропную таутомерию

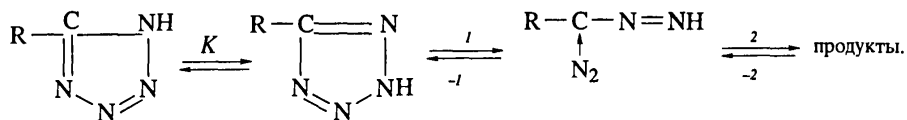
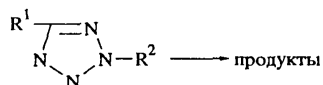


Таблица 8.2.2

Кинетические параметры термолитического распада 2,5-дизамещенных тетразолов



R ¹	R ²	Состояние	T, °C	E, ккал/моль	lgA (с ⁻¹)	Литература
CH ₃	CH ₃	Газ	190–260	42,2	15,01	[23]
CH ₃	CH ₃	НБ	170–220	42,4	14,78	[23]
CH ₂ =CH	CH ₃	Газ	210–250	43,0	15,38	[23]
Ph	CH ₃	"	190–240	42,4	15,29	[23]
Ph	CH ₃	НБ*	180–230	42,0	14,85	[23]
CH ₃	CH ₂ COCH ₃	"	190–230	39,9	14,97	[23]
CH ₃	CH ₂ COCH ₃	Газ	160–210	42,2	14,82	[23]
Ph	NH ₂	НБ	150–190	38,8	15,35	[23]
NO ₂	CH ₂ COCH ₃	Газ	180–250	36,7	13,19	[23]
NO ₂	Pic	Жидкость	75–95	34,1	13,76	[23]
O ₂ NC=NON=C └──────────┘	C ₂ H ₅	Газ	180–250	38,3	13,53	[23]
O ₂ NC=NON=C └──────────┘	C ₃ H ₇	"	180–250	38,3	13,53	[23]
O ₂ NC=NON=C └──────────┘	(CH ₂) ₂ NO ₂	НБ	140–190	38,0	14,40	[23]
Ph	4-C(O)C ₆ H ₄ NO ₂	Жидкость	207	$k = 6,95 \cdot 10^{-4}$		[33]
Ph	COPh	"	207	$7,42 \cdot 10^{-4}$		[33]
Ph	4-C(O)C ₆ H ₄ NO ₂	"	207	$2,76 \cdot 10^{-4}$		[33]
4-NO ₂ C ₆ H ₄	COPh	"	207	$2,26 \cdot 10^{-4}$		[33]
Ph	COPh	"	207	$7,42 \cdot 10^{-4}$		[33]
4-CH ₃ OC ₆ H ₄	COPh	"	207	$1,06 \cdot 10^{-4}$		[33]
H	COPh	"	110	$1,65 \cdot 10^{-5}$		[34]
H	цикло-C ₆ H ₁₁ CO	"	110	$1,65 \cdot 10^{-5}$		[34]

* НБ — нитробензол.

Наблюдаемая константа скорости

$$k_n = \frac{Kk_1k_2}{(1+K)(k_{-1}+k_2)}$$

При $k_{-1} \gg k_2$

$$k_n = \frac{Kk_1k_2}{(1+K)k_{-1}}$$

при $k_{-1} \ll k_2$

$$k_n = \frac{Kk_1}{1+K}$$

Отсутствие влияния K на k_n в газовой фазе свидетельствует о преобладании в парах 2Н-формы 5-замещенных тетразолов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зверев В.В., Сайфуллин И.Ш., Шарнин Г.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 313—317.
2. Прокудин В.Г., Назин Г.М., Дубихин В.В. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. С. 871—876.
3. Прокудин В.Г., Назин Г.М., Манелис Г.Б. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. С. 917—920.
4. Прокудин В.Г., Назин Г.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 221—223.
5. Прокудин В.Г., Назин Г.М., Овчинников И.В. // Там же. С. 2841—2844.
6. Максимов Ю.Я., Козут Э.Н., Сорокина Е.Г. // Химическая физика конденсированных взрывчатых веществ. М., 1979. С. 19—22. (Тр. МХТИ; Вып. 104).
7. Никитиев Ю.Ю., Сайфуллин И.Ш., Ключников О.Р. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. С. 969—971.
8. Auiwers K., Meyer V. // Berichte. 1888. Bd. 21. S. 784—817.
9. Орчин М., Джафе Г. Разрыхляющие орбитали / Под ред. В.А. Кронгауза. М.: Мир, 1969. 112 с.
10. Calleri M., Bonaccorti L., Viterbo D. // Acta crystallogr. B. 1977. Vol. 33. P. 3546—3548.
11. Britton D., Noland W.E. // Ibid. 1972. Vol. 28. P. 116—1121.
12. Mallory F.B., Cammarata A. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. Vol. 88. P. 61—64.
13. Mallory F.B., Manatt S.L., Wood C.S. // Ibid. 1965. Vol. 87. P. 5433—5438.
14. Firestone R.A. // J. Chem. Soc. A. 1970. Vol. 9. P. 1570—1575.
15. Vaghan J., Smith P.A. // J. Org. Chem. 1958. Vol. 23. P. 1909—1912.
16. Smith P.A.S., Leon E. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. P. 4647—4654.
17. Wenirup C. // Tetrahedron. 1971. Vol. 27. P. 1281—1286.
18. Houghton P.G., Pipe D.F., Rees C.W. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979. P. 771—772.
19. Клюев Н.А., Шурухин Ю.В., Кончиц В.А. и др. // Химия гетероцикл. соединений. 1980. С. 265—271.
20. Rao R.J., Reddy K.K. // Ind. J. Chem. B. 1983. Vol. 22. P. 117—120.
21. Шурухин Ю.В., Клюев Н.А., Гриндберг И.И., Кончиц В.А. // Химия гетероцикл. соединений. 1984. С. 1422—1427.
22. Неделько В.В., Рощупкин В.П., Асатрян Г.Г. и др. // Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ. 1987. Т. 29. С. 2088—2094.
23. Прокудин В.Г., Поплавский В.С., Островский В.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996 (в печати).
24. Колдобский Г.И., Островский В.А., Поплавский В.С. // Химия гетероцикл. соединений. 1981. С. 1299—1326.
25. Huisgen R. // Angew. Chem. Intern. Ed.: Engl. 1980. Vol. 19. P. 947—973.
26. Henry R.A., Finnegan W.G., Lieber E. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. Vol. 77. P. 2264—2270.
27. Енин А.С., Колдобский Г.И., Островский В.А., Багал Л.И. // Журн. орган. химии, 1972. Т. 8. С. 1895—1901.
28. Huisgen R., Seidel M., Sauer J. et al. // J. Org. Chem. 1959. Vol. 24. P. 892—893.
29. Huisgen R., Sturm H.J., Seidel M. // Chem. Ber. 1961. Bd. 94. S. 1555—1562.
30. Huisgen R., Sauer J., Seidel M. // Ibid. S. 2503—2509.
31. Huisgen R., Seidel M., Wallbillich C., Knupfer H. // Tetrahedron. 1962. Vol. 17. P. 3—29.
32. Huisgen R. // Angew. Chem. 1960. Bd. 72. S. 359—372.
33. Huisgen R., Sauer J., Seidel M. // Liebigs Ann. 1962. Bd. 654. S. 146—160.
34. Reimlinger H. // Chem. Industry. 1972. Vol. 94. P. 296—335.
35. Wenstrup C. // Tetrahedron. 1964. Vol. 30. P. 1301—1311.
36. Markgraf J.H., Brown S.H., Kaplinsky M.W., Peterson R.G. // J. Org. Chem. 1964. Vol. 29. P. 2629—2632.
37. Reddy G.O., Mohan V.R., Murali B.K.M., Chatterjee A.K. // Thermochim. acta. 1981. Vol. 43. P. 61—73.

Нитрозфиры представляют собой один из наиболее широко используемых во взрывчатых составах и порохах класс органических соединений, достаточно назвать нитроглицерин и нитроцеллюлозу. В то же время относительно низкая термическая стабильность и совместимость с другими компонентами являются серьезным препятствием для их практического использования во многих композициях, особенно при необходимости высокотемпературных воздействий. Более детально термическое разложение нитроэфиров рассматривается в обзорах [1–5].

В настоящее время достаточно надежно установлено, что термическое разложение нитроэфиров идет через разрыв связи $O-NO_2$ с образованием диоксида азота и соответствующего алкокси-радикала и с их последующими превращениями в конечные продукты. Для нитроэфиров эта реакция обратима, небольшие количества NO_2 уменьшают скорость разложения [2, 6, 7]. Такой механизм подтверждается совпадением наблюдаемой энергии активации распада с независимо определенной энергией связи $O-NO_2$, причем для большинства нитратов эта величина изменяется в довольно узких пределах: 38–42 ккал/моль. Предполагавшийся в некоторых работах распад через внутри- или межмолекулярное отщепление HNO_2 не нашел достаточного подтверждения. Энергия связи $O-NO_2$ существенно ниже, чем связи $C-NO_2$ в аналогичных молекулах, поэтому нитроэфиры имеют много более низкую термическую стабильность по сравнению с аналогичными нитросоединениями.

Наиболее низкую начальную скорость термического разложения в газовой фазе имеет самое простое соединение – метилнитрат. При введении в эту молекулу любых заместителей, в том числе и с удлинением углеводородной цепи, эта скорость увеличивается. Наиболее сильное влияние на скорость разложения оказывают соседняя нитратная группа и другие сильные электроотрицательные заместители в β -положении. Так, начальная скорость разложения нитроглицерина в 10 раз выше, чем таковая метилнитрата. Изменения скорости в зависимости от строения молекулы нитрата в целом удовлетворительно согласуются с изменением индуктивных эффектов заместителей, их констант σ . Скорость разложения нитроэфиров увеличивается и при введении электроположительных заместителей, что определяется их оттягивающим воздействием на NO_2 -группу. Увеличение скорости идет в основном за счет энтропийного фактора. Параметры для констант скоростей мономолекулярного распада и начальных скоростей разложения для наиболее типичных нитроэфиров соответственно в газовой и конденсированной фазах приведены в табл. 9.1 и 9.2. В конденсированной фазе начальная скорость разложения зависит от свободного объема газа на 1 моль вещества (V_0^f), она увеличивается с увеличением V_0^f , что определяется обратимостью начальной стадии и изменением растворимости NO_2 .

В газе скорость распада наиболее высокая, при переходе в жидкую и затем в твердую фазу она последовательно уменьшается, что естественно для мономолекулярного гомолитического распада молекулы на два радикала; уменьшение определяется необходимостью преодоления межмолекулярных сил при переходе в активиро-

Таблица 9.1

Параметры для констант скоростей мономолекулярного распада
нитроэфиров в газовой фазе

Нитроэфир	$\lg k_0, \text{с}^{-1}$	$E, \text{ккал/моль}$	Литература
Метилнитрат	15,7	40,5	[8]
Этилнитрат	16,0	40,0	[8]
	15,5	39,8	[9]
<i>n</i> -Пропилнитрат	16,5	40,0	[10]
Изопропилнитрат	16,5	40,5	[11]
<i>трет</i> -Бутилнитрат	15,9	40,2	[8]
Нитроглицоль	14,3	35,7	[12]
Нитроглицерин	15,5	36,0	[7]

Таблица 9.2

Параметры для начальных скоростей распада нитроэфиров в жидкой фазе

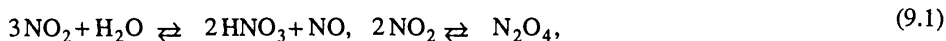
Нитроэфир	$\lg k_0, \text{с}^{-1}$	$E, \text{ккал/моль}$	Литература
Этилнитрат	14,7	40,0	[9]
Этиленгликольдинитрат	14,5	38,8	[13]
1,2-Пропиленгликольдинитрат	15,8	40,3	[13]
1,3-Пропиленгликольдинитрат	14,9	39,1	[13]
1,3-Глицериндинитрат	16,8	42,4	[13]
Диэтиленгликольдинитрат	16,5	42,0	[14]
Глицеринтринитрат	15,4	39,3	[13]
	20,2	46,9	[7]
1,4-Бутиленгликольдинитрат	15,1	39,0	[13]
2,3-Бутиленгликольдинитрат	16,7	41,6	[13]
Динитроксизтилнитрамин (дина)	16,5	41,5	[14]
Гексанитроманнит	15,9	38,0	[14]
Пентаэритриттетранитрат (ТЭН, раствор)	15,8	40,0	[14]

ванный комплекс. Так, для пентаэритриттетранитрата (ТЭН) переход из жидкой в твердую фазу дает уменьшение начальной скорости в 100 раз, что делает твердый ТЭН одним из наиболее стойких нитроэфиров [15].

Характерной особенностью термического разложения нитроэфиров, особенно полинитратов, является очень высокое самоускорение реакции, причем величина этого ускорения сильно зависит от температуры разложения и V_0^F и в отличие от начальной скорости уменьшается с увеличением V_0^F . При 150°C и $V_0^F > 2 \cdot 10^5 \text{ см}^3$ распад идет практически без ускорения, при уменьшении температуры и свободного объема ускорение быстро растет. Величина самоускорения определяется прежде всего строением нитроэфира. При соседнем расположении нитратных групп, как у нитроглицерина и гексанитроманнита, увеличение скорости может достигать десятков тысяч раз, причем процесс разделяется на две стадии: после начального относительно медленного роста скорости начинается период быстрого ускорения,

здесь скорость растет пропорционально квадрату давления продуктов, а основной продукт в газе – NO_2 . При раздельном расположении нитратных групп в аналогичных условиях скорость увеличивается в разы и десятки раз, резкого ускорения нет и NO_2 в газе практически отсутствует. Степень разложения, при которой происходит смена стадий, растет с увеличением V_0^r . При большом самоускорении очень часто измеряемая начальная скорость получается много выше истинной, так как за время прогрева образца уже достигается некоторая степень превращения, и наблюдаемая скорость включает в себя соответствующее ускорение.

Основной причиной самоускорения является развитие окислительного и гидролитического взаимодействия исходного нитроэфира с продуктами его разложения – HNO_3 , NO_2 , H_2O . Поскольку в жидкой фазе имеются равновесия



при введении в систему любого из этих компонентов увеличивается концентрация всех молекул. Во многих работах было показано, что при введении этих продуктов увеличивается скорость разложения нитроглицерина и других полинитратов с соседним расположением нитратных групп, причем основная роль отводится развитию кислотного гидролиза эфирной связи с окислением образовавшегося спирта. Однако недавно было показано [16], что независимо измеренные константы скорости гидролиза нитроглицерина слишком малы для описания наблюдаемых скоростей его гидролиза в автокаталитической стадии. На основе детального анализа кинетики накопления и расходования ключевых промежуточных соединений с использованием констант скоростей модельных реакций установлено, что основным является взаимодействие нитроглицерина с N_2O_4 , приводящее к образованию нитритной группы $-\text{ONO}$ у центрального углеродного атома с последующим гидролизом связи $\text{O}-\text{NO}$. Константа скорости этого взаимодействия имеет вид:

$$k = 10^{7.0} \exp(-17000 / RT) \text{с}^{-1}.$$

Скорость гидролиза нитритов на несколько порядков выше, чем нитратов. Реакция взаимодействия N_2O_4 с нитроэфирами имеет более низкую энергию активации, чем отрыв NO_2 от молекулы нитроэфира, а растворимость NO_2 и его димеризация уменьшаются с ростом температуры. В итоге зависимость самоускорения от температуры очень слабая, для нитроглицерина и жидкого гексанитроманнита на стадии быстрого ускорения скорость практически не зависит от температуры [14]. Взаимодействие нитратов с HNO_3 и органическими кислотами вносит меньший, но заметный вклад.

Для гидролиза нитроэфиров энергия активации также существенно ниже, чем для отрыва NO_2 . Поскольку образец нитроэфира практически всегда содержит некоторое количество воды, гидролиз может развиваться с самого начала и при понижении температуры вклад гидролиза растет; ниже $80-100^\circ\text{C}$ даже нейтральный гидролиз идет с большей скоростью, чем термическое разложение. Это приводит к излому на прямой зависимости $\lg w_0$ от $1/T$ при разложении нитроэфира, для нитроглицерина при $40-80^\circ\text{C}$ и небольших значениях V_0^r энергия активации ~ 17 ккал/моль [17], для нитроцеллюлозы $24-26$ ккал/моль [18].

Связывание или удаление из системы азотной кислоты, воды или оксидов азота должно снимать ускорение процесса при любом механизме этой реакции благодаря равновесиям (9.1). Это используется для стабилизации систем, содержащих нитро-

эффиры. Наиболее широко применяемым стабилизатором является дифениламин, способный связывать как азотную кислоту, так и оксиды азота. При добавлении дифениламина самоускорение процесса снимается до момента его полного расходования, затем скорость возрастает аналогично разложению нитроэффира без стабилизатора.

Наиболее широко используемым нитроэфиром является нитроцеллюлоза (НЦ) – основа современных порохов. Она имеет сложную структуру, очень развитую поверхность и представляет собой некоторое распределение три-, ди- и моонитроцеллюлозных звеньев по полимерной цепи. Термическое разложение НЦ подчиняется всем закономерностям распада нитроэфиров, некоторые особенности определяются полимерной основой соединения, переменной степенью нитрования и наличием свободных гидроксильных групп. При содержании азота более 4% разложение НЦ идет с самоускорением, быстро увеличивающимся с увеличением степени нитрования. В многочисленных исследованиях для пироксилина (НЦ с содержанием азота 13,0–13,5%) получены значения начальной скорости разложения, удовлетворительно согласующиеся между собой, в обобщенном виде зависимость этой скорости от температуры при $V_0^r = (3 + 6) \cdot 10^3 \text{ см}^3$ имеет вид [19]:

$$w = 10^{14,93} \exp(-38000 / RT) \text{ с}^{-1}.$$

Как и для других нитроэфиров, начальная скорость с увеличением V_0^r увеличивается, а степень самоускорения падает. Необходимо отметить, что для получения достаточно чистой и термически стабильной НЦ требуется достаточно трудоемкая стабилизация, связанная в основном с необходимостью удаления кислых сульфэфиров целлюлозы. Без этой операции скорость разложения может быть на несколько порядков выше.

При изменении степени нитрации целлюлозы в широком диапазоне содержания азота [18] установлено, что скорость разложения на одну нитратную группу слабо растет по мере увеличения содержания этих групп. Сопоставление скоростей распада НЦ с разными степенями замещения необходимо вести при одинаковых V_0^r на одну нитратную группу, для высоконитрованных образцов свободный объем должен быть соответственно выше. Скорость распада нитратной группы у первичного углерода C_6 в 14 раз ниже, чем у вторичных C_2 и C_3 . По данным работы [17], эти скорости определяются соотношением $k_{C_6} : k_{C_2} : k_{C_3} = 1 : 3,6 : 6$, но необходимость изменения V_0^r не учитывалась. Такое изменение констант полностью соответствует индуктивному влиянию заместителей, в данном случае соседней нитратной группы.

Начальная скорость разложения реальных образцов НЦ сильно зависит от наличия в них примеси воды и различных окисленных групп, образующихся в ходе нитрования целлюлозы и стабилизации полученного продукта; это влияние может быть очень большим, особенно при низких температурах. Так, уже при влажности 1% ниже 70°C гидролиз НЦ идет с большей скоростью, чем отрыв NO_2 , благодаря наличию в ней свободных гидроксильных групп; такие количества воды НЦ легко адсорбирует из воздуха.

Скорость разложения твердой НЦ в несколько раз ниже, чем скорость разложения жидких нитроэфиров с близким строением; в растворах скорость разложения НЦ соответственно растет.

Самоускорение распада НЦ зависит от всех факторов, влияющих и на другие нитроэфиры; самоускорение быстро растет с повышением степени нитрования, так как все больше становится звеньев с соседним расположением нитратных групп. В образцах НЦ с содержанием азота до 4% самоускорения почти нет. В целом увеличение скорости в НЦ много ниже, чем, например, в нитроглицерине в аналогичных условиях, даже при содержании азота выше 13,5% максимальная скорость превышает начальную не более чем в 50 раз [18], что, очевидно, определяется относительно низкой растворимостью NO_2 и N_2O_4 в нитроцеллюлозе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Boschan R., Merrow R.T., Van Dolan R.W. // Chem. Rev. 1955. Vol. 55. P. 485.
2. Андреев К.К. // Термическое разложение и горение веществ. М.: Наука, 1966. С. 14–47.
3. Yoshida T., Tsmagari N., Namba K. // J. Industr. Explos. Soc. Jap. 1972. Vol. 35, N 6. P. 325.
4. Клименко К.К. Горение и взрыв. М.: Наука, 1975. С. 585.
5. Fifer R.A. // Fundam. Solid-Propellant Combust. 1984. Vol. 90. P. 177.
6. Лурье Б.А., Светлов Б.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1967. Т. 10, № 12. С. 1308.
7. Waring Ch.E., Krastins G. // J. Phys. Chem. 1970. Vol. 74, N 5. P. 999–1006.
8. Bait L., Milne R.T. // Intern. J. Chem. Kinet. 1976. Vol. 8, N 1. P. 59–81; 1977. Vol. 9, N 4. P. 549–565, 567–587.
9. Лурье Б.А., Светлов Б.С. // Теория взрывчатых веществ. М.: Высш. шк., 1967. С. 40–51.
10. Mendenhall G.D., Golden D.M., Benson S.W. // Intern. J. Chem. Kinet. 1974. Vol. 7, N 5. P. 725–737.
11. Jullien J., Pechine J.M., Sadek M.A. // Prop. Explos. Pyrotech. 1983. Vol. 8. P. 99.
12. Андреев К.К., Глазкова А.П., Маурина Н.Д., Светлов Б.С. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. С. 1726–1738.
13. Афанасьев А.Г., Лурье Б.А., Светлов Б.С. // Теория взрывчатых веществ. М.: Высш. шк., 1967. С. 63–73.
14. Лурье Б.А., Светлов Б.С. // Там же. С. 51–63.
15. Андреев К.К., Кайдымов Б.И. // Журн. физ. химии. 1961. Т. 35, № 12. С. 2676–2687.
16. Лурье Б.А., Афанасьев А.Г., Светлов Б.С. // Химическая физика процессов горения и взрыва: Кинетика химических реакций. Черноголовка: ИХФИ, 1992. С. 55–58.
17. Светлов Б.С., Горбунов В.В. // Теория взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз, 1963. С. 190–197.
18. Volltraneer H.N., Fontijn F. // Combust. and Flame. 1981. Vol. 41. P. 313.
19. Лурье Б.А., Светлов Б.С. // Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных: Тез. докл. Черноголовка: ИХФЧ, 1991. С. 1273–1279.
20. Панина Е.А., Рафеев В.А., Сорокина Т.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. С. 1273–1279.

СОЕДИНЕНИЯ СО СМЕШАННЫМИ ФУНКЦИЯМИ

Для повышения точки плавления или энергетического содержания вещества нередко синтезируются соединения, молекулы которых содержат несколько различных эксплозифорных групп, таких, например, как нитраминная, ди- и тринитрометильные, азидная и т.п. Если между этими группами нет химического, индукционного или какого-либо другого взаимодействия, то стабильность таких соединений со смешанными функциями (ССФ) может быть предсказана, по крайней мере в жидком состоянии, по известным параметрам распада монофункциональных соединений. Отклонение реальной стабильности от прогнозируемой может означать наличие взаимного влияния групп.

В табл. 10.1 представлены характеристические значения констант скоростей (при 150 °C) и аррениусовских параметров распада для основных энергетических фрагментов в соединениях алифатического ряда. Используя эти характеристические параметры, можно оценить ожидаемую скорость и во многих случаях с большой вероятностью указать участок первичного распада ССФ. Трудно различимыми являются сочетания пирамидальной нитраминной и нитратной групп, а также плоской нитраминной и азидной групп.

Особый случай представляют соединения, у которых разные функциональные группы находятся у одного атома углерода. Примером служат α -(дифторамино)полинитросоединения $\text{RCNF}_2(\text{NO}_2)_2$. В этих соединениях наименее прочной является связь $\text{C}-\text{NO}_2$, а группа NF_2 как α -заместитель влияет на $D(\text{C}-\text{NO}_2)$ с такой же эффективностью, как нитрогруппа. Поэтому соединения $\text{RCNF}_2(\text{NO}_2)_2$ имеют такую же стабильность, как их аналоги $\text{RC}(\text{NO}_2)_3$ (см. табл. 10.2). Подобно полинитроалканам, соединения $\text{NF}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$, $\text{FCNF}_2(\text{NO}_2)_2$, $\text{CH}_3\text{CNF}_2(\text{NO}_2)_2$ разлагаются в газовой и жидкой фазах с одинаковой скоростью по радикальному механизму, первой стадией которого является отщепление NO_2 . Никаких признаков гетеролитического механизма, свойственного дифтораминам в жидкой фазе, эти соединения не обнаруживают.

При α -сочетании разных заместителей взаимодействие между ними носит устойчивый характер, поэтому весь фрагмент приобретает свойства монофункциональной группы с постоянными характеристиками. Еще один пример такой составной группы дают азидонитросоединения $\text{RC}(\text{NO}_2)_2\text{N}_3$ [3], которые по стабильности примерно равны соединениям $\text{RC}(\text{NO}_2)_3$ [3, 4].

В табл. 10.3 приведены данные по разложению истинных ССФ и на основании кинетического прогноза по табл. 10.1 указаны части молекул, с которых начинается разложение. В большинстве случаев отнесение наблюдаемой скорости к структурной группе не вызывает трудности. В соединениях 3, 5, 7, 8 табл. 10.3 наблюдается снижение стабильности нитрометильных и нитраминных групп из-за их взаимного индукционного влияния. В соединении 4 эти взаимодействия усилены, по-видимому, из-за конформационных ограничений и анхимерного участия нитраминной группы (эффект поля), подобного тому, которое наблюдается для полинитросоединений пентанового ряда [10]. β -Нитраминная группа значительно влияет также на разложение азидной группы (соединение 10 табл. в 10.3). Чрезвычайно сильно действует на разло-

Таблица 10.1

Характеристические значения кинетических параметров разложения
монофункциональных соединений

Группа	E , ккал/моль	$\lg A$ (c^{-1})	k , c^{-1} (150 °C)	$w_{отн}$ (150 °C)
$-\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$	43,0	16,7	$3,0 \cdot 10^{-6}$	1
$-\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2-$	47,7	16,8	$1,4 \cdot 10^{-8}$	0,004
$-\text{CH}_2\text{CF}(\text{NO}_2)_2$	47,7	16,7	$1,1 \cdot 10^{-8}$	0,004
$-\text{CH}_2\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2-$				
плоская	41,0	14,5	$2,0 \cdot 10^{-7}$	0,06
пирамидальная	37,7	14,5	$1,0 \cdot 10^{-5}$	3,0
$-\text{CH}_2\text{N}_3$	39,0	14,4	$5,4 \cdot 10^{-7}$	0,18
$-\text{CH}_2\text{C}(\text{NF}_2)_2\text{CH}_2-$	47,7	16,0	$2,2 \cdot 10^{-9}$	0,001
$-\text{CH}_2\text{NF}_2$	26,2	8,3	$1,8 \cdot 10^{-6}$	0,6
$-\text{R}_3\text{CNF}_2^*$	30,0	9,0	$3,0 \cdot 10^{-7}$	0,1
$-\text{CH}_2\text{ONO}_2$	39,0	16,0	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,3

* NF_2 -Группа, находящаяся у третичного углерода или экранированная объемистым заместителем R.

Таблица 10.2

Кинетические параметры термического разложения
 α -(дифторамино)полинитросоединений [1]

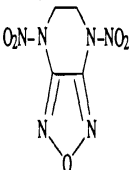
Соединение	Состояние	T , °C	E , ккал/моль	$\lg A$ (c^{-1})	k , c^{-1} (100 °C)	w^{*1}	D^{*2} , ккал/моль
$\text{F}_2\text{NC}(\text{NO}_2)_3$	Газ	110–175	38,5	16,0	$3 \cdot 10^{-7}$	0,3	44,9
	Жидкость	80–90	38,7	16,4	$5 \cdot 10^{-7}$	1,3	–
$\text{FC}(\text{NO}_2)_2\text{NF}_2$	Газ	170–220	43,0	16,2	$1 \cdot 10^{-9}$	1,4	47,7
$\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{NF}_2$	"	170–190	40,2	16,0	$3 \cdot 10^{-8}$	4,3	49,7
	Жидкость	120–140	40,2	16,0	$3 \cdot 10^{-8}$	3,0	–
$[\text{NF}_2(\text{NO}_2)_2\text{C}-\text{CH}_2\text{O}]_2\text{CH}_2$	"	130–180	39,5	15,4	$2 \cdot 10^{-8}$	1,2	–

*¹ w – соотношение констант скоростей разложения $\text{RC}(\text{NO}_2)_2\text{NF}_2$ и соответствующих полинитросоединений $\text{RC}(\text{NO}_2)_3$.

*² D – энергия диссоциации связи $\text{N}-\text{NF}_2$ [2].

Таблица 10.3

Кинетические параметры разложения соединений со смешанными функциями

№ п/п	Соединение	Состояние	T, °C	E, ккал/моль	lgA (с ⁻¹)	k, с ⁻¹ (150 °C)	w ^{*1}	Литера- тура
1	$(\text{NO}_2)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$	Расплав	140–160	41,5	16,7	$2 \cdot 10^{-5}$	6	[5]
2	$\text{F}(\text{NO}_2)_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COO}-\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$	"	140–160	41,5	16,5	$1 \cdot 10^{-5}$	3	[5]
3	$\text{CH}_3\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$	"	90–140	38,6	16,0	$1 \cdot 10^{-4}$	33	[6]
		Раствор в ТНТ	130–180	40,5	16,8	$7 \cdot 10^{-5}$	23	[6]
4	$[(\text{NO}_2)_3\text{CCH}_2]_2\text{NNO}_2$	Расплав	110–150	36,7	15,5	$3 \cdot 10^{-4}$	115	[6]
		Раствор в ТНТ	110–165	36,7	15,5	$3 \cdot 10^{-4}$	115	[6]
5	$[(\text{NO}_2)_3\text{CCH}_2]_2\text{NNO}_2\text{CH}_2]_2$	"	130–180	41,7	16,9	$7 \cdot 10^{-5}$	23	[6]
6	$\text{FC}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$	"	160–210	40,5	14,9	$9 \cdot 10^{-7}$	4,5	[6]
7	$[\text{FC}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2]_2\text{NNO}_2$	"	160–210	39,8	14,9	$2 \cdot 10^{-6}$	10	[6]
8	$[\text{FC}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{NNO}_2\text{CH}_2]_2$	"	160–210	40,0	15,4	$4 \cdot 10^{-6}$	20	[6]
9	$\text{N}_3\text{CH}_2[\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2]_3\text{N}_3$	"	120–145	34,8	13,8	$7 \cdot 10^{-5}$	62	[7]
10	$(\text{O}_2\text{N})_2\text{CCH}_2\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2$ $\text{CH}_2\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$	"	170–210	38,0	14,5	$1 \cdot 10^{-6}$	3,2	[8]
11	$\text{FC}(\text{NO}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{NF}_2)_2\text{CH}_3$	Расплав	150–200	46,7	16,6	$4 \cdot 10^{-9}$	3	См. ^{*2}
12	$(\text{NO}_2)_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{NF}_2)_2\text{CH}_3$	"	110–140	43,2	17,8	$5 \cdot 10^{-5}$	16	См. ^{*2}
13	$(\text{NO}_2)_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{OOCCH}_2\text{CH}(\text{NF}_2)\text{CH}_2\text{NF}_2$	"	110–140	43,2	17,9	$6 \cdot 10^{-5}$	20	См. ^{*2}
14		Твердое	115–130	32,5	17,3	3,2	10^7	[9]

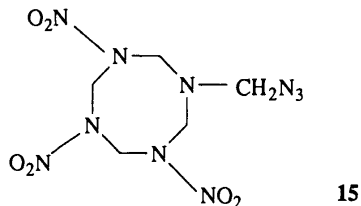
П р и м е ч а н и е. Полу жирным шрифтом выделены места первичного распада.

*¹w – соотношение наблюдаемой константы скорости к величине, прогнозируемой по табл. 10.1.

*²Данные авторов.

жение нитраминной группы фуразановое кольцо в α -положении (соединение 14 в табл. 10.3). Расхождение с прогнозом столь велико, что его невозможно объяснить в рамках механизма с расщеплением связи $N-NO_2$. Возможно, что в данном случае реализуется совершенно другой механизм, связанный с внутримолекулярной перегруппировкой.

Еще один случай очень сильного взаимодействия групп обнаружен при разложении 1-(азидометил)-3,5,7-тринитро-1,3,5,7-тетраазаациклооктана **15** [13].



При скорости нагревания $2^\circ/\text{мин}$ пик интенсивного распада этого вещества наблюдается уже при 120°C . Такой низкой стабильности не имеют даже ароматические азиды. Механизм разложения соединения **15** не ясен.

В твердой фазе относительная реакционная способность групп может сильно измениться, и прогноз ее по кинетическим параметрам становится невозможным. В некоторых случаях сведения о механизме разложения ССФ можно получить с помощью FTIR-регистрации первичных и вторичных газообразных и конденсированных продуктов распада при высокоскоростном (до $100^\circ/\text{с}$) нагревании вещества. Такие исследования описаны, например, в работах [3, 4, 11–13]. Этим методом, в частности, показано, что разложение твердого 1,7-диазида-2,4,6-тринитро-2,4,6-триазагептана $N_3CH_2-N(NO_2)-CH_2-N(NO_2)-CH_2-N(NO_2)-CH_2N_3$ протекает в полном соответствии с прогнозом, учитывающим индукционное влияние β -нитраминной группы, преимущественно путем расщепления азидной группы [12].

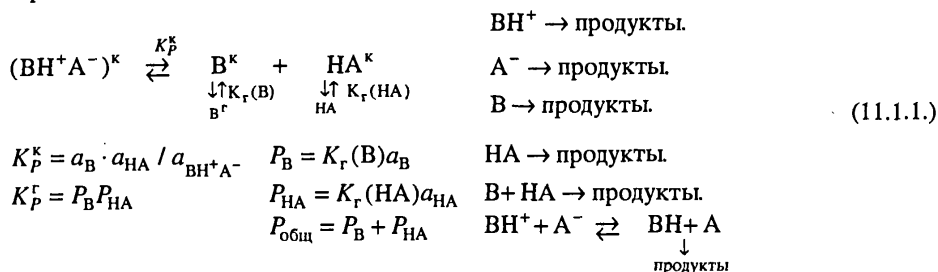
ЛИТЕРАТУРА

1. Гребенников В.Н., Назин Г.М., Манелис Г.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1995. С. 649–651.
2. Пепекин В.И. // Хим. физика. 1994. Т. 13. С. 42–51.
3. Cronin J.T., Brill T.B. // Appl. Spectrosc. 1989. Vol. 43. P. 649–653.
4. Subramanian R., Brill T.B. // Prop. Explos. Pyrotechn. 1990. Vol. 15. P. 187–189.
5. Назин Г.М., Нестеренко Д.А., Еременко Л.Т. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996 (в печати).
6. Корсунский Б.Л., Назин Г.М. // Там же (в печати).
7. Буров Ю.М., Назин Г.М. // Кинетика и катализ. 1996 (в печати).
8. Буров Ю.М., Назин Г.М. // Там же (в печати).
9. Patil D.G., Brill T.B. // Thermochim. acta. 1994. Vol. 235. P. 225–230.
10. Гребенников В.Н., Прокудин В.Г., Назин Г.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 2822–2824.
11. Brill T.B., Patil D.G., Duterque J., Lengelle G. // Combust. and Flame. 1993. Vol. 95. P. 183–190.
12. Oyumi Y., Brill T.B. // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 91. P. 3657–3661.
13. Brill T.B., Karpowicz R.J., Haller T.M., Rhaingold A.L. // J. Phys. Chem. 1984. Vol. 88. P. 4138–4143.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОНИЕВЫХ СОЛЕЙ. АЗОТНАЯ И ХЛОРНАЯ КИСЛОТЫ

11.1. Общие закономерности

Основной отличительной чертой ониевых солей, образовавшихся при передаче протона с кислоты на основание, является возможность обратной равновесной передачи протона с катиона на анион с образованием исходных молекул кислоты и основания и последующим их перераспределением между конденсированной и газовой фазами. Общая схема таких равновесий и последующих термических превращений имеет вид:



Здесь В – основание, НА – кислота, K_p^k , K_p^r , $K_r(HA)$, $K_r(B)$ – константы соответствующих равновесий в конденсированной (к) и газовой (г) фазах; a_B , a_{HA} , $a_{BH^+A^-}$ – активности компонентов в конденсированной фазе; P_{HA} , P_B – равновесные давления в газе. Поскольку степень обратной диссоциации соли мала (K_p^k мало) и свойства соли практически не изменяются, можно принять $a_{BH^+A^-} = 1$, если за стандартное состояние для активности принято состояние чистой соли.

В принципе в элементарных стадиях термического разложения могут участвовать как ионы исходной соли, так и образовавшиеся из них молекулы кислоты и основания. Однако скорость разложения ониевых солей, как правило, на несколько порядков выше, чем таковая соответствующих солей металлов или солей на основе NH_3 и стабильной кислоты (например, H_2SO_4); скорости разложения образующих соль ионов слишком малы. Образование радикалов путем передачи электрона с аниона на катион в ониевых солях имеет высокий энергетический барьер, такие соли обычно имеют протонную, а не электронную проводимость; вкладом радикалов в термическое разложение можно пренебречь. Поэтому термический распад ониевых солей идет через термические превращения образовавшихся в равновесиях (11.1.1) молекул основания и кислоты.

Прямые измерения скоростей передачи протона в жидкой фазе [1] дают времена релаксации 10^{-5} – 10^{-10} с уже при комнатных температурах, поэтому равновесия уста-

навливаются очень быстро и во всех исследуемых обычными методами процессах термического разложения ониевого соли концентрации основания и кислоты можно считать равновесными. Хотя количество таких молекул в равновесии мало, в подавляющем большинстве случаев разложение соли идет через термические превращения молекул кислоты и основания, поскольку их скорости распада много выше, чем соответствующих катионов и анионов [2]. Уменьшение содержания таких молекул из-за разложения быстро компенсируется дополнительной передачей протонов на соответствующее количество анионов. В лимитирующей стадии реакции могут принимать участие один или оба продукта диссоциации. В общем виде кинетическое уравнение для скорости реакции, отнесенной к 1 моль исходной соли, имеет вид:

$$-\frac{\rho}{M} \frac{dn_{\text{BH}^+\text{A}^-}}{dt} = k_{\text{HA}} C_{\text{HA}}^n + k_{\text{B}} C_{\text{B}}^m. \quad (11.1.2)$$

Здесь ρ и M – плотность и молекулярная масса исходной соли, C_{HA} , C_{B} – концентрации HA и B, k_{HA} и k_{B} – константы скорости термических превращений HA и B (эти константы могут очень сильно отличаться от соответствующих величин для чистых соединений из-за влияния ионов исходной соли), n и m – порядок реакции по HA и B.

Если образовавшуюся систему можно считать идеальным раствором, то $a_{\text{HA}} = N_{\text{HA}}$; $a_{\text{B}} = N_{\text{B}}$; N_{HA} и N_{B} – мольные доли компонентов (здесь $N_{\text{HA}} \approx n_{\text{HA}}$ и $N_{\text{B}} \approx n_{\text{B}}$ – числу молей продуктов диссоциации на 1 моль исходной соли, так как n_{HA} , $n_{\text{B}} \ll n_{\text{BH}^+\text{A}^-}$ и $\sum n_i$ в системе близко к 1). Однако при такой замене надо учитывать, что N_{HA} и N_{B} – величины безразмерные, а n_{HA} и n_{B} имеют размерность моль. Это позволяет оценить n_{HA} и n_{B} на основе равновесий (11.1.1) и скорость разложения на основе (11.1.2). Например, для соли, содержащей избыток основания l_{B} , при отсутствии перехода компонентов в газ начальная скорость разложения имеет вид:

$$-\frac{dn_{\text{BH}^+\text{A}^-}}{dt} = k_{\text{HA}} \left(\frac{\rho}{M} \right)^{n-1} \left(\frac{K_{\text{P}}^{\kappa}}{n_{\text{B}} + l_{\text{B}}} \right)^n + k_{\text{B}} \left(\frac{\rho}{M} \right)^{m-1} (n_{\text{B}} + l_{\text{B}})^m, \quad (n_{\text{B}} + l_{\text{B}}) n_{\text{B}} = K_{\text{P}}^{\kappa}.$$

При $l_{\text{B}} \gg n_{\text{B}}$ вкладом n_{B} можно пренебречь.

Зависимость скорости разложения ониевого соли при изменении ее стехиометрии из-за введения избыточной кислоты или основания показана на рис. 11.1.1. Кривая 1 соответствует разложению соли, в которой распад идет через разложение кислоты, скорость монотонно падает при введении избытка основания и, в принципе, может быть снижена до очень низкого значения, пока не станет существенной скорость термических превращений ионов. Кривая 2 демонстрирует скорость разложения соли, которое идет через разложение основания, при этом скорость уменьшается при введении избытка кислоты. Кривая 3 соответствует случаю, когда в разложении участвуют оба продукта диссоциации. Здесь скорость разложения имеет минимальное значение при

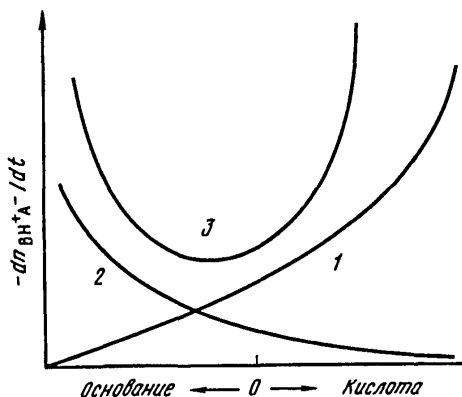
$$C_{\text{HA}} = \frac{(m+n) K_{\text{P}}^{\kappa} k_{\text{B}} m}{k_{\text{HA}} n}.$$

При отклонении от этой величины скорость увеличивается.

Равновесное давление паров соли также устанавливается быстро; это давление складывается из давлений паров кислоты и основания, ионы в газовую фазу практи-

Рис. 11.1.1. Изменение скорости разложения ониевой соли при изменении стехиометрии ее состава

0 – точка эквивалентности кислоты и основания в соли, 1 – распад через кислоту, 2 – распад через основание, 3 – разлагаются оба продукта диссоциации



чески не переходят. Из-за различий в величинах $K_r(\text{HA})$ и $K_r(\text{B})$ эти давления в общем сильно различаются между собой, газовая фаза обогащается более летучим компонентом, а конденсированная – менее летучим. При откачке газообразных продуктов диссоциации будет происходить сублимация ониевой соли с последующей ее конденсацией на холодных частях системы. В начальные моменты откачки в большей степени будет удаляться более летучий компонент, его содержание в конденсированной фазе и равновесное давление будут уменьшаться, а для другого компонента эти величины будут расти, пока давления обоих компонентов не сравняются; после этого будет сублимироваться чистая соль, но в конденсированной фазе она будет обогащена менее летучим компонентом. Почти все аммониевые соли при откачке обогащаются кислотой, а так как распад кислоты определяет скорость разложения аммониевых солей, их вакуумная откачка приводит к существенному повышению скорости термического разложения. Поскольку при установившейся сублимации $P_{\text{HA}} = P_{\text{B}}$, с учетом равновесий (11.1.1)

$$N_{\text{HA}} = a_{\text{HA}}^{\kappa} = \frac{K_r(\text{B})}{K_r(\text{HA})} K_p^{\kappa},$$

для чистой соли без сублимации

$$N_{\text{HA}} = a_{\text{HA}} = (K_p^{\kappa})^{0.5}.$$

Вообще необходимо четко различать сублимацию и термическое разложение. Разложение должно включать в себя необратимые стадии, сублимацию нельзя считать видом термического разложения, так как после конденсации паров вновь образуется исходная соль.

В принципе возможны реакции термического разложения кислоты и основания и в газовой фазе, но для рассматриваемых здесь соединений при обычно используемых температурах вклад реакций в газовой фазе мал, вся скорость определяется реакциями в конденсированной фазе, хотя с ростом температуры вклад реакций в газовой фазе растет. Более подробно схема расчета скорости для разных условий проведения термического распада будет рассмотрена на примере нитрата аммония в главе 12. В этом случае мы имеем гораздо более сложные кинетические закономерности, чем при разложении рассмотренных выше нитросоединений. Скорость рас-

пада определяется не только константами скорости разложения кислоты и основания, но и их равновесными концентрациями. Так как положение равновесия может быть легко сдвинуто введением избыточной кислоты или основания, это открывает широкие возможности для регулирования скорости разложения.

Количественный расчет скорости может быть выполнен только при известном значении K_p^K . Методами классической термодинамики для ониевых солей может быть рассчитана K_p^r равновесия твердой или жидкой соли с газовыми продуктами над солью. Обычно это давление мало, газ можно считать идеальным, что позволяет выразить константу равновесия через парциальные давления и выполнить расчет на основе известных термодинамических соотношений:

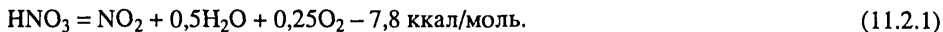
$$-RT \ln K_p^r = \Delta G_{p-ции} = (\Delta H - T\Delta S)_{p-ции}, \quad K_p^r = P_B P_{HA}.$$

При установившейся сублимации $P_{общ} = P_B + P_{HA}$, $P_B = P_{HA}$. Величины ΔH и ΔS реакции рассчитываются из значений энтальпий образования и энтропий для соли в исходном состоянии и основания и кислоты в газе. Когда давление пара над ониевой солью удастся измерить экспериментально, оно хорошо согласуется с расчетной величиной, что подтверждает испарение соли через ее диссоциацию. Константу равновесия в твердой или жидкой фазе K_p^K рассчитать гораздо сложнее, так как трудно определить термодинамические свойства продуктов диссоциации, растворенных в исходной соли или адсорбированных на поверхности и дефектах ее кристаллической решетки. Эти свойства сильно отличаются от термодинамических свойств чистых компонентов, их трудно рассчитать. Практически единственным способом определения K_p^K сегодня является независимое измерение скорости разложения, констант скорости k_{HA} и k_B и расчет равновесных концентраций и K_p^K на основе выражений (11.1.1) и (11.1.2). Примеры таких расчетов будут приведены при рассмотрении конкретных соединений, но для многих ониевых солей значения K_p^K неизвестны, поэтому расчетом может быть получен только вид зависимости скорости распада от избытка кислоты или основания.

Поскольку термическое разложение многих ониевых солей (нитратов и перхлоратов) определяется скоростью распада образующихся при их диссоциации кислот, рассмотрение этих солей целесообразно начать с рассмотрения кинетических закономерностей разложения азотной и хлорной кислот. Распад хлорной и азотной кислот имеет и самостоятельное значение, так как они могут использоваться как компоненты ТРТ и широко используются в химической и родственных отраслях промышленности.

11.2. Азотная кислота

Термическое разложение азотной кислоты представляет собой обратимую эндотермическую реакцию и практически количественно идет по уравнению



В замкнутой системе после достижения равновесных давлений NO_2 и O_2 разложение прекращается, хотя большая часть молекул HNO_3 в системе сохраняется;

достигаемая глубина разложения и экспериментальная теплота разложения Q_3 зависят от условий эксперимента, в основном от температуры и свободного объема системы V_0^r . Кинетика термического разложения азотной кислоты исследовалась неоднократно [3], в основном вблизи ее 100%-ной концентрации. Наиболее детальное исследование распада водного раствора в диапазоне концентраций 41,7–99,38% HNO_3 при температурах 60,8–200°C в основном по скорости тепловыделения проведено в работе [4].

Реакция изучалась в запаянных и полностью термостатированных стеклянных ампулах с внутренним объемом ~2 см³ на калориметрах типа ДАК [5, 6], эта методика использовалась и при всех других описанных ниже исследованиях кинетики тепловыделения. Такая организация эксперимента позволяет удерживать все летучие продукты в зоне реакции и исследовать водные растворы HNO_3 при температурах, существенно превышающих температуры их кипения. Позднее кинетика разложения 100%-ной HNO_3 была исследована в открытой системе при 0–60°C [7]. Разложение идет со значительным самоускорением и все кинетические параметры сложным образом зависят от температуры, концентрации кислоты и свободного объема реакционного сосуда, отнесенного к 1 моль HNO_3 (V_0^r).

Зависимость скорости распада от глубины превращения в общем виде описывается выражением

$$\frac{d\eta}{dt} = k_0'' \frac{(1-\eta)^2}{a+b\eta} + k_2''(1-\eta), \quad \eta = \int_0^t (dQ/dt) / Q_3. \quad (11.2.2)$$

Константы скорости некаталитической стадии $k_1'' = k_0''/a$ и каталитической стадии k_2'' уменьшаются с уменьшением концентрации HNO_3 , причем k_1'' уменьшается сильнее. В области концентрированных растворов скорость определяется в основном первым слагаемым, в этой области k_2'' определить не удалось. По мере разбавления раствора k_2'' растет, при 72% HNO_3 и ниже основной вклад дает каталитическая стадия, первое слагаемое существенно только в начале процесса. При разбавлении раствора скорость быстро уменьшается, что заставляет увеличивать используемые температуры. Сопоставление наблюдаемых теплот распада (Q_3) с расчетной теплотой распада HNO_3 показывает, что в зависимости от V_0^r , температуры и исходной концентрации кислоты достигаемая степень распада ($\alpha_{\text{пр}}$) изменяется в пределах 0,002–0,2. На основе равновесия (11.2.1) с учетом распределения NO_2 и O_2 между газовой и жидкой фазами, ионизации молекул HNO_3 водой, пренебрегая переходом молекул H_2O и HNO_3 в газовую фазу и считая реакционную смесь идеальным раствором, зависимость равновесной степени разложения $\alpha_{\text{пр}} = Q_3/Q_{\text{п}}$ в смесях 1 моля HNO_3 и n молей H_2O можно определить из выражения

$$\frac{[(1-\gamma_{\text{H}_2\text{O}})n_{\text{H}_2\text{O}}^0 + 0,5\alpha_{\text{пр}}]^{0,5} \alpha_{\text{пр}}^{1,25} (RT)^{1,25}}{(1-\gamma_{\text{HNO}_3} - \alpha_{\text{пр}})(V_0^r)^{1,25} K_{\text{Г}}(\text{NO}_2) K_{\text{Г}}(\text{O}_2)} = K_N.$$

Здесь K_N – константа равновесия распада HNO_3 , выраженная через мольные доли компонентов; $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}, \gamma_{\text{HNO}_3}$ – степень ионизации молекул H_2O и HNO_3 в растворе; $K_{\text{Г}}(\text{NO}_2), K_{\text{Г}}(\text{O}_2)$ – константы Генри соответствующих газов.

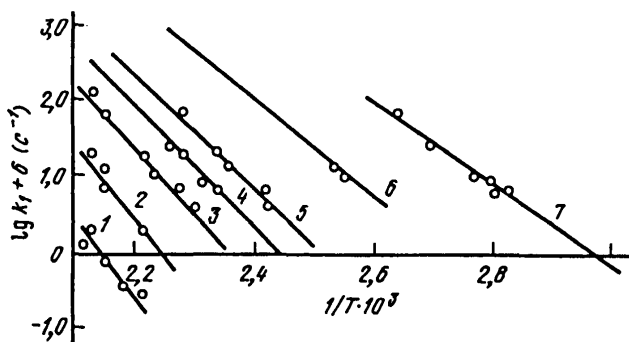


Рис. 11.2.1. Зависимость $\lg k_1$ от температуры и концентрации HNO_3 при разложении ее растворов $[\text{HNO}_3]$, мол. %: 1 – 17,0; 2 – 22,1; 3 – 28,1; 4 – 38,4; 5 – 48,0; 6 – 70,0; 7 – 97,9

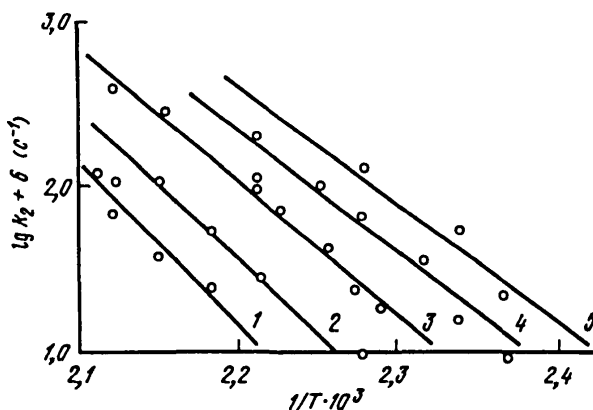


Рис. 11.2.2. Зависимость $\lg k_2$ от температуры и концентрации HNO_3 при разложении ее растворов $[\text{HNO}_3]$, мол. %: 1 – 17,0; 2 – 22,1; 3 – 28,1; 4 – 38,4; 5 – 48,0

Изменение $\alpha_{\text{пр}}$ соответственно изменяет величины k_1'' и k_2'' . Так как наблюдаемая скорость термического распада характеризует реакционную способность системы в целом, целесообразно экспериментальные величины k_1'' и k_2'' отнести ко всей кислоте в системе: $k_1 = k_1'' \alpha_{\text{пр}}$; $k_2 = k_2'' \alpha_{\text{пр}}$.

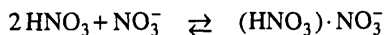
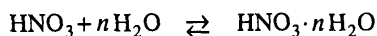
Зависимости этих констант от $1/T$ для кислот различной концентрации приведены на рис. 11.2.1 и 11.2.2, в табл. 11.2.1 суммированы зависимости k_1 и k_2 от концентрации и температуры при $V_0^r = 1070 \text{ см}^3$. При введении в HNO_3 (57,8%-ный раствор) NO_2 в количестве 1,9% при $166,5^\circ\text{C}$ k_1 увеличивается в 1,7 раза, а 2,9%-ная NO_2 – в 2,7 раза и полностью снимается самоускорение процесса. Обращает на себя внимание уменьшение энергии активации и очень сильное увеличение скорости при увеличении концентрации HNO_3 . Механизм разложения HNO_3 в жидкой фазе был впервые предложен в работе [3] и более детально развит в [4, 8]. Наблюдаемые кинетические зако-

Таблица 11.2.1

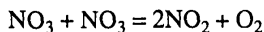
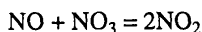
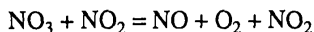
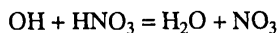
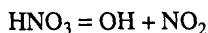
Зависимость констант скорости термического распада азотной кислоты от концентрации и температуры

ННО ₃ , мас. %	Диапазон тем- ператур, °С	$k_1, \text{с}^{-1}$	$k_2, \text{с}^{-1}$
41,7	179–200	$5,2 \cdot 10^{16} \exp(-48600/RT)$	$1,9 \cdot 10^{16} \exp(-44000/RT)$
49,84	165–197	$1,4 \cdot 10^{17} \exp(-47000/RT)$	$1,7 \cdot 10^{15} \exp(-40700/RT)$
57,8	163–197	$6,2 \cdot 10^{16} \exp(-44500/RT)$	$6,0 \cdot 10^{13} \exp(-36800/RT)$
68,57	141–179	$2,6 \cdot 10^{14} \exp(-38300/RT)$	$1,4 \cdot 10^{13} \exp(-35200/RT)$
76,3	140–167	$7,7 \cdot 10^{13} \exp(-36000/RT)$	$4,7 \cdot 10^{12} \exp(-33300/RT)$
89,07	101–129	$4,8 \cdot 10^9 \exp(-26300/RT)$	–
99,38	60–106	$4,5 \cdot 10^{10} \exp(-25600/RT)$	–
100	0–60	$9,0 \cdot 10^{12} \exp(-32000/RT)$	–

номерности были объяснены на основе анализа состава ее водного раствора, где кроме обычной гидратации ионов имеет место совокупность равновесий



В изучавшемся диапазоне температур растворы нитратов щелочных металлов стабильны, ион NO_3^- достаточно устойчив, реакция распада может идти только через молекулы HNO_3 и N_2O_5 . Скорость мономолекулярного распада HNO_3 в газовой фазе исследовалась в ряде работ, например в [9, 10]; разрыв наименее прочной связи $\text{HO}-\text{NO}_2$ требует 47 ккал/моль, разложение идет по схеме



К сожалению, количественные данные для чисто газовой мономолекулярной реакции отсутствуют, так как измерения осложняются гетерогенным распадом HNO_3 на поверхности реакционного сосуда; в работе [8] получена только оценка энергии активации разложения в пределах 40–50 ккал/моль. При $E = 47$ ккал/моль и нормальном предэкспоненте 10^{13} эта скорость более чем на 9 порядков ниже реальной скорости разложения безводной HNO_3 в жидкой фазе. В работе [10] на ударной трубе в диапазоне температур 800–1200 К получили константу скорости распада HNO_3 в газе при

столкновении с аргонном:

$$k = 10^{6.2}(E_0/RT)^8 \exp(-E_0/RT) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}, \quad E_0 = 47,3 \text{ ккал/моль}.$$

Для разложения HNO_3 и ее растворов принят механизм, включающий равновесные стадии (11.2.3) и (11.2.4) с последующим мономолекулярным гомолитическим разрывом связи N—O в молекуле N_2O_5 :



либо переносом электрона между двумя ионами:



При разложении по реакции (11.2.6) с учетом равновесий (11.2.3) и (11.2.4) можно получить:

$$-\left(\frac{dC_{\text{HNO}_3}}{dt}\right)_{t=0} = \frac{(C_{\text{HNO}_3})_0}{Q_P} \left(\frac{dQ}{dt}\right)_0 = 2k_6 C_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{2k_6 K_3 K_4 (C_{\text{HNO}_3})_{\text{н}}^2}{(C_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{н}}}. \quad (11.2.8)$$

Здесь k_6 — константа скорости разложения N_2O_5 , K_3 и K_4 — константы равновесий (11.1.1) и (11.1.2), $(C_{\text{HNO}_3})_0$ — аналитическая концентрация исходной HNO_3 , $(C_{\text{HNO}_3})_{\text{н}}$ и $(C_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{н}}$ — истинные концентрации недиссоциированных молекул HNO_3 и H_2O , которые были оценены по отношению давления паров HNO_3 и H_2O над исследуемыми растворами и чистыми компонентами; использованы данные обзора [11].

При разложении по реакции (11.2.7) получается аналогичная функциональная зависимость от $(C_{\text{HNO}_3})_{\text{н}}$ и $(C_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{н}}$, но в уравнении (11.2.8) нет K_4 , а k_6 заменяется на k_7 . На рис. 11.2.3 представлена зависимость начальных скоростей разложения

растворов HNO_3 от соотношения $(C_{\text{HNO}_3})^2 / C_{\text{H}_2\text{O}}$.

На большей части диапазона выполняется зависимость первого порядка, но в области разбавленных растворов есть отклонение в сторону уменьшения скорости распада, причем с ростом температуры отклонения уменьшаются.

При мономолекулярном распаде N_2O_5 отклонение скоростей можно объяснить увеличением степени ионизации N_2O_5 с ростом диэлектрической постоянной среды при разбавлении HNO_3 водой. Диэлектрическая проницаемость уменьшается с ростом температуры, что снижает ионизацию N_2O_5 . При взаимодействии ионов NO_2^+ и NO_3^- отклонений по этой причине не должно быть, так как равновесие (11.2.4) сдвинуто в сторону ионов и допол-

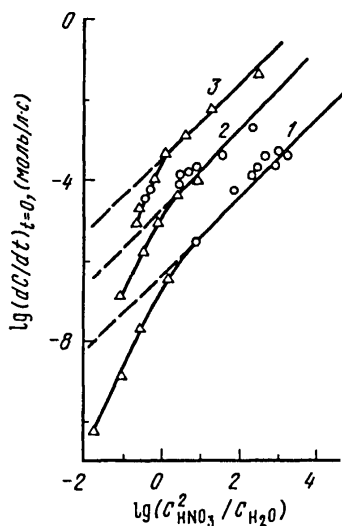


Рис. 11.2.3. Зависимость $\lg(dC_{\text{HNO}_3}/dt)_{t=0}$ от $\lg(C_{\text{HNO}_3})^2/C_{\text{H}_2\text{O}}$

1 — 107,9; 2 — 159,8; 3 — 193,5°С. Δ — значения, полученные экстраполяцией температурных зависимостей

нительная ионизация относительно небольшого количества N_2O_5 мало изменяет суммарную концентрацию ионов. Это обстоятельство делает распад через молекулу N_2O_5 более вероятным. Еще более убедительным доказательством распада через молекулу N_2O_5 , а не через взаимодействие ионов является гораздо более низкая скорость разложения растворов N_2O_5 в HNO_3 по сравнению с растворами в органических растворителях (табл. 11.2.2 [12]), что определяется сильной ионизацией молекул N_2O_5 в растворе HNO_3 ; при разложении по реакциям взаимодействия ионов раствор в HNO_3 должен распадаться с большей скоростью. При разложении молекул N_2O_5 с учетом (11.2.8) экспериментальная энергия активации разложения имеет вид:

$$E_3 = E_6 + \Delta H_4 + \Delta H_3 + 2[(\lambda_{HNO_3})_{p-p} - \lambda_{HNO_3}] - [(\lambda_{H_2O})_{p-p} - \lambda_{H_2O}],$$

где E_3 – наблюдаемая энергия активации разложения раствора, E_6 – энергия активации распада N_2O_5 ; ΔH_3 и ΔH_4 – изменения энтальпии в соответствующих процессах, их сумма (5 ккал/моль) оценена на основе данных [11]; $(\lambda_{HNO_3})_{p-p}$, $(\lambda_{H_2O})_{p-p}$, λ_{HNO_3} , λ_{H_2O} – теплоты испарения HNO_3 и H_2O из растворов и индивидуальных жидкостей, приведенные в табл. 11.2.3. С учетом изменения теплот испарения при разведении растворов и уменьшении C_{HNO_3} от 100 до 41,7% E_3 должна расти от 27 до 40 ккал/моль. При C_{HNO_3} выше 65% экспериментальные значения E_3 практически совпадают с расчетными, а ниже 65% экспериментальные значения выше, что определяется более сильной зависимостью степени ионизации N_2O_5 от температуры в слабых растворах. В целом этот расчет является хорошим доказательством изложенного механизма разложения HNO_3 .

Величины k_6 в газе и многих органических растворителях близки между собой [12], их зависимости от температуры приведены в табл. 11.2.2. Можно принять, что и в HNO_3 это значение сохранится, хотя истинная концентрация молекул N_2O_5 и скорость их распада из-за сильной ионизации в HNO_3 ниже, чем в других растворителях. Используя значение k_6 в газе и измеренные скорости разложения растворов HNO_3 [13], можно рассчитать по уравнению (11.2.8), что при 108°C в 99,38%-ной HNO_3 $C_{N_2O_5} = 10^{-3}$ моль/л, а в 41,7%-ной HNO_3 – 10^{-10} моль/л.

Чтобы получить количественную связь между начальным составом раствора и скоростью его разложения, надо учесть переход части компонентов в газовую фазу. Такой переход сдвигает положение равновесий (11.2.3) и (11.2.4) в жидкости, что приводит к изменению скорости. Это определяет зависимость скорости разложения от V_0^r , более детально такой расчет будет приведен в главе 12 для нитрата аммония.

Самоускорение разложения определяется взаимодействием молекулы HNO_3 с NO_2 , являющимся продуктом распада. Установлено, что введение NO_2 увеличивает начальную скорость распада, причем это увеличение близко к наблюдаемому при накоплении NO_2 за счет разложения. Введение NO_2 в количестве ~140% от его количества в момент максимума скорости дает начальную скорость, составляющую 125% от максимальной скорости распада кислоты без добавок. Исходя из первого порядка каталитической реакции и термодинамического анализа возможных реакций NO_2 в системе, можно предложить два пути ускорения разложения:

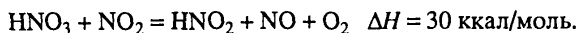


Таблица 11.2.2

Зависимость от температуры константы скорости термического распада N_2O_5 в газе и различных растворителях

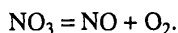
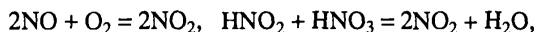
Растворитель (газ)	$k_1 = f(T), \text{c}^{-1}$	Растворитель (газ)	$k_1 = f(T), \text{c}^{-1}$
Газ	$4,5 \cdot 10^{13} \exp(-24500/RT)$	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	$4,1 \cdot 10^{13} \exp(-24400/RT)$
CH_3NO_2	$3,1 \cdot 10^{13} \exp(-24500/RT)$	CHCl_3	$6,4 \cdot 10^{13} \exp(-24600/RT)$
Br_2	$2,5 \cdot 10^{13} \exp(-24000/RT)$	CH_3CHCl_2	$12,5 \cdot 10^{13} \exp(-24900/RT)$
$\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$	$10,4 \cdot 10^{13} \exp(-25000/RT)$	N_2O_4	$16,3 \cdot 10^{13} \exp(-25000/RT)$
CCl_4	$2,8 \cdot 10^{13} \exp(-24100/RT)$	HNO_3	$25 \cdot 10^{13} \exp(-27800/RT)$

Таблица 11.2.3

Теплоты испарения HNO_3 и H_2O из раствора $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$

HNO_3 , мас. %	0	20	30	40	50	60	70	80	90	100
λ_{HNO_3} ккал/моль	–	17,0	15,8	14,9	13,7	12,4	11,3	11,0	9,7	9,4
$\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$ ккал/моль	11,0	11,2	11,2	11,3	11,4	11,4	11,4	11,4	11,4	–

Дальнейшие превращения в конечные продукты идут по реакциям

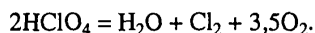


Хотя константа скорости взаимодействия NO с HNO_3 [14] достаточно велика, эта реакция не может определять скорость автокаталитической реакции, так как содержание NO в системе слишком мало и он не накапливается по ходу распада из-за взаимодействия с кислородом, которого в системе много: он – один из конечных продуктов.

Изложенный механизм разложения HNO_3 позволяет объяснить все кинетические закономерности процесса, определяемые соотношением (11.2.2). Сложный вид кинетического закона некаталитической стадии определяется (первый член) в числителе квадратичной зависимостью от концентрации молекул HNO_3 , а в знаменателе – начальной концентрацией воды в растворе и ее накоплением по ходу разложения, второй, автокаталитический, член определяется накоплением NO_2 .

11.3. Хлорная кислота

Термическое разложение хлорной кислоты идет с очень сильным самоускорением, часто заканчивающимся взрывом, и резко замедляется при введении в систему воды; обзор ранних работ приведен в работе [15]. В условиях замкнутой и полностью термостатированной системы разложение HClO_4 в основном идет по уравнению



Заметного накопления оксидов хлора не происходит. В открытой системе существ-

Рис. 11.3.1. Зависимость скорости тепловыделения от времени при разложении растворов HClO_4 ($55,4^\circ\text{C}$)
 $[\text{HClO}_4]$, мас. %: 1 – 100; 2 – 97,9; 3 – 95,0

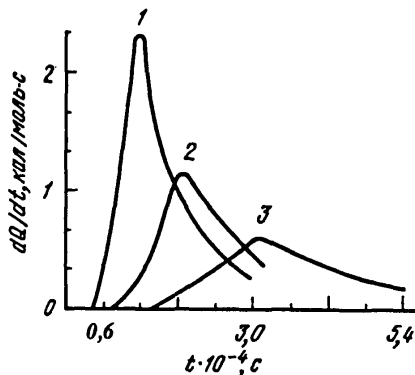
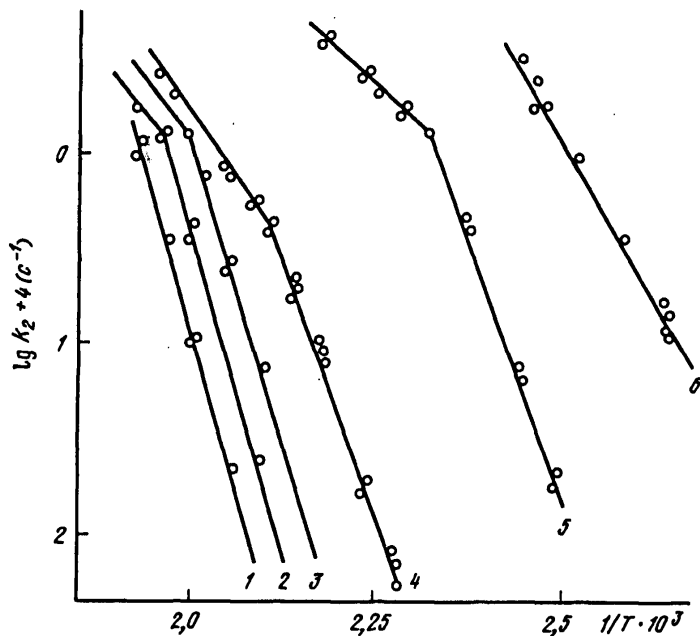


Рис. 11.3.2. Зависимость $\lg k_2$ от $1/T$ для растворов HClO_4
 $[\text{HClO}_4]$, мас. %: 1 – 65,9; 2 – 68,7; 3 – 70,3; 4 – 73,6;
 5 – 80,3; 6 – 84,8

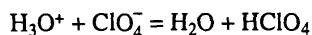


венные количества хлора выделяются в виде ClO_2 и ClO_3 , что связано с их быстрым удалением из реакционного сосуда и отсутствием вторичных реакций. Кинетика термического разложения водных растворов HClO_4 исследовалась по скорости тепловыделения [16, 17] по методике, аналогичной использованной при изучении азотной кислоты. Изучены водные растворы с концентрацией 65,9–100% HClO_4 в диапазоне температур $27,2\text{--}240^\circ\text{C}$. Из-за очень сильной зависимости скорости от концентрации кислоты при разведении исследуемый диапазон смещается в область более высоких температур, по этой же причине после разложения 10–15% имеющейся в растворе кислоты в изотермических условиях скорость разложения уменьшалась так сильно, что реакция практически останавливалась.

Это торможение, в отличие от случая азотной кислоты, не связано с обратимостью разложения; удаление газообразных продуктов из зоны реакции уже не приводит здесь к росту скорости. Нет и полной остановки распада, реакция идет с очень малой скоростью. В условиях эксперимента на микрокалориметре даже для безводной HClO_4 ни разу не наблюдалось всплеск, хотя в ряде работ утверждается, что нагревание или хранение хлорной кислоты в замкнутом объеме неминуемо приводит к взрыву [15]. Вероятной причиной таких взрывов является тепловое самовоспламенение, определяемое недостаточным теплоотводом при сильном самоускорении разложения. При всех использовавшихся навесках и температурах скорость тепловыделения не превышала 0,005 кал/с, в условиях теплоотвода калориметра разогрев вещества не выше 0,2°C, реакция идет практически изотермически и теплового ускорения нет.

Ниже 120°C на скоростных кривых тепловыделения имеется период индукции, по истечении которого скорость резко возрастает и проходит через максимум; кривые описываются кинетическим уравнением второго порядка с автокатализом первого порядка. Пример кривых тепловыделения показан на рис. 11.3.1. Анализ кинетических закономерностей показывает, что выше 120°C период индукции меньше времени прогрева реакционной ампулы (~ 10 мин) и поэтому не может быть выявлен. Можно утверждать, что и при более высоких температурах в начале реакции происходит сильное самоускорение, истинная начальная скорость много меньше измеренной, измерить удастся только скорость развившегося процесса, т.е. величины k_2 . На зависимости k_2 от температуры (рис. 11.3.2) имеется излом, при более высоких температурах энергия активации резко уменьшается. Значения k_1 были рассчитаны из зависимости η от t (13.1.1), причем получены аномально большие значения энергии активации и предэкспонента. Этот расчет справедлив при сохранении используемого закона в периоде индукции, а проверить правильность этого не удастся. Скорость ниже чувствительности методики, значения k_1 лишь формально можно рассматривать как меру начальной скорости разложения, удовлетворяющую интегралу кинетического уравнения, начальная скорость может сильно отличаться от этой величины. Очевидно, что начальная скорость даже для 100%-ной HClO_4 очень низкая, а наблюдаемое разложение связано со вторичными процессами. В табл. 11.3.1 приведены полученные значения k_1 и k_2 .

Кислота с концентрацией 50 мол.% (84,8 мас.%) отвечает составу перхлората оксония $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$ и представляет собой твердую ионную соль с $T_{\text{пл}} = 49\text{--}50^\circ\text{C}$, в исследованном диапазоне температур это жидкий расплав. Этот расплав можно рассматривать как простейшую модель ониевого соли, в виду слабых основных свойств воды равновесие диссоциации



сдвинуто влево гораздо слабее, чем у других перхлоратов, образованных более сильными основаниями. Для получения зависимости k_2 от концентрации молекул HClO_4 все значения k_2 были экстраполированы к 500°K, при более низких температурах изломы температурной зависимости затрудняют сравнение. Степень ионизации водных растворов HClO_4 с концентрацией выше 75% определялась в работе [18], для более слабых растворов она оценена по упругости пара HClO_4 . На рис. 11.3.3 показана полученная зависимость k_2 от концентрации молекул HClO_4 , k_2 пропорционально $C_{\text{HClO}_4}^{3,3}$.

Таблица 11.3.1

Константы скорости термического разложения HClO_4

HClO_4 , мас. %	$T, ^\circ\text{C}$	$k_2 = f(T), \text{c}^{-1}$	$T, ^\circ\text{C}$	$k_2 = f(T), \text{c}^{-1}$
65,9	213–240	$10^{22,1}\exp(-61000/RT)$		
68,7	202–230	$10^{22,2}\exp(-60000/RT)$	230–240	$10^{7,1}\exp(-25500/RT)$
70,3	202–220	$10^{18,8}\exp(-52000/RT)$	220–240	$10^{6,7}\exp(-24500/RT)$
73,6	160–180	$10^{24,6}\exp(-61000/RT)$	180–240	$10^{5,7}\exp(-22200/RT)$
80,3	120–150	$10^{18,9}\exp(-45000/RT)$	150–180	$10^{5,0}\exp(-17700/RT)$
84,8	100–125	$10^{12,2}\exp(-29000/RT)$		

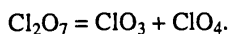
HClO_4 , мас. %	$T, ^\circ\text{C}$	$k_2 = f(T), \text{c}^{-1}$	$T, ^\circ\text{C}$	k_1, c^{-1}
90,0	52–73	$10^{10,0}\exp(-20400/RT)$	52–73	$10^{59,3}\exp(-104000/RT)$
95,0	48–71	$10^{10,0}\exp(-20200/RT)$	48–71	$10^{59,0}\exp(-102000/RT)$
97,9	40–64	$10^{11,3}\exp(-21800/RT)$	40–64	$10^{57,3}\exp(-98000/RT)$
100	27–62	$10^{12,1}\exp(-22700/RT)$	27–62	$10^{44,8}\exp(-78000/RT)$

Анализ всей совокупности кинетических данных показывает, что термический распад HClO_4 и ее водных растворов является сложной разветвленной цепной реакцией. Ион ClO_4^- при используемых температурах термически стабилен и не может дать заметный вклад в наблюдаемую скорость. Скорость разложения HClO_4 в газе на несколько порядков ниже экспериментальных скоростей распада в растворах. Термическое разложение HClO_4 в газовой фазе идет с измеримыми скоростями при 300–400 $^\circ\text{C}$ и является мономолекулярной реакцией [19], зависимость константы скорости от температуры:

$$k = 10^{13,75}\exp(-45100/RT) \text{ c}^{-1}.$$

Значение энергии активации соответствует распаду молекулы HClO_4 на два радикала: $\text{OH} + \text{ClO}_3$.

При высокой температуре разложения эти радикалы очень быстро превращаются в конечные продукты (O_2 , Cl_2 и H_2O). При введении инертных газов и изменении начального давления паров HClO_4 скорость разложения мало изменяется. Причиной увеличения скорости жидкофазного распада HClO_4 , как и азотной кислоты, является возможность равновесного образования хлорного ангидрида, имеющего низкую термическую стабильность:



Правильность такого пути разложения однозначно подтверждается практическим совпадением константы равновесия (11.3.1), определенной из начальной скорости разложения HClO_4 , и независимо определенной константы скорости распада Cl_2O_7 ($K_{C,70^\circ\text{C}} = 1,94 \cdot 10^{-4}$) со значением K_C , рассчитанным из измерений состава и давления пара над хлорной кислотой ($K_{C,20^\circ\text{C}} = 1,30 \cdot 10^{-4}$) [15].

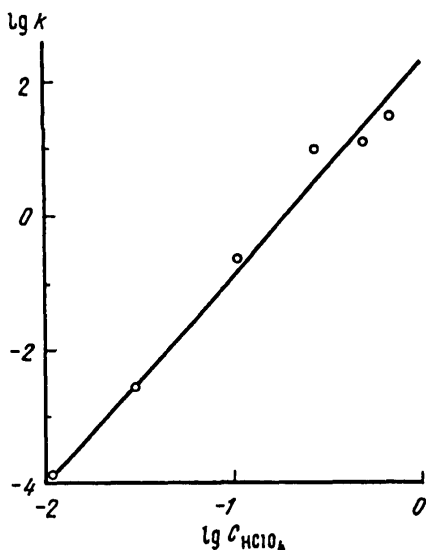
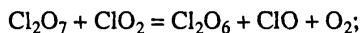
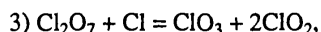
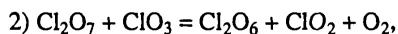
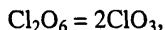
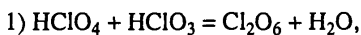


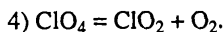
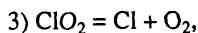
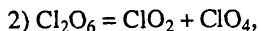
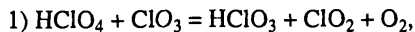
Рис. 11.3.3. Зависимость $\lg k$ от $\lg C_{\text{HClO}_4}$ для растворов хлорной кислоты

Дальнейшие возможные пути разветвления, продолжения и обрыва цепи (всего 87 реакций) рассмотрены в работе [20]. Был выполнен кинетический анализ процесса на основе оценок возможных скоростей этих реакций с учетом их энергетического барьера. Установлено, что основной вклад в развитие разложения вносят следующие процессы:

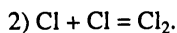
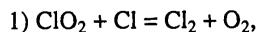
реакции разветвления цепи:



реакции продолжения цепи:



Реакции обрыва рассматривались менее детально, вероятны реакции:



Образование и накопление ClO_2 и ClO_3 по ходу разложения HClO_4 в жидкой фазе неоднократно наблюдались экспериментально [15]. Была сделана попытка подобрать такие теоретически возможные значения констант скоростей реакций, чтобы данный механизм описывал экспериментальные кинетические кривые разложения водных растворов HClO_4 , в первую очередь величину периода индукции, максимальное значение скорости и время достижения максимума скорости. Наибольшее соответствие между экспериментальными и расчетными кривыми наблюдается при разветвлении по первой реакции, но здесь в расчете реализуется более слабая зависимость периода индукции и максимальной скорости от содержания кислоты, более близкое совпадение достигается при объединении первой и третьей реакций при основной роли первой. Полученная на основе этих реакций модель разветвленного цепного процесса качественно объясняет все наблюдаемые экспериментальные факты: очень большое ускорение, кинетическую остановку реакции после распада на некоторую глубину, очень сильную зависимость скорости от начальных концентраций кислоты и воды.

Дополнительным подтверждением наличия разветвленного цепного процесса при разложении хлорной кислоты является ингибирование этой реакции соединениями,

содержащими трихлорметильную группу: хлороформ, тетрахлорметан, гексахлорэтан, трихлоруксусная кислота и т.п. [15]. Такие соединения взаимодействуют с оксидами хлора, прекращая разветвление цепей. При их введении в растворы HClO_4 в количествах 1–3% до начала быстрого разложения исчезают уже накопившиеся ClO_2 и ClO_3 , увеличивая период индукции распада в десятки и сотни раз. После расходования ингибитора разложение развивается и идет со скоростями, близкими к наблюдающимся при его отсутствии. Использование других, более широко известных ингибиторов цепных процессов в этой системе невозможно, так как они очень быстро окисляются хлорной кислотой.

Количественные расчеты по этой модели затруднены отсутствием значений скоростей элементарных стадий. Изменения энергии активации и кинетического закона в широком диапазоне температуры и концентрации кислоты, очевидно, связаны с изменением вклада отдельных стадий в суммарный процесс; детально эти изменения не анализировались. К сожалению, сегодня нет теоретически обоснованного количественного описания закономерностей разложения хлорной кислоты, аналогичного приведенному выше для азотной кислоты. Это не дает возможности предвидеть изменение параметров термического разложения HClO_4 при изменении условий его проведения, в частности оценивать скорость распада кислоты в расплаве или в кристаллической решетке окисных перхлоратов. Насколько нам известно, разложение хлорной кислоты по разветвленному цепному механизму является первым примером радикальной цепной реакции, в которой существенную роль играют кислотно-каталитические стадии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белл Р. // Протон в химии. М.: Мир, 1977. С. 137–158.
2. Манелис Г.Б., Рубцов Ю.И. // Физика горения и взрыва. 1970. Т. 6, № 1. С. 3–11.
3. Robertson G.D., Mason D.M., Corcolan W.H. // J. Phys. Chem. 1955. Vol. 59. P. 683–690.
4. Казаков А.И., Андриенко Л.П., Рубцов Ю.И. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53, № 4. С. 1054–1055.
5. Галюк О.С., Рубцов Ю.И., Малиновская Г.Ф., Манелис Г.Б. // Там же. 1965. Т. 39, № 9. С. 2319–2322.
6. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машиных Л.Б., Гернер Ю.Я. // Шестая Всесоюз. конф. по калориметрии. Тбилиси: Мецниереба, 1973. С. 539–543.
7. Horn E.M., Keiser H., Schoeller K. // Chem. Month. 1987. Vol. 118, N 11. P. 1205–1218.
8. Казаков А.И., Андриенко Л.П., Рубцов Ю.И. // Химическая физика процессов горения и взрыва: Кинетика химических реакций. Черноголовка: ОИХФ, 1977. С. 71–74.
9. Jonston H.S., Foerihg L., Tao G., Messerly G.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. Vol. 73. P. 2319–2325.
10. Harrison H., Jonston H.S., Hardwick E.R. // Ibid. 1962. Vol. 84. P. 2478–2483.
11. Атроченко В.И., Каргин С.И. // Технология азотной кислоты. М.: Госхимиздат, 1962. С. 523.
12. Eiring H., Daniels F. // J. Amer. Chem. Soc. 1930. Vol. 52. P. 1472–1486.
13. Чичеров А.А., Каргин Ю.М., Амирова Л.М., Агафонов М.Н. // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63, № 1. С. 191–193.
14. Баранов А.В., Погребная В.Л., Мальчикова Г.В. // Тр. Краснодар. политехн. ин-та. 1970. Вып. 29. С. 179–184.
15. Росоловский В.Я. Химия безводной хлорной кислоты. М.: Наука, 1966. 140 с.
16. Рубцов Ю.И., Манелис Г.Б., Григорович З.И., Росоловский В.Я. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48, № 6. С. 1394–1398.
17. Рубцов Ю.И., Манелис Г.Б., Григорович З.И., Росоловский В.Я. // Там же. 1974. Т. 48, № 6. С. 1399–1402.
18. Duerst R.W. // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48, N 5. P. 2275–2284.
19. Levy I.B. // J. Phys. Chem. 1962. Vol. 66, N 6. P. 1092.
20. Психа Б.Л., Казаков А.И. Теоретическое исследование механизма разложения хлорной кислоты: Препринт. Черноголовка: ОИХФ, 1980. 30 с.

12.1. Общие закономерности

Многочисленные исследования, например [1—5], термических превращений нитрата аммония (НА) привели к установлению ряда фундаментальных наблюдений, которые позволили сформировать общие представления о механизме и объяснить наблюдаемые закономерности термического распада:

а) скорость разложения НА существенно выше скоростей разложения KNO_3 , солей аммония на основе стабильных кислот, аммиака, что позволяет сделать вывод о том, что прямое разложение ионов NH_4^+ и NO_3^- не оказывает заметного влияния на разложение НА;

б) добавки азотной и других минеральных кислот сильно ускоряют разложение НА, а основания тормозят реакцию;

в) испарение НА идет с образованием NH_3 и HNO_3 .

На основании изложенного выше и материала главы 11 основными процессами при распаде НА являются перенос протона с образованием растворенных в конденсированной фазе NH_3 и HNO_3 с последующим термическим разложением азотной кислоты. Кинетические закономерности этой реакции рассмотрены в главе 11. Кроме того, в этой системе очень вероятно окисление иона NH_4^+ молекулами HNO_3 и N_2O_5 , образующимися из HNO_3 по равновесиям (11.2.3) и (11.2.4). Прямыми экспериментами было показано [6], что в присутствии иона NH_4^+ скорость расходования молекул HNO_3 выше, чем в чистой азотной кислоте за счет термического разложения; эта добавочная скорость прямо пропорциональна $C_{\text{NH}_4^+}$. Кинетика этой реакции может быть

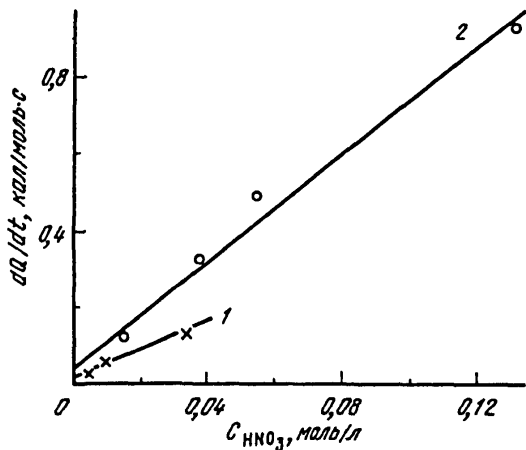
описана бимолекулярным взаимодействием иона NH_4^+ и молекул N_2O_5 и HNO_3 , причем относительный вклад реакции через молекулы HNO_3 растет с ростом температуры и уменьшением C_{HNO_3} . В обобщенном виде скорость термического разложения НА является суммой трех параллельных реакций:

$$-dC_{\text{НА}} / dt = 2k_1 C_{\text{N}_2\text{O}_5} + k_2 C_{\text{NH}_4^+} C_{\text{N}_2\text{O}_5} + k_3 C_{\text{NH}_4^+} C_{\text{HNO}_3}. \quad (12.1.1)$$

Величина k_1 соответствует k_6 главы 11.

Обычно образец НА содержит некоторое количество воды (0,1—0,3%) и ее очень трудно удалить без нарушения баланса NH_3 и HNO_3 . Исследований кинетики распада абсолютно сухого НА нет. Вода снижает концентрацию молекул HNO_3 за счет ионизации по уравнению (11.2.5) и очень сильно понижает концентрацию молекул N_2O_5 за счет смещения равновесия (11.2.3). Снижая абсолютные скорости реакций, вода повышает относительный вклад реакции через HNO_3 . В работе [6] показано, что окисление молекулой HNO_3 будет основным процессом, когда отношение $C_{\text{HNO}_3} / C_{\text{H}_2\text{O}}$ ниже 0,006 при 20°C и ниже 0,12 при 200°C. Обычно образцы НА удовлетворяют

Рис. 12.1.1. Зависимость скорости тепловыделения при распаде НА от C_{HNO_3} в ампуле
1 – 205,4; 2 – 214,2°C



этому требованию и реакция в них идет через окисление NH_4^+ молекулой HNO_3 , основной вклад дает третий член уравнения (12.1.1). Поскольку скорость разложения N_2O_5 ниже, чем скорость окисления иона NH_4^+ этими молекулами, вклад первого члена уравнения (12.1.1) в таких условиях будет ниже вклада второго члена. На основе имеющихся кинетических данных получена зависимость k_3 от температуры:

$$k_3 = 10^{9.4} \exp(-30000/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{с}.$$

В системах с большим избытком HNO_3 , особенно при более низких температурах, может происходить переход к окислению молекулой N_2O_5 и ее термическому распаду, определяющими станут первые два члена уравнения (12.1.1).

Имеющиеся в настоящее время кинетические данные по разложению расплава НА однозначно подтверждают справедливость уравнения (12.1.1). Наиболее детальное и подробное исследование проведено в цикле работ [1,4—7]. Так, кинетика термического разложения расплава НА для образца с влажностью 0,2% и pH 5,7 10%-ного водного раствора была изучена в диапазоне 190—230°C при $V_0^r = 80 \div 100 \text{ см}^3$ [1]. Для идеально эквивалентной соли, теоретическое значение pH 4,8, образец НА содержал очень малое количество избыточного NH_3 . Этот образец и условия проведения эксперимента наиболее близко воспроизводят разложение чистого НА. Методика исследования аналогична использовавшейся при изучении азотной и хлорной кислот. Кинетика описывается уравнением автокатализа первого порядка, зависимость констант от температуры:

$$k_1 = 10^{14.4} \exp(-47200/RT) \text{ с}^{-1}, \quad k_2 = 10^{7.3} \exp(-24000/RT) \text{ с}^{-1}.$$

Поскольку энергия активации автокаталитической стадии ниже, с понижением температуры самоускорение быстро растет. Причиной ускорения является накопление HNO_3 , что подтверждено анализом ее содержания по ходу процесса. Увеличение скорости пропорционально C_{HNO_3} , накопившейся к данному моменту времени

(рис. 12.1.1), при $V_0^r = 80 \text{ см}^3$ и 214°C выделяется ~0,11 моля HNO_3 на 1 моль распавшегося НА. Получены более низкие значения констант скорости, чем в работах [2,3], что определяется низким значением V_0^r , жидкая фаза почти не обогащается избыточной HNO_3 , эквивалентность соли в таких условиях практически не нарушается. В работе [2] разложение изучалось в открытой системе и самоускорения не наблюдалось, азотная кислота в расплаве не накапливалась, удаляясь с газовыми продуктами.

12.2. Влияние воды, кислоты и аммиака на скорость разложения

Детальное исследование влияния H_2O и избыточной HNO_3 на скорость распада НА в жидкой фазе проведено в работе [1]. В соответствии с (12.1.1) во всех изучавшихся смесях скорость прямо пропорциональна C_{HNO_3} и уменьшается при введении воды, хотя коэффициенты пропорциональности различны в разных диапазонах концентраций растворов из-за изменения равновесий ионизации (11.2.3—11.2.5). Так как работа выполнялась для оценки безопасности переработки таких смесей при повышенных температурах, в ней приведены скорости тепловыделения, отнесенные к 1 кг смеси. Для констант k_1 и k_2 из этих данных получены следующие зависимости:

$$1) \text{ при } C_{\text{H}_2\text{O}} > 1,8 \text{ моль/л} \quad k_1 = f + l / C_{\text{H}_2\text{O}} + b C_{\text{HNO}_3} / C_{\text{H}_2\text{O}}, \quad k_2 = p + r / C_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$(f = 10^{8,7} \exp(-37200/RT) \text{ с}^{-1}, \quad l = 10^{15,6} \exp(-51000/RT) \text{ с}^{-1},$$

$$b = 10^{7,4} \exp(-26200/RT) \text{ с}^{-1}, \quad p = 10^{5,9} \exp(-23200/RT) \text{ с}^{-1},$$

$$r = 10^{10,15} \exp(-30200/RT) \text{ с}^{-1});$$

$$2) \text{ при } C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,17 + 1,8 \text{ моль/л} \quad k_1 = f + l / C_{\text{H}_2\text{O}} + a C_{\text{HNO}_3} C_{\text{H}_2\text{O}}^{-0,5} \quad (12.2.1)$$

$$(f = 10^{5,0} \exp(-28000/RT) \text{ с}^{-1},$$

$$l = 10^{13,6} \exp(-47800/RT) \text{ с}^{-1}, \quad a = 10^{11,0} \exp(-34000/RT) \text{ с}^{-1}).$$

При $C_{\text{H}_2\text{O}} < 1,8$ моль/л значения k_2 не были подробно изучены, они могут быть найдены линейной интерполяцией между значением k_2 для $C_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8$ моль/л по уравнению (12.2.1) и величиной k_2 для исходной соли, где $C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,17$ моль/л. Вообще в присутствии избыточной HNO_3 ускорение есть только тогда, когда образующаяся HNO_3 может заметно повысить общее содержание кислоты в системе; при введении более 0,15% HNO_3 ускорения нет.

Изучалось влияние избыточного NH_3 на скорость разложения НА. По равновесию (11.1.1) введение NH_3 должно сильно снижать C_{HNO_3} и скорость термического разложения. Однако в присутствии воды с равновесием (11.1.1) конкурирует равновесие (11.1.5), молекул воды в расплаве больше, хотя их основность ниже, чем основность NH_3 . Кроме того, летучесть NH_3 при исследуемых температурах очень высока; основная его доля переходит в газ, хотя данных по давлению NH_3 над растворами НА нет. В итоге количество NH_3 в растворе мало, смещение равновесия (11.1.1) тоже небольшое, при 240°C введение 0,012 моль/л NH_3 в расплав НА при $V_0^T = 80 \text{ см}^3$ понижает k_1 на 20%, а 0,029 моль/л NH_3 — на 50%.

Большие добавки аммиака исследовать не удастся из-за высокого начального давления в ампуле. Из этих данных видно, что очень небольшой избыток NH_3 , не более 10^{-4} моль/л в исходном образце, не может существенно изменить скорость разложения. Поскольку при этом большой запас NH_3 имеется в газе, в течение очень длительного времени практически нет самоускорения процесса, аммиак связывает образующуюся при разложении HNO_3 , а его убыль в расплаве компенсируется растворением новых порций NH_3 из газовой фазы. Естественно, влияние NH_3 очень сильно зависит

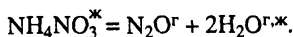
от V_0^r . Аналогично влияют и все другие более сильные или менее летучие основания. Уже за время прогрева образца происходит обменная реакция с вытеснением эквивалентного количества NH_3 и образованием нитрата введенного основания. Все последующее влияние определяется количеством NH_3 .

12.3. Теплота и макрокинетические закономерности разложения

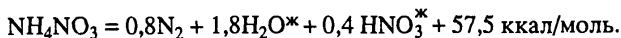
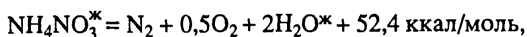
Реакция окисления иона NH_4^+ молекулой HNO_3 , определяющая скорость распада большинства образцов НА, идет через его нитрование с быстрым распадом протонированного нитрамида:



В совокупности с передачей протона с H_3O^+ на NO_3^- это приводит к реализации основного пути разложения НА:



Возможные теплоты разложения НА анализировались в [7], для основной реакции при образовании газообразной воды теплота распада 11,7 ккал/моль, а при жидкой — 32,8 ккал/моль, реально теплота будет сильно изменяться при изменении условий эксперимента. Кроме основной в качестве побочных идут реакции



При выделении воды в газ теплоты этих реакций будут уменьшаться, теплота испарения 1 моля воды ~ 10,5 ккал/моль. При понижении температуры и повышении содержания избыточной кислоты растет выход азота, при 130—150°C азота образуется меньше, чем N_2O , в то время как при 230—280°C азота выделяется не более 2%. В итоге в предельных случаях теплота распада НА может изменяться от 11,7—12,0 до 52—55 ккал/моль. Для любых конкретных условий теплота может быть рассчитана из измеренных количеств n_{N_2} и n_{HNO_3} , образовавшихся при разложении 1 моля НА, с учетом доли воды в газовой фазе:

$$Q_p = 144n_{\text{HNO}_3} + 52,4(n_{\text{N}_2} - 2n_{\text{HNO}_3}) + 32,8(1 - n_{\text{N}_2} - 0,5n_{\text{HNO}_3}) - 10,5n_{\text{H}_2\text{O}} \text{ ккал/моль},$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^r = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^0(V_0^r + V_{\text{НА}} - 2V_{\text{H}_2\text{O}})}{RT(1 - p_{\text{H}_2\text{O}}^0 V_{\text{H}_2\text{O}} / RT)}. \quad (12.3.1)$$

Газовая фаза над НА в соответствии с (11.1.1) состоит из молекул NH_3 и HNO_3 . Давление пара над НА измерялось в работе [8] в потоке инертного газа по массе испарившегося вещества, в таких условиях P_{NH_3} и P_{HNO_3} в газе равны, для равновесия испарения имеем:

$$K_{\text{исп}} = P_{\text{NH}_3} P_{\text{HNO}_3} = 0,25 P_{\text{общ}}^2 = \exp(\Delta S_{\text{исп}} / R) \exp(\Delta H_{\text{исп}} / RT).$$

В табл. 12.3.1 приведены экспериментальные зависимости давления пара от температуры для твердого и жидкого НА, а также значения ΔH и ΔS испарения соли,

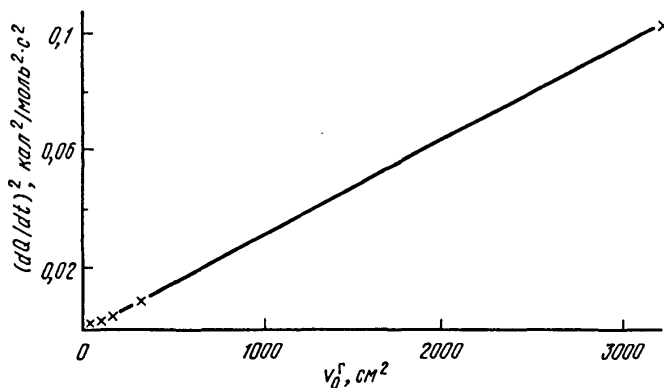


Рис. 12.3.1. Зависимость $(dQ/dt)^2$ от V_0^r при разложении НА

полученные из этих зависимостей и рассчитанные из значений стандартных энтальпий и энтропий компонентов [9].

Совпадение экспериментальных и расчетных величин подтверждает реальное установление равновесия (11.1.1) для НА. Так как летучесть NH_3 много выше, чем HNO_3 , в замкнутом объеме жидкая фаза обогащается азотной кислотой, что приводит к зависимости скорости реакции от V_0^r . На основе уравнений (11.1.1) и (12.1.1) с учетом материального баланса при диссоциации соли зависимость начальной скорости распада от V_0^r имеет вид:

$$\left(\frac{dC_{\text{НА}}}{dt} \right)_{t=0} = \frac{k_3}{V_{\text{НА}}^2} K_P \left(1 + \frac{K_{\Gamma} V_0^r}{RT} \right), \quad k_1 = \frac{k_3}{V_{\text{НА}}} K_P \left(1 + \frac{K_{\Gamma} V_0^r}{RT} \right), \quad (12.3.2)$$

где K_P — константа равновесия (1.11.1) для НА, K_{Γ} — константа Генри для растворения NH_3 в расплаве НА, $V_{\text{НА}}$ — объем 1 моля расплава НА.

Величина k_1^2 должна линейно зависеть от V_0^r , для имеющихся данных при 203°C эта зависимость представлена на рис. 12.3.1. Из наклона прямой получено $K_{\Gamma} = 120$ атм, что близко к критическому давлению NH_3 (115 атм) при критической температуре

Таблица 12.3.1

Термодинамические параметры испарения для твердого и жидкого НА

НА	$P = f(T)$	ΔH , ккал/моль		ΔS , ккал/моль · К	
		эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
Твердый	$\lg P(\text{мм}) = 10,708 - 4670/T$	42,7	42,1	72,1	73,7
Жидкий	$\lg P(\text{мм}) = 9,981 - 4360/T$	39,9	39,0	65,4	66,7

132°C. В области V_0^r до 100 см³ значения k_1 зависят от V_0^r слабо. Используя зависимость k_1 и k_3 от температуры, из (12.3.2) можно получить:

$$K_p = 10^{7.45} \exp(-34400/RT).$$

Степень самоускорения распада (константа k_2) определяется накоплением HNO_3 и эта величина от V_0^r практически не зависит, так как при значительном избытке HNO_3 равновесное количество NH_3 мало и его перераспределение между газовой и жидкой фазами не играет существенной роли.

12.4. Термическое разложение ниже температуры плавления

При переходе в твердую фазу скорость реакции термического разложения обычно сильно уменьшается из-за противодействия решетки кристалла протеканию элементарного акта реакции. НА плавится при 169°C, скорость его разложения при более низких температурах очень мала, но в ряде случаев необходимо иметь хотя бы грубые оценки этой величины. В главе 2 показано, что при температурах ниже температуры плавления, но близких к ней наблюдаемая скорость разложения определяется в основном реакцией в жидких эвтектических включениях и имеет сложную и очень сильную зависимость от температуры, не совпадающую с зависимостью скорости от температуры для твердой фазы. Данные работы [10], где пытались определить кинетические параметры разложения НА для твердой фазы, получены как раз в этой области, и высокие значения энергии активации, приведенные в этой работе, нельзя считать истинными энергиями активации распада НА в твердой фазе, сведений о скорости разложения НА в твердой фазе нет. Поскольку все образцы НА имеют определенную влажность и эту воду трудно удалить обычной сушкой без потери существенных количеств аммиака, а эвтектика НА— H_2O кристаллизуется только при -16,9°C, при всех более высоких температурах в образцах содержится некоторое количество жидкого раствора НА в воде. Кроме того, вся имеющаяся в образце избыточная HNO_3 также концентрируется в жидкой фазе, поэтому вклад реакции в этих жидких включениях может быть существенным и даже определяющим. Начальная скорость реакции в жидких включениях рассчитана из содержания воды и кислоты в образце, растворимости НА и кинетических параметров реакции в растворе [5]:

$$\begin{aligned} (dQ/dt)_{t=0} &= g(x_0 + y_0) \left[f + 18l(x_0 + y_0)(g+1)x_0^{-1}\rho^{-1} + 0,29by_0x_0^{-1} \right], \\ g &= 10^{3,25y_0(x_0+y_0)^{-1}} \exp \left\{ [-8350 - 4180y_0(x_0 + y_0)^{-1}] / T \right\}, \end{aligned} \quad (12.4.1)$$

где g — растворимость НА в растворе H_2O — HNO_3 , рассчитана по данным [11]; x_0, y_0 — массовая доля H_2O и HNO_3 в образце НА; f, l, b — параметры уравнения (12.2.1), ρ — плотность раствора.

Были проведены эксперименты по оценке скорости разложения изучавшегося ранее образца НА при 123—140°C, а также двух образцов НА с избытком HNO_3 , полученных из исходного выдержкой в парах HNO_3 в течение 5 и 15 мин. Скорость разложения определялась по количеству N_2 и N_2O , выделившемуся в запаянных ампулах после их термостатирования в течение 1—90 сут, газы анализировались

Таблица 12.4.1

Скорость разложения образцов НА с $x_0 = 0,002$
ниже температуры плавления

Образец	у	Т, °С	$w \cdot 10^{10}, \text{с}^{-1}$	
			эксперимент	расчет
Исходный	0	131	0,025	0,008
	0	140	0,053	0,03
1	$2,8 \cdot 10^{-4}$	123	2,5	4,7
	$2,8 \cdot 10^{-4}$	140	17	23
2	$1,3 \cdot 10^{-3}$	123	12	21
	$1,3 \cdot 10^{-3}$	140	21	102

масс-спектрометрически. Полученные результаты в сравнении с расчетом по соотношению (12.4.1) приведены в табл. 12.4.1. В соответствии с анализом продуктов распада и условиями эксперимента теплота этого процесса по соотношению (12.3.1) 45 ккал/моль. Для исходного НА без избыточной кислоты реакция в жидких включениях дает 30—35% от всей скорости разложения, а в закисленных образцах расчетная скорость даже выше экспериментальной; вкладом реакции в твердой фазе можно пренебречь. Очевидно, что соотношение (12.4.1) может быть использовано для оценки скорости разложения НА ниже температуры плавления при влажности нейтральных образцов не ниже 0,2% и для любых закисленных образцов, проведение прямых измерений при таких температурах очень сложно и трудоемко. В настоящее время нет достоверных сведений о скорости разложения в кристаллической решетке НА, для получения таких данных надо иметь очень сухой образец с идеальным балансом HNO_3 и NH_3 . Кроме того, в образце всегда есть эвтектическая смесь НА с продуктами диссоциации соли.

12.5. Влияние добавок на скорость разложения

Имеется ряд химических соединений, введение которых в НА способно сильно изменить скорость распада и это надо учитывать при расчетной оценке скорости термического разложения. Наиболее велико ускоряющее влияние ионов Cl^- [12—14]. Азотная кислота, используемая для получения НА, всегда содержит некоторое, обычно на уровне $10^{-4}\%$, количество ионов Cl^- ; практически все эти ионы переходят в НА и такие количества уже заметно влияют на скорость разложения. Количественные результаты в сопоставимых условиях получены в работе [14]. Введение ионов Cl^- увеличивает как начальную скорость разложения (k_1), так и степень самоускорения (k_2). Некоторые значения этих констант при 200°C приведены в табл. 12.5.1. Каталитическое влияние ионов Cl^- растет прямо пропорционально содержанию HNO_3 в системе, поэтому степень ускорения растет гораздо более сильно, чем начальная скорость; увеличение k_1 и k_2 пропорционально $(C_{\text{Cl}^-})^{0.5}$. Чтобы снизить ускоряющее влияние ионов Cl^- , надо удалить из системы избыточную HNO_3 путем связывания ее соответствующими соединениями, например солями фосфорной кислоты, имеющими буферные свойства. При введении в НА диаммонийфосфата

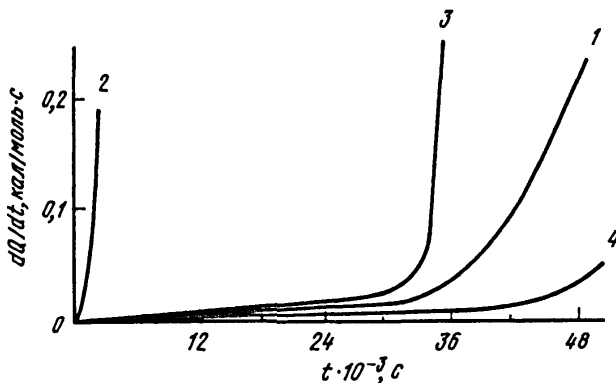
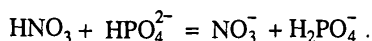


Рис. 12.5.1. Влияние введения ДАФ на скорость разложения НА с примесью Cl^-

1 — исходный НА; 2 — НА + 0,05% Cl^- ; 3 — НА + 0,05% Cl^- + 0,3% ДАФ; 4 — НА + 0,05% Cl^- + 0,35% ДАФ

(ДАФ) связывание HNO_3 происходит по реакции



Введение в расплав НА, содержащий ионы Cl^- , 0,2—0,5% ДАФ, не снижая начальную скорость реакции, в течение достаточно длительного времени полностью снимает самоускорение распада. После того, как весь ДАФ израсходован, скорость начинает расти и достигает практически тех же значений, что и для образцов без добавки ДАФ; введение ДАФ только сильно увеличивает время до наступления быстрого самоускорения. На рис. 12.5.1 показано влияние добавки ДАФ на скорость разложения НА в присутствии ионов Cl^- . Несомненно, что содержание ионов Cl^- в образце НА в значительной степени определяет скорость его разложения.

Значительное ускоряющее влияние на скорость распада НА оказывают практически все ионы металлов переменной валентности. Такое влияние сильно зависит от фазового состояния добавки и ее растворимости в расплаве НА, для нерастворимых добавок большое значение имеют состав и качество поверхности. Количественное описание ускоряющего влияния добавок и сопоставление их между собой удастся выполнить только для растворимых добавок (в виде нитратов металлов), при относительно небольшой (до 0,1 моль/л) концентрации добавки увеличение начальной скорости пропорционально концентрации ионов:

$$(d\eta/dt) = k_d C_d + k_1,$$

где k_1 — константа скорости разложения исходного НА, k_d — константа, характеризующая влияние добавки, C_d — концентрация добавки.

Значения k_d для некоторых ионов при 180°C приведены в табл. 12.5.2, при этой температуре $k_1 = 5 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$. Каталитическое влияние Cr^{+3} , Fe^{+3} , Cu^{+2} довольно существенно, уже в количестве 10^{-2} моль/л (0,05—0,1%) они могут повысить скорость разложения в 200—400 раз. Влияние других ионов слабее, а ионы Pb^{+2} практически не ускоряют разложение НА. Если ионы находятся в нерастворимой форме (в виде оксидов), их каталитическое влияние много ниже. При росте начальной скорости добавки практически не увеличивают самоускорение реакции, при большом увеличении

Таблица 12.5.1

Влияние ионов Cr^{+3} на константы скорости разложения НА при 200°C

$[\text{Cr}^{+3}], \%$	0	0,0005	0,005	0,014	0,5
$k_1 \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$	0,19	0,36	0,42	0,63	0,93
$k_2 \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$	34	66	450	700	1060

начальной скорости самоускорение становится практически незаметным. Только при введении Cr^{+3} максимальная скорость в 2,5—3 раза выше начальной; очевидно, большинство ионов ускоряют реакции окисления иона NH_4^+ , не приводящие к образованию азотной кислоты.

Особое место среди добавок занимают органические соединения. Систематических исследований таких смесей нет, есть отдельные работы по изучению смазок и поверхностных покрытий для НА. Имеющиеся результаты трудно обобщить ввиду разной природы исследуемых веществ, но можно отметить, что в большинстве случаев окисление органической добавки расплавом НА идет с достаточно высокой скоростью и при температурах 170°C и выше, когда существует расплав НА. Молекулы HNO_3 являются очень активными окислителями и достаточно быстро реагируют практически со всеми молекулами, способными к окислению. При разложении расплавов технических образцов НА часто наблюдается повышенное выделение тепла в начале процесса, что определяется наличием в образце небольшого количества органической примеси; после расходования примеси реакция прекращается. При оценке безопасности переработки и хранения НА такой процесс не имеет большого значения, общее количество тепла мало из-за малого содержания примеси. Гораздо более опасна ситуация, когда количество органической добавки выше и теплота окисления существенна.

В смесях НА с углеводородами нулевой кислородный баланс достигается уже при наличии в смеси ~ 5% горючего, такая смесь является типичным взрывчатым веществом. Для смеси НА с 7—8% углеводородного масла начальная скорость выделения тепла в 50—60 раз выше, чем у расплава НА; $E_{\text{акт}} = 13$ ккал, добавочная теплота разложения ~ 330 ккал на 1 кг смеси. Даже силиконовые масла и жидкости, отличающиеся повышенной устойчивостью к окислению, не всегда сохраняют эти свойства применительно к расплаву НА. Скорость выделения тепла может сильно возрастать; возможно, это определяется наличием примеси в силиконе, так как тепловой эффект невелик: 20—200 кал/кг. Наличие в расплаве НА значительных количеств органичес-

Таблица 12.5.2

Влияние ионов металлов на константы скорости разложения расплава нитрата аммония при 180°C

Добавка	Fe^{+3}	Co^{+3}	Cr^{+3}	Cu^{+2}	Zn^{+2}	Mn^{+2}
$k_d \cdot 10^6, \text{л/с} \cdot \text{моль}$	14	0,9	24	12	3,5	9

ких веществ практически всегда приводит к увеличению начальной скорости и росту теплоты процесса за счет окисления этой добавки, в пределе увеличение теплоты может достигать 11000 ккал на 1 кг органической добавки в смеси. При наличии ~1% примеси условия для теплового воспламенения таких расплавов могут быть значительно облегчены.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рубцов Ю.И., Казаков А.И., Морозкин С.Ю., Андриенко Л.П. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57, №9. С. 1926—1929.
2. Robertson P.I. // J. Soc. Chem. Industry. 1948. Vol. 67. P. 221—225.
3. Rosser W.A., Inami S.H., Wise H., Wood B.J. // J. Phys. Chem. 1963. Vol. 67, N 9. P. 1753—1757.
4. Рубцов Ю.И., Казаков А.И., Вайс Н.Г. и др. // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61, № 1. С. 131—132.
5. Рубцов Ю.И., Казаков А.И., Андриенко Л.П. и др. // Там же. 1987. Т. 60, № 1. С. 3—7.
6. Казаков А.И., Рубцов Ю.И., Андриенко Л.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 5. С. 972—977.
7. Рубцов Ю.И., Казаков А.И., Андриенко Л.П. // Химическая физика процессов горения и взрыва: Кинетика химических реакций. Черноголовка: ОИХФ, 1989. С. 86—90.
8. Brandler G.D., Junk N.M., Lawrence G.W. // J. Chem. and Eng. Data. 1962. Vol. 7, N 2. P. 227—228.
9. Термические константы веществ: Справочник / Под. ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1963—1981. Т. 1—10.
10. Мошкович Е.Б., Подшивалова Г.Н., Сидорина И.Ю., Стрижевский И.И. // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. С. 901—904.
11. Проценко П.И., Разумовская О.И., Брыкина И.А. Справочник по растворимости нитратных и нитритных солевых систем. Л.: Химия, 1971. 272 с.
12. Keenan A.G., Dimitriades B. // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 37, N 8. P. 1583—1587.
13. Keenan A.G., Natz K., Franco N.B. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. Vol. 91, N 12. P. 3168—3171.
14. Рубцов Ю.И., Стрижевский И.И., Казаков А.И. и др. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62, № 11. С. 2417—2422.

Исследованию различных аспектов кинетики и механизма термического разложения перхлората аммония (ПХА) посвящено больше работ, чем всем остальным окислительным солям, вместе взятым. Это обусловлено в основном двумя причинами:

1. ПХА является основным окислителем в твердых ракетных топливах и кинетические закономерности его распада в значительной мере определяют стабильность топлив на его основе и закономерности их горения, эти связи будут рассмотрены ниже.

2. При исследовании распада ПХА были обнаружены многие особенности развития реакции термического распада в кристаллической решетке, имеющие общетеоретический интерес и для исследования которых ПХА оказался удобной моделью. Имеется несколько детальных обзоров, посвященных термическому разложению ПХА [1–4].

Конечно, здесь нет возможности обсуждать детали имеющихся работ, будут приведены кинетические закономерности распада и рассмотрены особенности реакции, связанные с ее протеканием в кристаллической решетке. Как и для НА, первичной химической стадией термического разложения ПХА является его равновесная диссоциация на аммиак и хлорную кислоту с последующим распадом хлорной кислоты при ее взаимодействии с ионами NH_4^+ . Зависимость давления пара над ПХА от температуры была определена в работе [5]: $\lg P(\text{мм}) = -6283,7/T + 10,56$; она практически совпадает с зависимостью, которая может быть получена термодинамическим расчетом с учетом диссоциации соли в парах на NH_3 и HClO_4 . Протонный характер электрической проводимости кристаллов ПХА был экспериментально установлен в работе [6].

13.1. Кинетика низкотемпературного разложения

Формально-кинетические закономерности разложения ПХА были исследованы в очень широком диапазоне температур с использованием комбинации различных методик. ПХА предварительно очищался двукратной перекристаллизацией из дистиллированной воды, сушился при 90–100°C и после измельчения отбиралась фракция $(0,5-1) \cdot 10^{-4}$ м. Исходя из кинетических закономерностей, обычно различают низкотемпературную (до 300–320°C) и высокотемпературную области разложения ПХА, хотя это деление довольно условное. При относительно низких температурах 195–290°C скорость разложения измерялась по потере массы и по скорости тепловыделения в открытых и запаянных ампулах [7,8], пример типичных кинетических кривых показан на рис. 13.1.1. В этом диапазоне температур при проведении распада в открытой системе реакция имеет две характерные особенности:

1. Имея автокаталитический характер, реакция резко замедляется после разложения 30–35% всего ПХА, но полной остановки не происходит; распад продолжается с относительно малой скоростью, хотя остаток представляет собой практически

Рис. 13.1.1. Зависимость скорости тепловыделения при разложении ПХА от условий (229°C)

1 – открытая ампула; $2 - V_0^r = 1,7 \cdot 10^4 \text{ см}^3$;
 $3 - V_0^r = 2,6 \cdot 10^3 \text{ см}^3$

чистый ПХА. После обработки этого остатка парами воды при комнатной температуре при проведении нового опыта распад вновь проходит на 25–35%.

2. При 240°C ПХА имеет фазовый переход из орторомбической решетки в кубическую, что сопровождается заметным уменьшением скорости термического разложения; в кубической решетке реакция развивается более медленно. При 195–240°C кинетические кривые описываются уравнением автокатализа вида:

$$d\eta / dt = k_1(1 - \eta)^{1,5} + k_2\eta(1 - \eta)^{1,5},$$

а при 240–280°C – уравнением второго порядка с автокатализом первого порядка. Величина k_2 определялась из спрямления скоростной кривой в соответствующих координатах, но величины k_1 малы и не могут быть определены непосредственно; они рассчитывались из интегральной формы кинетических уравнений, которые имеют вид:

$$k_2 t = \frac{2(1 - \sqrt{1 - \eta})}{(1 + \eta_0)\sqrt{1 - \eta}} + \frac{1}{(1 + \eta_0)^{1,5}} \ln \frac{(\sqrt{1 - \eta} - \sqrt{1 - \eta_0})(1 + \sqrt{1 + \eta_0})}{(\sqrt{1 - \eta} + \sqrt{1 + \eta_0})(1 - \sqrt{1 + \eta_0})} \quad (195 - 240^\circ \text{C}),$$

$$k_2 t = \frac{1}{1 + \eta_0} \frac{\eta}{1 - \eta} + \frac{1}{(1 + \eta_0)^2} \ln \frac{\eta + \eta_0}{\eta_0(1 - \eta)}, \quad \eta_0 = k_1 / k_2 \quad (240 - 280^\circ \text{C}). \quad (13.1.1)$$

Здесь $\eta = 1$ соответствует глубине разложения ПХА $\alpha_{\text{пр}} = 0,3 + 0,35$.

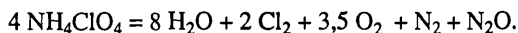
Величина k_1 сохраняет ту же зависимость от температуры в обеих кристаллических модификациях, а k_2 в точке фазового перехода резко уменьшается и при температурах выше фазового перехода имеет более слабую зависимость от температуры.

$$k_1 = 10^{8,0} \exp(-30000 / RT) \text{ с}^{-1} \quad (195 - 280^\circ \text{C}),$$

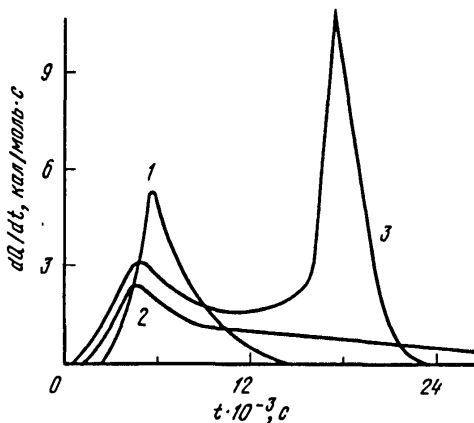
$$k_2 = 10^{10,2} \exp(-30000 / RT) \text{ с}^{-1} \quad (195 - 240^\circ \text{C}),$$

$$k_2 = 10^{4,5} \exp(-18100 / RT) \text{ с}^{-1} \quad (240 - 280^\circ \text{C}).$$

Теплота термического разложения ПХА в открытой системе в диапазоне 200–280°C равна $40,9 \pm 1,3$ ккал/моль, практически не изменяясь при фазовом переходе. На основе многочисленных литературных данных основное уравнение реакции разложения ПХА имеет вид:



Приведенная выше теплота разложения соответствует этому уравнению, с изменением температуры несколько меняется отношение между N_2 и N_2O .



При проведении разложения в запаянной и полностью термостатированной ампуле кинетические закономерности существенно изменяются, как видно из рис. 13.1.1.

Значения k_1 увеличиваются с ростом V_0^r , а зависимость от температуры в основном близка к приведенной выше. Величины k_2 меньше в 1,5–2 раза, значения максимальной скорости также меньше, но достигаются они по времени раньше из-за роста k_1 . Резкое замедление распада после разложения 30–35% ПХА выражено более слабо, падение скорости идет быстро только до некоторого, вполне измеримого и гораздо более высокого уровня, который тем выше, чем меньше V_0^r , а эта скорость уменьшается уже гораздо медленнее вплоть до полного разложения всего ПХА.

При уменьшении V_0^r , начиная с некоторого его значения, во второй более медленной стадии появляется пик тепловыделения, сразу сменяющийся его резким падением практически до 0 (рис. 13.1.1, кривая 3). При дальнейшем уменьшении V_0^r этот пик смещается на более ранние стадии реакции, так что сохраняется постоянным отношение Q_i/V_0^r , где Q_i – полное количество тепла, выделившееся к моменту появления этого пика. Следовательно, появление этого пика однозначно связано с достижением в ампуле некоторого давления продуктов распада, постоянного при данной температуре. В работе [9] было установлено, что разложение ПХА при 130–190°C останавливается при достижении в сосуде давления паров воды, способного образовать жидкую фазу на поверхности кристаллов. К сожалению, количественные данные приведены только для 150°C, но их совместное рассмотрение с описанными выше экспериментами при более высоких температурах подтверждает определяющую роль в остановке реакции конденсации паров воды с образованием в кристалле жидкого насыщенного раствора ПХА в воде.

При уменьшении V_0^r равновесное давление достигается все раньше, однако первый максимум скорости всегда предшествует пику тепловыделения и остановке реакции, связанным с образованием жидкой фазы; перед пиком наблюдается падение скорости. При 229°C и $V_0^r > 2600 \text{ см}^3$ величина первого максимума скорости постоянна, но при уменьшении V_0^r эта величина также падает. Существует некоторое критическое давление продуктов разложения, после достижения которого скорость разложения уменьшается независимо от достигнутой к данному моменту глубины разложения. Полной остановке реакции за счет образования жидкого раствора всегда предшествует падение скорости, вероятно, из-за начала конденсации паров воды на дефектах кристаллической решетки ПХА. Сам же пик тепловыделения перед остановкой распада связан с выделением теплоты конденсации воды, при измерении скорости газовыделения такого пика нет.

Выше точки фазового перехода кинетика тепловыделения в замкнутой системе становится еще более сложной, а отличия от открытой системы – более существенными. В ампулах, откачанных предварительно, период индукции воспроизводится очень плохо и все его значения много выше, чем в открытых ампулах. Если откачку вести при 250°C несколько минут и только потом запаять ампулу, реакция идет без индукционного периода. Следовательно, при фазовом переходе из кристалла выделяются ингибиторы реакции, вероятнее всего абсорбированная или окклюдируемая вода; в открытой системе вода удаляется и не влияет на развитие разложения.

Таблица 13.1.1

Равновесное давление воды над насыщенным водным раствором ПХА

$T, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ атм}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2\text{O}}^0$	$n_{\text{ПХА}}/n_{\text{H}_2\text{O}}$	$T, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ атм}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2\text{O}}^0$	$n_{\text{ПХА}}/n_{\text{H}_2\text{O}}$
150	1,6	0,33	1,02	260	13,8	0,30	1,18
229	9,5	0,34	0,97	270	16,6	0,30	1,20
250	11,6	0,29	1,25				

Первый максимум скорости значительно ниже, до максимума выделяется не более 15–20 Дж/г, что соответствует $\eta = 0,015 + 0,02$; его величина не зависит от V_0^r .

Дальнейшее развитие реакции подобно кинетике до фазового перехода, но пик тепловыделения выражен гораздо более сильно из-за большей доступности для продуктов всех областей кристалла, совершившего фазовый переход. При постоянной температуре сохраняется также постоянным отношение Q_i/V_0^r , но оно растет с ростом температуры. Это позволяет оценить равновесное давление паров воды над насыщенным водным раствором ПХА ($P_{\text{H}_2\text{O}}$), используя данные о содержании воды в продуктах распада. Полученные значения $P_{\text{H}_2\text{O}}$ вместе с давлением пара над чистой водой ($P_{\text{H}_2\text{O}}^0$) приведены в табл. 13.1.1, для 150°C расчет выполнен по данным работы [9]. Зависимость $P_{\text{H}_2\text{O}}$ от температуры имеет вид:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{5,4} \exp(-10300 / RT) \text{ атм.}$$

Величина ΔH в экспоненте близка к теплоте испарения воды, что подтверждает ее определяющую роль в остановке реакции. В предположении идеальности раствора с учетом диссоциации ПХА рассчитана его растворимость в воде при соответствующих температурах. На 1 моль ПХА приходится менее 1 моля H_2O , что приводит к сильной конкуренции при гидратации ионов и затрудняет образование полигидратов хлорной кислоты.

При повышении температуры более заметной становится скорость реакции после образования жидкой фазы, при 270°C она сравнима с величиной первого максимума скорости. Эта скорость медленно растет по ходу процесса, что может быть объяснено распадом насыщенного водного раствора ПХА; его масса растет из-за конденсации выделяющейся воды, а концентрация постоянна до растворения всего ПХА. В твердой фазе реакция не идет из-за преимущественного растворения дефектных мест решеток. Для этой стадии оценено значение энергии активации ~ 38 ккал/моль. К сожалению, подробно исследовать эту стадию не удалось, так как при более высоких температурах недостаточна прочность стеклянной ампулы для удержания продуктов в жидкой фазе. Теплота разложения в замкнутой системе сильно изменяется при изменении V_0^r из-за перераспределения воды между жидкой и газовой фазами и резкого торможения реакции после образования жидкой фазы, полное разложение в большинстве опытов не достигалось.

13.2. Высокотемпературное разложение

При температурах до 390°C кинетика разложения ПХА была исследована весовым методом в открытых стеклянных ампулах [10]. Выше 280°C вид кинетических кривых существенно изменяется. Становится меньше и затем вырождается самоускорение реакции, скорость максимальна в начале процесса, что определяется более высокой энергией активации для k_1 , чем для k_2 . Одновременно уменьшается глубина разложения в первой стадии, при 320°C она равна всего 0,05, но растет скорость распада во второй стадии; выше 320°C за приемлемое время распад может быть доведен до 100%. Изменение глубины разложения ($\alpha_{пр}$) в первой стадии при 280–320°C описывается зависимостью

$$\alpha_{пр}^{-0,05} / (0,35 - \alpha_{пр}) = 10^{-17,3} \exp(45700 / RT).$$

В первой стадии выше 300°C время реакции становится сравнимым со временем прогрева вещества, исследовать весовым методом кинетику этой стадии не удастся. Во второй стадии выше 320°C на большей части кривой скорость описывается уравнением реакции нулевого порядка и только в конце процесса начинает падать. Зависимость константы скорости (k_3) от температуры имеет вид:

$$k_3 = 10^{6,75} \exp(-32500 / RT) \text{ с}^{-1}.$$

При 395–463°C кинетика первой стадии была исследована по скорости газовыделения разложением ПХА на нихромовой пластине со слюдяной подложкой, быстро нагреваемой электрическим током при давлении азота 0,2 атм. Поскольку стенки сосуда холодные, условия близки к разложению в открытой системе, вода и другие высококипящие продукты конденсируются на стенках. Параллельно разложению идет сублимация, количество сублимата учитывалось при расчете скорости разложения. В таких условиях также четко различаются две стадии распада. Первая стадия описывается кинетическим уравнением первого порядка, зависимость k_1 от температуры имеет вид:

$$k_1 = 10^{9,0} \exp(-32000 / RT) \text{ с}^{-1},$$

что практически совпадает со значениями k_1 при более низких температурах. Из-за сублимации кинетические параметры второй стадии этим методом исследовать не удалось.

Распад ПХА при более высоких температурах исследован также методом линейного пиролиза [10]. До 500–550°C реализуется стационарное линейное разложение вещества, определяемое кинетическими параметрами объемной реакции в прогретом слое, приводящей к полной газификации ПХА, что соответствует второй стадии реакции. Получены значения, достаточно близкие к k_3 при более низких температурах:

$$k_3 = 10^{6,8} \exp(-30200 / RT) \text{ с}^{-1}.$$

Выше 550°C пиролиз переходит в другой режим, определяемый горением газобразных продуктов вблизи пластины, определить кинетические параметры не удастся. Распад ПХА при высоких температурах исследовался в работе [11] методом количественной термографии в тонком слое, зажато между двумя металлическими блоками в атмосфере азота при 1 атм и 290–450°C и в работе [12] также в тонком

Таблица 13.2.1

Кинетические закономерности термического разложения ПХА при 195–600°C

Метод	Диапазон температур, °C	Кинетический закон	$k = k_0 \exp(-E/RT)$		Литература
			$k, \text{с}^{-1}$	$E, \text{ккал}$	
Первая стадия (k_1)					
Весовой	195–280	$d\eta/dt = k_1(1 - \eta)^2 + k_2\eta(1 - \eta)^2$	$10^{8,0}$	30,0	[10]
Выделение газа	395–453	$d\eta/dt = k_1(1 - \eta)$	$10^{9,0}$	32,0	
Выделение $\text{Cl}_2 + \text{HCl}$	240–600	$d\eta/dt = k_1(1 - \eta)$	$10^{8,2}$	27,0	[13]
Вторая стадия (k_3)					
Весовой	260–380	$d\eta/dt = k_3$	$10^{6,75}$	32,5	[10]
Линейный пиролиз	280–500	$d\eta/dt = k_3$	$10^{6,8}$	30,2	[10]
Термография	340–435	$d\eta/dt = k_3 (1 - \eta)^{0,5}$	$10^{7,65}$	32,0	[11]
Выделение продуктов	240–600	$d\eta/dt = k_3 (1 - \eta)$	$10^{7,2}$	32,0	[13]

слое между титановыми пластинами, регистрация скорости проводилась время-пролетным масс-спектрометром по суммарной интенсивности пиков HCl и Cl_2 . Были подтверждены все особенности реакции и полученные значения констант с учетом отличия условий разложения в общем согласуются между собой, несколько более высокие значения констант в работах [11,12] могут быть связаны с катализом металлической поверхностью нагревательных элементов.

Суммируя имеющиеся результаты, в термическом разложении ПХА можно выделить две стадии:

1. Начальная, относительно быстрая, реакция со значительным самоускорением при низких температурах и достигаемым значением $\alpha_{\text{пр}}$ от 0,30–0,35 при низких температурах до 0,05–0,1 при более высоких; параметры этой стадии характеризуют константы k_1 и k_2 .

2. Вторая, более медленная, стадия, идущая с достаточными для измерения скоростями только в высокотемпературной области; здесь распад ПХА идет до конца без самоускорения, скорость определяется константой k_3 . Именно включение этой стадии является особенностью высокотемпературного разложения, хотя с очень низкими скоростями она идет и при более низких температурах. В табл. 13.2.1 собраны основные кинетические закономерности термического разложения ПХА в области 200–600°C. Значения k_2 есть только в работе [10], они приведены выше. Таким образом, до 600°C кинетические параметры распада ПХА сохраняются, хотя вклад отдельных стадий изменяется с изменением температуры и условий эксперимента. Это создает хорошие условия для расчета скоростей горения.

13.3. Влияние избыточных кислот и оснований

Для подтверждения диссоциации ПХА на NH_3 и HClO_4 как первой стадии распада решающее значение имеет установление влияния избытка этих продуктов на скорость распада, такие исследования проводились неоднократно [3,13–16,18]. Установлено, что введение избыточной HClO_4 всегда приводит к резкому снижению периода индукции и росту начальной скорости. Скорость увеличивается больше при введении кислоты непосредственно в кристалл в процессе его кристаллизации, чем при ее дозировке в объем реакционного сосуда. Выдержка кристаллов в парах NH_3 или их осаждение из водных аммиачных растворов увеличивают период индукции. Наиболее детально влияние NH_3 в закрытом сосуде исследовано в работе [16]. Установлено, что избыток NH_3 сильно увеличивает период индукции и практически не изменяет скорость развившегося процесса, влияние проявляется гораздо сильнее после фазового перехода в кубическую решетку. Для остановки распада в орторомбической решетке нужно давление NH_3 $\sim 0,26$ атм, в кубической решетке достаточно $6 \cdot 10^{-4}$ атм. Если в присутствии избыточного NH_3 идет распад в орторомбической модификации, повышение температуры с фазовым переходом в кубическую модификацию сразу останавливает реакцию, при обратном охлаждении ниже 240°C реакция возобновляется только после длительного периода индукции, что создает впечатление о различиях в механизме разложения этих фаз ПХА. В действительности эти различия объясняются тем, что разложение идет в глубине кристалла на развивающихся реакционных центрах, в которых быстро устанавливается состав продуктов, в том числе количества HClO_4 и NH_3 , соответствующий стехиометрии распада в этом центре и не зависящий от состава внешней атмосферы.

Поток газообразных продуктов из реакционного центра к поверхности кристалла препятствует диффузии избытка основания или кислоты к этому центру. Здесь нет равномерного распределения компонентов по объему кристалла, продукты распада выносятся из центра введенный туда ранее избыток NH_3 или HClO_4 , поэтому их влияние проявляется только в индукционном периоде, когда выделение газов очень мало. При перестройке решетки во время фазового перехода NH_3 проникает вглубь, его влияние становится гораздо более сильным, но постепенно поток продуктов уносит избыточный NH_3 и скорость достигает обычных значений. Поэтому при термическом разложении ПХА нельзя использовать предположение о квазистационарных и постоянных по объему кристалла концентрациях продуктов распада; процесс локализован в отдельных центрах, условия в которых сильно отличаются от условий в остальном кристалле. Более надежным фактом, подтверждающим определяющую роль реакций хлорной кислоты во всех стадиях распада ПХА, является торможение распада при достижении равновесного давления паров воды, способного образовать жидкую фазу: только реакции с участием молекул хлорной кислоты могут так резко останавливаться при конденсации воды из-за сильной ионизации этих молекул. В принципе подобные закономерности могут быть получены и при ведущей роли разложения перхлората нитрония NO_2ClO_4 в этой реакции, что было постулировано в работе [17].

Образование такой молекулы должно происходить при окислении иона NH_4^+ до NO_2^+ , но реально трудно ожидать существенного значения этого пути в распаде ПХА. Окисление NH_4^+ в основном идет до N_2 и N_2O , получение NO_2^+ в качестве основного продукта вряд ли возможно, а реакций молекул хлорной кислоты вполне достаточно для описания процесса.

В главе 11 показано, что разложение хлорной кислоты – сложный цепной процесс, в развитии которого большое значение имеют промежуточные частицы Cl_2O_7 , ClO_3 , ClO_4 , Cl , причем самоускорение наблюдается только ниже 120°C , при более высоких температурах квазистационарные концентрации промежуточных частиц устанавливаются очень быстро. Переход в кристалл ПХА еще больше усложняет этот процесс, все промежуточные продукты и молекулы HClO_4 способны окислять ион NH_4^+ с регенерацией молекулы кислоты, передавая в ходе окисления протон на соседний ион ClO_4^- . Неоднократные оценки влияния ионов NH_4^+ на скорость термических превращений хлорной кислоты [14, 15, 19] дают увеличение скорости по крайней мере в 10^2 – 10^3 раз. Прямыми экспериментами показано, что большое значение имеют окислительно-восстановительные процессы с участием как молекул HClO_4 , так и продуктов ее равновесных превращений и термического распада, в частности молекул ClO_2 . Однако надежные количественные измерения как концентрации избыточной кислоты в реакционном центре разлагающегося ПХА, так и констант скорости ее превращений отсутствуют. Поэтому нет возможности развить схему расчета скорости разложения ПХА, можно говорить лишь о качественных тенденциях. В частности, наблюдаемый рост скорости при разложении ПХА не может быть объяснен как кинетическими особенностями термического распада хлорной кислоты, так и ее накоплением по ходу разложения. При температурах выше 200°C в открытой системе эти причины не могут дать заметного увеличения скорости.

13.4. Топохимические особенности термического разложения

Наиболее вероятно, что ускорение разложения ПХА связано с топахимическими особенностями этой реакции, закономерности и топографические особенности зарождения и развития реакционного центра в кристалле ПХА исследовались достаточно подробно [20–23]. Наиболее детальное исследование выполнено Раевским и Манелисом [20–22] на специально выращенных монокристаллах ромбической и кубической модификации и бездефектных нитевидных кристаллах ПХА. Разложение проводилось в специальном нагревательном столике под микроскопом, позволявшем изучать распад изотермически при температурах до 400°C .

В ромбической модификации ПХА во время индукционного периода поверхность кристаллов оставалась без заметных изменений или очень слабо протравливалась по выходам дислокаций из-за сублимации. Под выходами дислокаций на глубине более 5 мкм появлялись отдельные сферические полупрозрачные образования, размер которых к концу индукционного периода достигал ~1 мкм и затем их рост прекращался; такие образования были названы "зародыши". Все время индукционного периода зародыши неподвижны и образуют в объеме кристалла скопления, вытянутые вдоль оси кристалла $\langle 010 \rangle$. Из-за выделения к концу индукционного периода большого количества зародышей кристалл мутнел, потеря массы при этом – не более 0,1%.

Ускорение реакции начиналось, когда в отдельных местах кристалла с наибольшей плотностью зародышей начиналось их движение и дальнейшее увеличение их плотности. Постепенно создавался эллипсоидальный центр реакции, вытянутый вдоль направления $\langle 010 \rangle$ кристалла, по его периферии появлялись новые движущиеся зародыши. Их движение было суперпозицией двух движений: поступательного от

центра реакции и хаотичного, типа броуновского, в итоге зародыши удалялись от центра разложения, их размеры возрастали до 2 мкм, крупные зародыши двигались более медленно. По мере роста числа и размеров зародыши сливались, образуя неподвижную сердцевину центра разложения, в целом реакционный центр представлял собой облако движущихся и размножающихся зародышей, охватывающих пористую неподвижную массу. При постоянной температуре скорость роста центров была постоянной в кристалле и различалась от кристалла к кристаллу, энергия активации составляла 30 ккал/моль для продольного роста и 32 ккал/моль для поперечного, ширина зоны увеличивалась с ростом температуры, энергия активации этого процесса ~ 10 ккал/моль. После прорастания до грани кристалла центр рос в других направлениях без изменения скорости. Отток продуктов происходил по микротрещинам и микродефектам, но вдоль каналов, отводящих газообразные продукты, не возникали новые зародыши. Микротрещина не позволяла центру расти дальше, он развивался при этом только за счет поперечного роста, что при малом числе центров в кристалле заметно снижало скорость реакции. Отдельные зародыши, особенно на начальных стадиях ускорения, в еще неразрушенном кристалле, не останавливались в росте ~2 мкм, а росли дальше до соединения с зоной, где отток продуктов облегчен.

В итоге увеличение скорости разложения определяется как увеличением числа зародышей, так и ростом их размеров. Скорость начинала уменьшаться, когда большая часть центров прорастала до граней и начиналось их слияние при сокращении суммарной реакционной зоны. После слияния нескольких центров создавалась почти плоская зона реакции с размножающимися зародышами, которая прорастала через кристалл, оставляя за собой пористый остаток с размером блоков 2–5 мкм, сохранявший форму исходного кристалла.

Сложный механизм развития центра был объяснен на основе исследований поведения дислокаций при распаде ПХА. Исходные кристаллы содержат большое количество дислокаций, которые при нагреве до температуры разложения приводят к полигонизации с образованием трехмерной сетки дислокаций. На дислокациях и других дефектах по сравнению с недефектной решеткой существенно облегчаются как диссоциация соли на NH_3 и HClO_4 , так и последующие окислительно-восстановительные стадии из-за избытка изобарно-изотермического потенциала на дефекте. Особенно активны места пересечения дислокаций. Газообразные продукты, выделившиеся на стационарных дислокациях, приводят к образованию зародышей; остановка роста зародыша определяется достижением в нем давления паров воды, достаточного для образования жидкой фазы, аналогичной наблюдавшейся при исследовании кинетики в замкнутом объеме. В местах с наибольшей плотностью дислокаций при этом возникают градиенты механических напряжений, достаточные для размножения дислокаций, что приводит к образованию новых зародышей, возникновению и развитию реакционного центра. Модель строения развитого центра реакции и схема распределения механических напряжений представлены на рис. 13.4.1, где 1 – область остатка ПХА, 2 – зона реакции, где накопление продуктов создает механические напряжения, достаточные для размножения дислокаций в области 3; для областей 2 и 3 невозможно определить четкую границу и разделение имеет условный характер. Распределение механических напряжений приведено для центра реакции, сообщаемого с атмосферой. Если центр расположен глубоко в объеме кристалла, напряжения в областях 1 и 2 близки. Во всех случаях основную роль играют напряжения, генерируемые продуктами реакции в зоне 2, их разгрузка в сторону зоны 1 идет за

Рис. 13.4.1. Схема строения центра распада (а) и распределение механических напряжений в нем (б)

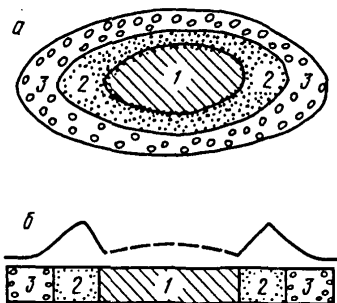
1 – область пористой сердцевины после слияния зародышей, 2 – зона реакции, 3 – область размножения дислокаций

счет разрушения образца и в сторону зоны 3 – за счет генерирования новых дислокаций.

Прямыми экспериментами по сублимационному травлению кристаллов ПХА в ходе их термического разложения было показано, что в зоне центра разложения плотность дислокаций повышена, каждому зародышу вблизи поверхности соответствует ямка травления, имеются ямки травления без зародышей, так как зародыши на этой дислокации еще не успели образоваться. Зафиксированы смещения некоторых зародышей из первоначальных ямок травления, покинутых дислокациями после начала травления, что подтверждает движение дислокаций и их размножение в зоне центра разложения. Единственной причиной возникновения механических напряжений в кристалле ПХА является накопление газообразных продуктов в зародышах. Величина давления в зародыше была оценена по увеличению объема газа при растворении кристалла, в качестве растворителя использовалась эвтектическая смесь $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{--LiClO}_4$, получено общее давление ~20 атм при 225°C, что хорошо совпадает с данными по равновесному давлению паров воды над насыщенным раствором ПХА (табл. 13.1.1) при учете содержания воды в продуктах распада ~50%.

При изучении механических свойств кристаллов ПХА растяжением было установлено, что заметное течение кристалла начинается при напряжениях ~10 кг/см² вдоль оси (010) и ~50 кг/см² вдоль других осей, что является хорошим подтверждением ведущей роли механических напряжений в развитии реакционного центра. Кроме того, было показано, что создание большой плотности дефектов путем облучения участка кристалла пучком рентгеновских лучей диаметром 0,02 см или накаливанием кристалла стеклянными или вольфрамовыми иглами однозначно приводило к развитию в этом месте реакционного центра, причем начальная форма центра совпадала с формой повреждения. С другой стороны, при термическом разложении нитевидных кристаллов ПХА, которые почти не содержат дислокаций, самоускорения реакции также практически нет.

Существенные изменения происходили в характере зарождения и развития разложения при переходе в кубическую решетку, эти изменения подтверждают развитый выше механизм распада. Кубическая решетка ПХА в отличие от ромбической не обладает оптической активностью, поэтому процесс фазового перехода и качество полученного кристалла хорошо контролировались в поляризованном свете. Сублимационным травлением было показано, что участки, имевшие повышенную плотность дислокаций в ромбической модификации, после фазового перехода сохраняли свою дефектность или увеличивали ее. В интервале 240–250°C фазовый переход протекал вяло, зона превращения распространялась по кристаллу неравномерно, образуя области повышенной мозаичности и даже сохраняя участки ромбической модификации, включенные в матрицу кубической решетки; выше 250°C кристалл не содержал ромбической фазы. Во время индукционного периода процесс сходен с распадом в ромбической модификации, в объеме кристалла образуются неподвижные зародыши размером 1 мкм (следует напомнить, что зависимость



начальной скорости от температуры после фазового перехода также сохраняется неизменной).

Ускорение реакции сопровождалось появлением центров распада двух типов, имевших разный механизм развития. В тех участках кристалла, где плотность дислокаций выше, развивались реакционные центры, состоявшие из скоплений мелких зародышей, которые сливались между собой, оставляя пористый остаток, т.е. они развивались аналогично развитию зародышей в ромбической модификации, только имели сферическую форму в соответствии со свойствами кубической решетки. Все выявленные особенности этих центров указывали на дислокационную природу их развития. В тех областях кристалла, где плотность исходных дислокаций невелика, возникшие во время индукционного периода отдельные зародыши продолжали расти, сначала с почти постоянной скоростью, а затем с существенным ускорением. Рост центра шел до тех пор, пока центр не начинал сообщаться с атмосферой, при этом его развитие прекращалось. В хорошо сформированных кристаллах с малой плотностью дислокаций такие центры достигали значительных размеров, которые определялись размерами и прочностью исходного кристалла. Внутри центра содержались газобразные продукты под большим давлением, а границы раздела были пропитаны жидким раствором ПХА в продуктах, в основном в воде. В этих центрах не образуется какой-либо твердый остаток, исходный ПХА разлагается полностью. Ускоренный рост этих центров определяется в основном увеличением количества жидкой фазы на их поверхности, при высоких температурах такие центры играют основную роль в разложении. При механическом воздействии на кристаллы ПХА кубической модификации существенно увеличивается количество дислокационных центров, а количество центров полного разложения и их рост изменяются мало.

В диапазоне 240–250°C из-за вялости и неполного прохождения фазового перехода реакция шла в специфических условиях: повышенная мозаичность и механические напряжения, создаваемые остатком ромбической модификации. Это стимулировало зарождение дислокационных центров как в кубической, так и в ромбической решетке, причем в последней они имели эллипсоидальную форму, как и при температурах ниже 240°C. Однако рост таких центров был затруднен из-за препятствий движению дислокаций в реакционной зоне при повышенной мозаичности. Центров полного разложения возникало очень мало, они достигали незначительных размеров и их рост быстро прекращался из-за контакта с атмосферой по мозаичной структуре, вклад этих центров в суммарную скорость был мал. В итоге в этой области температур наблюдаемая скорость заметно ниже, чем при более низких температурах; формально это проявляется в более низком значении константы скорости k_2 .

Приближенный анализ процесса развития реакционного центра через деформацию кристалла и размножение дислокаций для распространения плоского фронта рассмотрен в работе [24] и был уже изложен в главе 2. Полученные при этом результаты хорошо согласуются с кинетическими закономерностями распада.

Подводя итоги микроскопическим исследованиям термического разложения ПХА, надо отметить, что выявлены три отличающихся друг от друга процесса, протекающих параллельно:

- 1) процессы на стационарных дислокациях, приводящие к зарождению центров;
- 2) процессы, приводящие к росту центров полного распада, особенно при повышенных температурах;
- 3) процессы, определяющие развитие центров, состоящих из мелких зародышей и образующих пористый остаток ПХА.

Два первых можно считать традиционными для топохимических реакций, подобным образом зарождаются и развиваются реакционные центры во многих реакциях твердофазного термического разложения, имеется четкая граница между исходным веществом и продуктами реакции. Образование реакционного центра, представляющего собой облако зародышей, движущихся вокруг центрального ядра, очевидно, – специфическое свойство ПХА. Это обусловлено отсутствием твердых продуктов разложения, которые обычно являются центрами роста новой фазы и поэтому способствуют образованию четкой границы реакционного ядра, а также прочностными свойствами кристалла. Пластическое течение, обусловленное размножением дислокаций, возникает при относительно небольших нагрузках, поэтому градиенты механических напряжений, созданные при выделении газообразных продуктов в зародыше, оказываются достаточными для движения и размножения дислокаций. Сама сетка дислокаций облегчает диффузию продуктов из зародышей, тем самым препятствуя их развитию в центры полного разложения.

13.5. Влияние предварительного облучения и некоторых добавок

Опубликовано большое количество работ, посвященных исследованию влияния различных добавок на термическое разложение ПХА. Здесь будут кратко рассмотрены только результаты, имеющие принципиальное значение для трактовки механизма этой реакции или используемые при регулировании скоростей термического разложения и горения составов на основе ПХА.

Влияние избыточных кислот и оснований уже было обсуждено выше. Практическая недоступность реакционных центров разложения влиянию внешней газовой среды и высокая летучесть аммиака и хлорной кислоты затрудняют регулирование скорости введением таких продуктов.

Наиболее широко применяются два способа изменения скорости термического разложения ПХА:

1) изменение свойств кристаллической решетки ее предварительным облучением, механической обработкой, введением изоморфно сокристаллизующихся добавок либо добавок, способных при повышенных температурах образовывать с ПХА жидкие эвтектические смеси и тем самым растворять дефектные места кристалла;

2) гетерогенное введение добавок, способных влиять на скорость окислительно-восстановительных стадий термических превращений хлорной кислоты, это в основном соединения, включающие в себя ионы металлов переменной валентности.

Влияние изменения дефектности кристалла было исследовано путем предварительного облучения ПХА. Облучение позволяло изменять скорость разложения, не изменяя химического состава, и в более чистом виде исследовать влияние скорости разложения ПХА на скорость распада смесевых составов на его основе и скорости их горения. Облучение проводилось рентгеновскими лучами при поглощенной дозе от 0,001 до 0,1 Мрад и на линейном ускорителе электронов с энергией 1,6 мэВ при поглощенной дозе от 0,075 до 8,3 Мрад, доза регулировалась временем облучения. После облучения до начала разложения образцы хранились при комнатной температуре от 1 часа до 1–2 сут и скорость разложения не зависела в этих пределах от времени хранения, хотя при начале эксперимента сразу после облучения получается более высокая и плохо воспроизводимая скорость.

Предварительное облучение вызывает в основном рост начальной скорости с соответствующим сокращением периода индукции, только при высоких дозах начинает увеличиваться степень самоускорения.

В пределах 0,001–3 Мрад зависимость константы скорости разложения k_1 от дозы (D) имеет вид:

$$k_1 = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1} + 1,15 \cdot 10^{-4} D^{0,48} \text{ с}^{-1} (200^\circ\text{C}),$$

$$k_1 = 11,4 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1} + 2,5 \cdot 10^{-4} D^{0,47} \text{ с}^{-1} (230^\circ\text{C}).$$

При более высоких дозах рост k_1 прекращается. Константа скорости k_2 при дозах до 0,1 Мрад практически постоянна, а в диапазоне 0,1–8 Мрад возрастает в 2–2,5 раза. Эти результаты подтверждают развитый выше механизм зарождения и развития термического разложения в кристаллической решетке ПХА, облучение увеличивает число дефектов в кристалле и тем самым облегчает развитие зародышей, а при высоких дозах облегчается деформирование кристалла, что приводит к ускорению развития реакционных центров.

Скорость термического разложения после предварительного облучения может увеличиваться не только за счет роста числа дефектов и частичного распада во время облучения, но и за счет накопления свободных радикалов и других продуктов разложения, которые, учитывая цепной радикальный характер распада хлорной кислоты и ПХА, также могут вносить свой вклад в увеличение начальной скорости. Методом ЭПР было показано, что в облученном ПХА накапливаются парамагнитные молекулы ClO_2 и ион-радикалы NH_3^+ . При изучении рекомбинации NH_3^+ при повышенных температурах было обнаружено явление эстафетной передачи свободной валентности по кристаллической решетке ПХА.

В работах [25, 26] было изучено влияние изоморфных ионов ClO_3^- на термическое разложение ПХА. Эти ионы практически всегда присутствуют в кристаллах в виде технологической примеси и только после пятикратной перекристаллизации их содержание становится ниже $5 \cdot 10^{-5}$ мол%. Поскольку HClO_3 – слабая и менее стабильная кислота, чем HClO_4 , передача протона на ClO_3^- осуществляется легче и скорость разложения образовавшихся молекул более высокая. При разложении HClO_3 образуются оксиды хлора, через которые происходит разветвление цепи при распаде HClO_4 . Поэтому присутствие ионов ClO_3^- приводит к сокращению индукционного периода и повышению скорости зародышеобразования. Уже в количестве $2 \cdot 10^{-2}$ мол.% при 230°C эти ионы увеличивают скорость образования реакционных центров в 10 раз, сокращая период индукции с 40 до 12 мин. Скорость роста центров реакции и формально-кинетические закономерности развившейся реакции практически не изменяются. При предварительном облучении в кристалле накапливаются ионы ClO_3^- . Вся совокупность полученных данных позволила предположить, что в большинстве изучавшихся кристаллов ПХА начальная скорость распада определялась разложением примесного хлората аммония. В то же время вопрос о скорости разложения ПХА при полном отсутствии ионов ClO_3^- остается открытым: такие образцы не изучались. Очевидно, что изоморфную примесь ClO_3^- можно рассматривать как разновидность дефекта кристаллической решетки и все приведенные выше кинетические закономерности сохраняют свое значение.

Исследованы также кинетические закономерности термического разложения изо-

Рис. 13.5.1. Зависимость $\lg k_1$, $\lg k_2$ от $1/T$ для изоморфных кристаллов $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{--KClO}_4$
 $[\text{KClO}_4]$, %: 1 – 0; 2 – 4,5; 3 – 11,8; 4 – 28,2; 5 – 55,8; 6 – 80,0

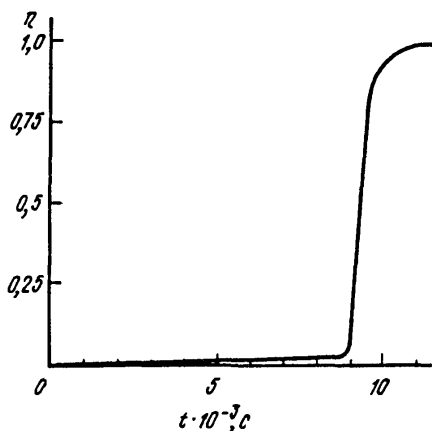
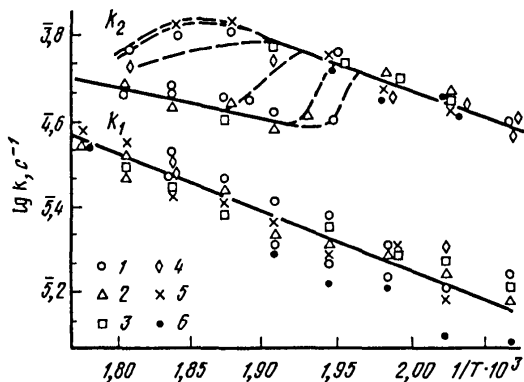


Рис. 13.5.2. Кинетическая кривая термического разложения ПХА в растворе LiClO_4 (250°C)

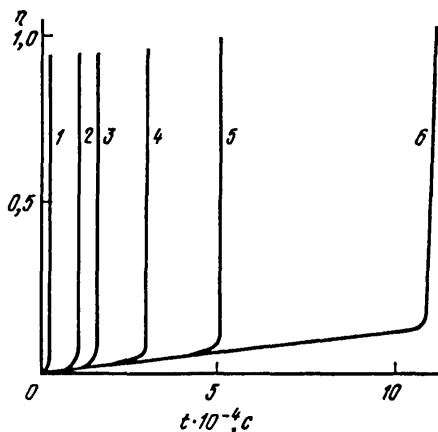


Рис. 13.5.3. Кинетические кривые распада смеси $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{--LiClO}_4$ (1:1) в присутствии LiF
 $[\text{LiF}]$, %: 1 – 0; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1,25; 5 – 2,5; 6 – 5

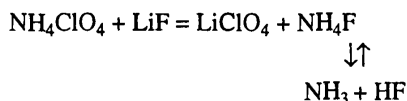
морфных кристаллов $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{--KClO}_4$. Поскольку ионные радиусы K^+ и NH_4^+ очень близки, совместной кристаллизацией удавалось получать такие кристаллы во всем диапазоне содержания K^+ от 0 до 100%. При всех изученных температурах (до 380°C) разлагается только ПХА, перхлорат калия оставался неизменным. Полученные кинетические кривые подобны таковым для ПХА и описываются уравнениями (13.1.1), до фазового перехода значения k_1 и k_2 практически не меняются. Степень разложения ПХА в первой стадии уменьшается, как и в чистой соли, достигая при 310°C $\alpha_{\text{пр}} = 0,06 \pm 0,08$. В смешанных кристаллах точка фазового перехода по мере увеличения содержания K^+ сдвигается в область более высоких температур, у чистого KClO_4 $T_{\text{ф.п.}} = 298^\circ\text{C}$, соответственно смещается в область уменьшения константы k_2 , что хорошо видно на рис. 13.5.1, константы k_1 для всех образцов с учетом разброса данных не зависят от содержания K^+ и вида решетки, введение K^+ практически не деформирует кристалл.

Во второй стадии разложения ПХА, где скорость определяется развитием центров полного разложения с жидкой фазой, ионы K^+ оказывают заметное ускоряющее воздействие, в кристаллах с 80% $KClO_4$ k_3 в 100 раз выше, чем в чистом ПХА. Такое влияние, очевидно, определяется переходом ионов K^+ в жидкую фазу, где они могут увеличивать растворимость ПХА, связывать воду в своих гидратных оболочках и тем самым снижать ионизацию хлорной кислоты, а также непосредственно участвовать в сложном процессе распада хлорной кислоты.

В целом перевод реакции в жидкую фазу позволяет более эффективно регулировать скорость термического разложения, это было показано при изучении влияния добавок перхлоратов лития и гуанидиния, а также фтористого лития. При добавлении 3% $LiClO_4$ к ПХА при 210–215°C образуется жидкая эвтектическая смесь, а при дальнейшем повышении температуры происходит быстрое и полное растворение кристалла. Разложение в жидкой фазе начинается и быстро проходит после относительно длительного периода индукции.. При введении 2–3% $LiClO_4$ жидкая фаза образуется только на поверхности кристалла, основная его масса остается нерастворенной, в нем разложение развивается и замедляется после распада на 30% точно так же, как и без добавки $LiClO_4$. После длительного периода индукции начинается и проходит до конца реакция в жидкой фазе с полным растворением остатка твердой фазы. При температурах выше 240°C жидкость смачивает и глубинные слои кристалла, фазовый переход облегчает проникновение жидкости вглубь, за счет растворения наиболее дефектных мест реакционные центры развиваются только в местах, не смоченных жидкостью, поэтому реакция в твердой фазе проходит на очень небольшую глубину и останавливается. После периода индукции начинается реакция в жидкой фазе и проходит до конца, растворяя при этом твердую фазу; идет реакция нулевого порядка, так как убыль ПХА в жидкой фазе компенсируется растворением новых порций твердого остатка. Вид кинетической кривой показан на рис. 13.5.2. При использовании реакционного сосуда из нержавеющей стали или введении в систему порошка нержавеющей стали реакция в жидкой фазе начинается сразу после ее образования без периода индукции. Во всех случаях в конце остается $LiClO_4$, термический распад которого идет с заметной скоростью только выше 400°C. Аналогичным образом развивается реакция в присутствии перхлората гуанидиния $CN_3H_6ClO_4$, который в чистом виде разлагается с заметной скоростью выше 300°C, плавится при 248°C, а его эвтектическая смесь с ПХА – при 217°C [27]. Отличие только в том, что перхлорат гуанидиния частично вовлекается в процесс термического разложения, окисляясь продуктами распада ПХА. Его содержание в системе по ходу разложения падает, количество жидкой фазы уменьшается и реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка, а зависимость константы скорости от температуры имеет вид:

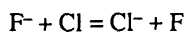
$$k = 10^{12.3} \exp(-41000/RT) \text{ c}^{-1}.$$

Эти результаты позволяют интерпретировать влияние на кинетику термического разложения ПХА добавки LiF , которая часто используется в качестве замедлителя и стабилизатора горения составов на основе ПХА. LiF при 215°C и выше вступает с ПХА в обменное взаимодействие:



Как и при добавлении $LiClO_4$, до фазового перехода влияние невелико, только

несколько растет степень превращения в первой стадии, но выше 240°C реакция очень резко замедляется и периоды индукции до быстрого самоускорения оказываются много больше, чем при введении только LiClO_4 . Реакция идет до полного разложения ПХА, такое воздействие связано с образованием эвтектики $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{--LiClO}_4$, а присутствие в ней ионов F^- дополнительно стабилизирует термическое разложение. Такая стабилизация может быть объяснена взаимодействием ионов F^- с радикалами, определяющими разветвление цепного разложения HClO_4 ; например, реакция



в газе идет с выделением 4 ккал/моль. Атомы F реагируют с радикалами ClO_2 и ClO_3 с образованием хлорилфторида ClO_2F и перхлорилфторида ClO_3F , которые уже не способны участвовать в радикальных реакциях разветвления цепи.

Ингибирующее влияние молекулярного фтора на термическое разложение Cl_2O_7 с образованием таких соединений описано в работе [28]. Он подтверждается кинетическими кривыми, полученными при распаде раствора ПХА в LiClO_4 (50 : 50) с различными количествами добавленного LiF при 300°C, что показано на рис. 13.5.3. Период индукции растет пропорционально содержанию ионов F^- , после начала быстрого самоускорения скорость не зависит от содержания этих ионов. Очевидно, резкое самоускорение распада определяется выделением HF в газовую фазу, после падения концентрации F^- ниже предельной величины развивается цепная реакция распада хлорной кислоты с окислением иона NH_4^+ . Таким образом, очень сильное замедление разложения ПХА при введении LiF выше точки фазового перехода связано с растворением дефектных мест кристалла в жидком расплаве $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{--LiClO}_4$ и с сильным замедлением реакции разложения в жидкой фазе в присутствии ионов F^- .

Влияние соединений, включающих в себя ионы металлов переменной валентности, было изучено на соединениях железа, меди, марганца, иттрия, лантана, никеля, хрома, кобальта, кадмия, а также на соединениях, включающих в себя сразу два таких элемента, например хромит меди [17, 29–31]. Кинетические особенности влияния соединений этих элементов более детально рассмотрены в монографии [4]. Такие ионы способны катализировать очень многие термические превращения и окислительные процессы, в том числе и с участием хлорной кислоты. Все эти соединения существенно увеличивают скорость распада ПХА, они часто рекомендуются и используются как ускорители горения составов на основе ПХА.

Аналогичное влияние на скорость термического разложения оказывают обычно и добавки металлов и их сплавов, так как обычно поверхность металла покрыта пленкой оксида. Количественные параметры этого влияния очень сильно зависят от свойств и способа получения катализатора, в первую очередь от его дисперсности, а также от способа введения катализатора. В частности, изоморфное введение KMnO_4 в кристалл ПХА дает больший каталитический эффект, чем введение этой соли в качестве механической примеси, при этом начальная скорость возрастает в 1,5–3 раза, а степень самоускорения – в 10–20 раз при сохранении кинетического закона и энергий активации обеих стадий.

Значительные преимущества дает также предварительное нанесение катализатора в виде пленки на поверхность ПХА. В целом более высокий каталитический эффект дает использование Fe_2O_3 и CuCrO_4 , причем этот эффект обычно растет с увеличением температуры из-за роста степени диссоциации ПХА. По характеру воздействия

и каталитическому эффекту к этим веществам близки металлоорганические соединения, в частности производные ферроцена. Наряду с каталитическим влиянием оксидов, образующихся при деструкции этих соединений, имеет место окисление органической части молекулы, что повышает тепловыделение в конденсированной фазе. Более подробно влияние ферроценовых добавок рассмотрено при обсуждении термического разложения смесей ПХА с органическими связующими.

13.6. Термическое разложение смесевых систем на основе перхлората аммония

В этом разделе будет в обобщенном виде рассмотрено термическое разложение смесей ПХА с различными органическими веществами, в первую очередь с полимерными материалами, которые представляют собой модели твердых ракетных топлив на основе ПХА. Термический распад таких смесей имеет большое значение как для оценки термической стабильности этих композиций и допустимых сроков хранения, так и для понимания механизма и закономерностей их горения.

Среди изученных композиций можно выделить три основные группы:

1. Смеси ПХА с органическими соединениями, скорость термического разложения которых ниже, чем у ПХА, и поэтому процесс начинается с термического распада ПХА. К этой группе можно отнести смеси ПХА с углеводородными полимерами, например с полистиролом или полибутадиеном [11–13], с полиэфирными связующими, с кремнийорганическими полимерами [32] и т.п., но во многих случаях использовался только метод ДТА и количественных кинетических данных нет. В работах [11–13] было показано, что при относительно низких температурах кинетические закономерности термического разложения очень близки к закономерностям распада чистого ПХА в аналогичных условиях. Продукты распада ПХА имеют достаточно высокую окислительную активность и вступают во вторичные реакции взаимодействия с полимером, что приводит к существенному повышению теплоты процесса и появлению в продуктах распада СО и СО₂. Так, для смеси ПХА с полистиролом (4 : 1) теплота разложения 640 кал/г при 240 кал/г для чистого ПХА в аналогичных условиях. При термическом разложении модельных смесей ПХА с полиэфирными олигомерами установлено падение скорости распада в области 240–250°C.

Как и у чистого ПХА, при использовании предварительно облученного ПХА скорость распада смеси возрастает, кинетические закономерности разложения и константы скорости для ПХА и его смеси с полиэфиром также близки, это однозначно подтверждает определяющую роль ПХА в разложении таких смесей. Так как термическая стабильность ПХА высока, такие смеси тоже имеют высокую термическую стабильность и могут перерабатываться и использоваться в достаточно широком диапазоне температур. При исследовании распада этих смесей было установлено, что с повышением температуры выше 350–400°C зависимость скорости разложения от температуры становится гораздо более сильной, т.е. быстро растет значение эффективной энергии активации процесса. Если при низких температурах, как и у чистого ПХА, $E_{\text{акт}}$ лежит в пределах 27–32 ккал/моль, то при более высоких температурах она быстро возрастает до 60–70 ккал/моль. Для смеси ПХА с полибутадиеном получена зависимость для $k_{\text{эф}}$, описывающая переход к более высоким значениям E [13]:

$$k_{\text{эф}} = 10^{7,58} \frac{P_0 + P_c}{P_0 - P_c} \exp(-27000 / RT) + 10^{21,34} \exp(-69600 / RT) \text{ с}^{-1},$$

$$P_c = 4,78 \cdot 10^{12} \exp(-28800/RT) \text{ Па},$$

где P_0 – внешнее давление, P_c – давление продуктов сублимации ПХА, при низких температурах $P_c \ll P_0$. Этот переход определяется ростом вклада реакции окисления полимера газообразной хлорной кислотой, образовавшейся при диссоциации ПХА. При распаде чистого ПХА в газе устанавливаются равновесные давления аммиака и хлорной кислоты, но скорость разложения HClO_4 в газе мала. В присутствии органических веществ с ростом температуры все больший вклад дает диффузия газообразной HClO_4 в пленку этого вещества с его быстрым окислением. Убыль хлорной кислоты компенсируется испарением новых порций ПХА, при достаточно большом давлении продуктов диссоциации этот путь становится основным. В работе [12] показано, что смеси ПХА с полистиролом, полиакрилонитрилом и поливинилхлоридом имеют близкие к приведенным выше кинетические закономерности, энергия активации с ростом температуры увеличивается до 60–63 ккал/моль. При горении смесей ПХА со стабильными органическими веществами эта стадия, вероятно, будет в значительной степени определять закономерности горения.

2. Смеси ПХА с веществами, скорость разложения которых выше, чем у ПХА, а существенного взаимодействия между компонентами нет. Сюда относятся смеси ПХА со многими нитро- и фторнитросоединениями, в том числе и полимерными. Кинетические закономерности разложения таких смесей определяются параметрами термического распада органического компонента, для нитросоединений эти закономерности были рассмотрены в соответствующих главах. Продукты распада нитросоединений обычно оказывают относительно слабое каталитическое влияние на распад ПХА, поэтому после завершения распада нитросоединения с несколько укороченным периодом индукции идет самоускоряющийся распад ПХА. Так, при термическом разложении модельной смеси ПХА с фенилформальдегидными полимерами, полученными на основе орто-, мета- и пара-нитрофенолов, [33] установлено, что введение в полимер нитрогрупп приводит к резкому увеличению скорости разложения в начальной стадии. На кривых ДТА выявлено два последовательных пика тепловыделения, связанных с распадом нитрополимера и ПХА. К сожалению, количественных кинетических данных в работе нет.

3. Смеси ПХА с веществами, термическая стабильность которых сильно изменяется в присутствии ПХА, в качестве примера таких смесей будут рассмотрены смеси ПХА с нитратами спиртов и тиоколом. Термическое разложение нитратов рассмотрено в главе 9. Наиболее характерной особенностью является очень сильное увеличение скорости разложения в присутствии воды и кислот или оснований, что связано с развитием реакции гидролиза связи $\text{O}-\text{NO}_2$. В то же время ПХА может поставлять в смесь такую сильную кислоту, как хлорная, что при естественном наличии в смеси некоторого количества воды (при полной осушке исходных соединений вода накапливается как один из продуктов разложения нитрата) быстро приводит к развитию гидролитических процессов.

Была изучена кинетика термического разложения смесей ПХА с различными нитроэфирами (30% по массе): нитроглицерин, 1,3-динитрат глицерина, акриловый и метакриловый эфиры динитрата глицерина, диакриловый и диметакриловый эфиры тетранитрата сорбита, метакриловый эфир динитрата нитроизобутилглицерина. Во всех смесях начальные скорости разложения близки к скорости распада соответствующего нитрата, но затем они очень резко возрастают вплоть до теплового самовоспламенения. На рис. 13.6.1 показано сравнение кинетических кривых разложения

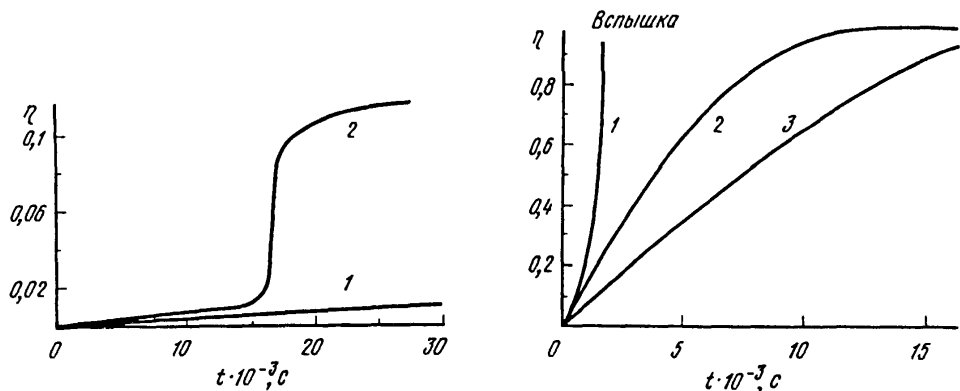


Рис. 13.6.1. Кинетические кривые термического распада акрилового эфира динитрата глицерина (1) и его смеси с ПХА (2)

Рис. 13.6.2. Кинетические кривые разложения смеси ПХА – нитроглицерин в присутствии 10% MgO
1 – 135; 2 – 130; 3 – 125°C

акрилового эфира динитрата глицерина и его смеси с ПХА, для всех других смесей получены качественно подобные кинетические кривые. Повышение кислотности системы в присутствии ПХА может идти двумя путями: 1) частичное растворение с последующим гидролизом ПХА в продуктах разложения нитроэфира; 2) небольшое поверхностное окисление ПХА продуктами распада нитроэфира с выделением соответствующих количеств хлорной кислоты. Быстрое развитие гидролитических процессов прежде всего характерно для нитратов с расположением $O-NO_2$ -групп у соседних углеродных атомов; здесь скорость возрастает в тысячи раз, при отсутствии таких групп – в десятки раз. Существенно, что вследствие накопления по ходу процесса кислоты и воды порядок автокатализа в таких системах выше первого, обычно близок ко второму. Энергия активации термического разложения таких смесей, оцененная различными методами, лежит в пределах 23–26 ккал/моль; это много ниже энергии активации распада чистых нитратов (38–43 ккал/моль), что также подтверждает кислотно-гидролитический распад смесей нитратов с ПХА.

Поскольку ускорение разложения связано с накоплением в системе кислоты, ее связывание должно приводить к уменьшению скорости каталитической реакции и в пределе к снятию ускорения процесса. Такой эффект нельзя получить гомогенным введением в систему оснований, так как гидролиз нитроэфиров под влиянием оснований идет со скоростями, сравнимыми с кислотным гидролизом. Поэтому надо вводить основания гетерогенно, так чтобы нейтрализация кислоты происходила за счет ее диффузии к поверхности введенных частиц. Действительно, введение в смесь ПХА–нитроглицерин 10% MgO практически снимает самоускорение реакции при 125 и 130°C, как это демонстрируется кинетическими кривыми рис. 13.6.2, но при 135°C на некоторой глубине превращения наступает резкое самоускорение с тепловым самовоспламенением смеси. Таким образом, имеет место критический переход от практического отсутствия ускорения процесса к очень быстрой самоускоряющейся реакции, что, очевидно, связано с конкуренцией автокаталитической реакции гидролиза с диффузией катализатора к поверхности ингибитора. Аналогичный критический переход от практического отсутствия ускорения к быстрому самоускорению происходит

и в других изученных смесях ПХА–нитроэфир при введении в них твердых частиц MgO или Na₂CO₃.

Был выполнен [34] анализ закономерностей возникновения критических явлений в таких системах без учета расходования основного вещества, причем рассматривались два случая:

1. Удаление катализатора в открытой системе из жидкой фазы происходит путем его диффузии к поверхности раздела фаз и испарения в газ, остальные компоненты принимаются нелетучими. При втором порядке по катализатору в системе имеется критическое условие вида:

$$\delta_1^2 / 4\eta_0 \geq 1, \text{ где } \delta_1 = \text{Nu}_1 D_1 / d_1^2 k_2 (1 - \chi), \quad \chi = (1 + D_2 d_1 / D_1 d_2 K_\Gamma), \quad (13.6.1)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости мономолекулярной стадии, D_1 и D_2 – коэффициенты диффузии в жидкости и газе, $\eta_0 = k_1/k_2$, Nu_1 – критерий Нуссельта, d_1 – высота слоя жидкости, d_2 – расстояние от поверхности жидкости, на котором давление пара катализатора пренебрежимо мало, K_Γ – константа Генри. Максимально достижимое при этом стационарное значение концентрации катализатора $C_{\text{ст.кр}} = \eta_0^{0.5}$, при достаточно сильном автокатализе ($\eta_0 = 10^{-3}$ и менее) эта концентрация будет мала, при нарушении критического условия реакция будет переходить в нестационарный режим с быстрым самоускорением и соответствующим ростом концентрации катализатора. Этот рост ограничен величиной внешнего давления в системе, давление паров катализатора не может быть выше внешнего давления, а при их равенстве начинается кипение раствора. Поэтому максимально возможная концентрация катализатора в жидкости $C_{\text{max}} = K_\Gamma P_{\text{вн}}$ и если эта величина будет ниже $\eta_0^{0.5}$, критическая концентрация катализатора не может быть достигнута, не будет и перехода к нестационарному режиму. Поэтому вторым критическим условием для такой системы является достижение концентрации катализатора, при которой начинается кипение раствора при заданном внешнем давлении. Это условие существования стационарного режима имеет вид:

$$K_\Gamma P_{\text{вн}} \leq \eta_0^{0.5}. \quad (13.6.2)$$

При нарушении этого условия в критической точке будет происходить скачок концентрации катализатора от $C_{\text{ст.кр}}$ к C_{max} . Для рассмотрения зависимости развития реакции от внешних условий положим:

$$k_1 = A_1 \exp(-E_1/RT), \quad k_2 = A_2 \exp(-E_2/RT), \quad D_1 = A_3 \exp(-E_3/RT),$$

$$D_2 = A_5/P_{\text{вн}}, \quad K_\Gamma = A_4 \exp(E_4/RT).$$

Условия существования стационарного режима (13.6.1) и (13.6.2) теперь имеют вид:

$$\frac{(B_1 B_2^2 d_1^2 / P_{\text{вн}}^2) \exp[(E_1 + E_2 - 2E_4)/RT]}{d_1^4 \{1 + (B_2 d_1 / P_{\text{вн}}) \exp[(E_3 - E_4)/RT]\}^2} \geq 1, \quad (B_3 / P_{\text{вн}}) \exp[(E_1 - E_2 - E_4)/RT] \geq 1,$$

$$\text{где } B_1 = \text{Nu}_1^2 A_3^2 / 4A_1 A_2, \quad B_2 = A_5 / A_3 A_4 d_2, \quad B_3 = (A_1 / A_2)^{0.5} A_4^{-1}.$$

На рис. 13.6.3 в качестве примера показана зависимость $d_{1,\text{кр}}$ от $T_{\text{кр}}$ при $P = \text{const}$. Реакция протекает нестационарно в области ABC. Особенности возникновения крити-

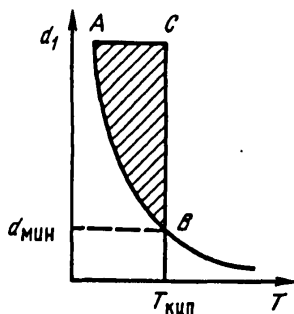


Рис. 13.6.3. Зависимость критических значений d_1 от температуры
 ABC – область существования критических явлений

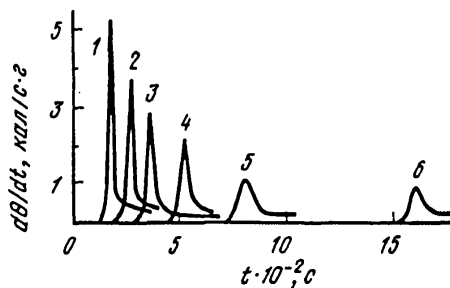


Рис. 13.6.4. Скоростные кривые тепловыделения в смеси ПХА – тиокол
 1 – 145; 2 – 140; 3 – 135; 4 – 130; 5 – 125; 6 – 120°C

ческих явлений в таких системах необходимо учитывать при анализе безопасности их переработки и хранения. При лабораторных исследованиях с небольшими $d_1 < d_{1,кр}$ реакция будет протекать стационарно, но при переходе к более крупномасштабным устройствам в области ABC реакция будет резко самоускоряться вплоть до теплового самовоспламенения.

2. При введении в систему гетерогенного ингибитора, равномерно распределенного по реакционной смеси, добавляется процесс диффузии катализатора к частицам ингибитора, критическое условие имеет вид:

$$(\delta_1^2 + \delta_2^2) / 4\eta_0 \geq 1,$$

где $\delta_2 = 3Nu_2 \alpha^{4/3} D_1 / (1 - \alpha)(1 - \alpha^{0.33})r^2 k_2$, α – объемная доля ингибитора, r – размер частиц ингибитора.

Таким образом, введение гетерогенного ингибитора может резко повысить суммарное значение δ и перевести реакцию из нестационарной в стационарную область, что и наблюдалось в экспериментах при введении MgO и Na_2CO_3 . Значения Nu_1 и Nu_2 должны быть определены или экспериментально, или решением дифференциальных уравнений диффузии при соответствующих граничных условиях. Возможность возникновения критических явлений при термическом разложении смесевых систем на основе ПХА имеет особенно большое значение при оценке термической стабильности и безопасности технологической переработки этих смесей, именно при относительно невысоких температурах и больших габаритах изделия наиболее вероятен переход к нестационарному режиму.

Менее детально было изучено термическое разложение модельных смесей ПХА (70%) с тиоколом (30%), полученные кинетические закономерности близки к приведенным выше для смесей ПХА с нитроэфирами. Пример скоростных кривых тепловыделения показан на рис. 13.6.4, здесь также при относительно низких температурах (120–145°C) после достаточно длительного периода индукции идет резкое ускорение процесса, кривые описываются уравнением второго порядка с автокатализом первого порядка. Значения теплот разложения и констант скорости k_2 , полученных по тепловыделению и по потере массы, представлены в табл. 13.6.1.

Таблица 13.6.1

Теплоты и константы скорости разложения модельной смеси ПХА–тиокол

T, °C	Q, кал/г	$k_2 \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$		T, °C	Q, кал/г	$k_2 \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	
		тепловы- деление	потеря массы			тепловы- деление	потеря массы
120	55	0,87	–	135	60	2,78	2,3
125	57	1,18	–	140	63	3,85	3,4
130	59	1,93	–	145	65	5,55	5,8

Расчетные значения k_1 очень малы, $\eta_0 = k_1/k_2 = 10^{-25}$. Удаление газообразных продуктов их непрерывной откачкой приводит к сокращению периода индукции и росту максимальной скорости. Проведенный кинетический анализ показал, что закономерности разложения этой смеси могут быть описаны на основе четырех основных процессов:

1) медленное термическое разложение тиокола, генерирующее катализаторы разложения ПХА;

2) каталитический распад ПХА, продукты разложения которого способны при исследуемых температурах быстро окислять тиокол;

3) окислительная деструкция тиокола, продукты этой реакции не способны катализировать распад ПХА;

4) окисление катализаторов распада ПХА и их удаление через внешние границы системы.

Реакция не может быть описана на основе прямого взаимодействия ПХА с тиоколом, в этом случае скорость должна быть максимальна в начале процесса. Химия этих реакций не исследовалась. Относительно небольшая теплота разложения определяется быстрым прекращением окислительных процессов за счет прекращения образования продуктов, катализирующих распад ПХА; большая часть ПХА остается в системе и при более высоких температурах можно наблюдать его разложение. Показано, что константа скорости распада смеси определяется константами скорости перечисленных выше процессов с соответствующими им обозначениями: $k = k_1 k_2 k_3 / k_4$. В целом термическая стабильность смесей ПХА с тиоколом гораздо ниже, чем его смесей с другими связующими, не содержащими активных групп (NO_2 или ONO_2). Возможность стабилизации смесей ПХА с тиоколом не исследовалась.

Особое место среди смесевых систем на основе ПХА занимают его смеси с металлоорганическими соединениями (МОС), из них наибольшее значение имеют производные ферроцена. Наряду с окислением продуктами разложения ПХА эти соединения являются катализаторами его термического распада и в ряде случаев могут вводиться в смесь в качестве пластификаторов связующего. Поскольку летучесть ферроцена достаточно высока, более удобно использовать его производные.

Было изучено влияние диметилферроцена (ДМФ), диэтилферроцена (ДЭФ) и диизопропилферроцена (ДИПФ) на термическое разложение ПХА и его смеси с бутилкаучуком (БК), пластифицированным трансформаторным маслом. Изучавшиеся вещества хорошо растворяются в таком бутилкаучуке. Исследовались кинетика тепловыделения, динамика изменения состава конденсированной фазы и накопления

газообразных продуктов [35]. Исследован диапазон 140–236°C и установлено, что в низкотемпературной области имеются две стадии.

Первая стадия описывается кинетическим уравнением первого порядка, константа скорости не зависит от вида и количества используемого МОС в пределах 3–5%, а зависимость константы скорости от температуры имеет вид:

$$k = 2,5 \cdot 10^8 \exp(-24000/RT) \text{ с}^{-1}.$$

Тепловой эффект этой стадии 35–45 кал на 1 г смеси.

Тепловыделение в первой стадии обусловлено окислением МОС, так как оно наблюдается только в его присутствии и не зависит от наличия БК; процесс протекает гетерогенно, начальная скорость и теплота процесса определяются удельной поверхностью ПХА.

На второй стадии реакция приобретает объемный характер, основное тепловыделение связано с окислением бутилкаучука и МОС продуктами распада ПХА и хлорной кислотой. Здесь скорость тепловыделения и тепловой эффект реакции пропорциональны содержанию МОС в смеси, при одинаковой величине добавки эти значения прямо пропорциональны содержанию железа в используемом МОС, т.е. они растут при переходе от ДПФ к ДЭФ и далее к ДМФ. Реакция идет с самоускорением, при 3% добавки зависимость максимальной скорости от температуры и теплоты реакций имеют вид:

$$\text{ДМФ} : w = 8,4 \cdot 10^9 \exp(-32100/RT) \text{ с}^{-1}, \quad Q = 600 \text{ кал/г};$$

$$\text{ДЭФ} : w = 8,2 \cdot 10^9 \exp(-32300/RT) \text{ с}^{-1}, \quad Q = 560 \text{ кал/г};$$

$$\text{ДПФ} : w = 7,9 \cdot 10^9 \exp(-32100/RT) \text{ с}^{-1}, \quad Q = 530 \text{ кал/г}.$$

При анализе продуктов разложения было установлено, что газовая фаза состоит из СО и СО₂, ионы NH₄⁺ в конденсированной фазе в основном сохраняются, а ионы ClO₄⁻ переходят в Cl⁻, ферроценовое железо переходит в оксид железа Fe₂O₃, т.е. катализируются процессы окисления органических молекул, а не аммиака или хлорной кислоты. Полученные результаты могут быть объяснены на основе модели, включающей в себя первую стадию – поверхностную реакцию МОС с ПХА, приводящую к окислению МОС до оксида железа, в присутствии которой развивается вторая стадия – избирательное окисление органических частей МОС и бутилкаучука. На основе приведенных выше кинетических данных выполнен анализ закономерностей горения таких смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hall A.R., Pearson G.S. // *Oxid. and Combust. Rev.* 1968. Vol. 3. P. 129–239.
2. Keenan A.G., Siegmund R.F. // *Quart. Rev.* 1969. Vol. 23, N 3. P. 430–452.
3. Механизм термического разложения перхлората аммония: Сб. ст. / Под ред. Г.Б. Манелиса. Черноглавока: ОИХФ, 1981. С. 3–130.
4. Solymosi F. Structure and stability of salts of halogen oxyacides in the solid phase. L.: Wiley, 1977. 467 p.
5. Inami S., Rosser N., Wise H. // *J. Phys. Chem.* 1963. Vol. 67, N 5. P. 1077–1083.
6. Хайретдинов Э.Ф., Медвинский А.А., Болдырев В.В. // *Кинетика и катализ.* Т. 11, № 5. С. 1343–1345.
7. Манелис Г.Б., Рубцов Ю.И. // *Журн. физ. химии.* 1966. Т. 40, № 4. С. 770–774.
8. Рубцов Ю.И., Андриенко Л.П., Манелис Г.Б. // Там же. 1977. Т. 51, № 1. С. 70–73.
9. Светлов Б.С., Коробан В.А., Румянцева Л.Б. // *Теория взрывчатых веществ.* М.: Высш. шк., 1967. С. 119–125. (Тр. МХТИ; Вып. 53).
10. Манелис Г.Б., Прошин А.В., Рубцов Ю.И. и др. // *Физика горения и взрыва.* 1968. № 3. С. 305–313.
11. Гончаров Е.П., Мержанов А.Г., Штейнберг А.С. // *Горение и взрыв: Материалы III Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву.* М.: ИХФ, 1972. С. 765–770.

12. Мержанов А.Г., Штейнберг А.С., Гончаров Е.П. // Физика горения и взрыва. 1973. № 2. С. 185–190.
13. Орлов В.И., Коробейников О.П., Максимов Н.Н. // Там же. 1989. № 6. С. 57–64.
14. Коробан В.А., Гук В.П., Светлов Б.С. // Тр. МХТИ. 1980. Вып. 112. С. 63–66.
15. Коробан В.А., Светлов Б.С., Гук В.П., Смирнова Т.И. // Механизм термического разложения перхлората аммония. Черноголовка: ОИХФ. 1981. С. 5–29.
16. Kaidumov B.I. // Thermochim. acta. 1983. Vol. 62, N 1. P. 87–99.
17. Galvey F.K., Herley P.I., Mohamed M.A. // Ibid. 1988. Vol. 132. P. 205–215.
18. Рубцов Ю.И., Манелис Г.Б. // Химическая кинетика и катализ. М.: Наука, 1979. С. 98–101.
19. Коробан В.А., Светлов Б.С., Чугункин В.М. // Горение и взрыв: Материалы III Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву. М.: ИХФ, 1972. С. 741–744.
20. Раевский А.В., Манелис Г.Б. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 151, № 4. С. 886–889.
21. Раевский А.В., Манелис Г.Б., Болдырев В.В., Вотинова Л.А. // Там же. 1965. Т. 160, № 5. С. 1136–1137.
22. Раевский А.В. // Механизм термического разложения перхлората аммония. Черноголовка: ОИХФ, 1981. С. 30–67.
23. Болдырев В.В., Савинцев Ю.П., Мулина Т.В., Щетинина Г.В. // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11, № 5. С. 1131–1139.
24. Manelis G.B., Polianchik E.V. // Sov. Sci. Rev. B. Chem. Rev. 1991. Vol. 15, pt 5. P. 61–101.
25. Хайретдинов Э.Ф., Мулина Т.В., Болдырев В.В. // Механизм термического разложения перхлората аммония. Черноголовка: ОИХФ, 1981. С. 101–123.
26. Khairtdinov E.F., Boldyrev V.V. // Thermochim. acta. 1980. Vol. 41, N 1. P. 63–68.
27. Рубцов Ю.И., Раевский А.В., Манелис Г.Б. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44, № 1. С. 47–51.
28. Росоловский В.Я. Химия безводной хлорной кислоты. М.: Наука, 1966. 140 с.
29. Raha K., Ramamurthy S., Potil D.G. // J. Therm. Anal. 1989. Vol. 35, N 4. P. 1205–1212.
30. Lal D.B., Singh G., Shukla Ch.Sh. // Fuel. 1982. Vol. 61, N 2. P. 129–132.
31. Said A.A. // J. Therm. Anal. 1991. Vol. 37, N 5. P. 959–967.
32. Prasad M.R., Krishnan K., David I. et al. // High temperature chemical process symp. Bombay, 1982. N 1. P. 330–336.
33. Girdhar H.L., Arora A.J., Malik G.N. // Ind. J. Chem. A. 1982. Vol. 21, N 4. P. 353–356.
34. Рубцов Ю.И., Манелис Г.Б. // Журн. физ. химии. 1964. Т. 37, № 10. С. 2392–2396.
35. Manelis G.B., Strunin V.A., Dyakov A.P. // Joint meeting of the Soviet and Italian sections of the Combustion Institute. Pisa: Tacchi, 1990. N 7.4.

СОЛИ ГИДРАЗИНИЯ И ГИДРОКСИЛАММОНИЯ

Замена в окислителе иона аммония на ионы гидразиния или гидроксиламмония приводит к повышению теплоты горения и энергетической эффективности смесового состава, но эти ионы, в отличие от иона NH_4^+ , сами способны к термическим превращениям с достаточно высокой скоростью и в ряде случаев именно недостаточно высокая термическая стабильность солей гидразиния и гидроксиламмония является препятствием для их практического использования. Поскольку термические превращения с участием ионов N_2H_5^+ и NH_4O^+ достаточно сложны и в соответствующих нитратах и перхлоратах эти реакции накладываются на рассмотренные выше процессы с участием азотной и хлорной кислот, целесообразно включить в рассмотрение такие соли, где превращения катионов и соответствующих оснований являются единственно возможными термическими превращениями, а образующие их кислоты термически стабильны. Соли гидразиния плавятся при относительно низких температурах и реакция их разложения исследуется, как правило, в жидкой фазе. Термический распад всех солей гидразиния идет через их предварительную диссоциацию на гидразин и кислоту, скорость разложения определяется концентрациями и константами скорости превращения этих продуктов, причем в большинстве случаев определяющими являются термические превращения гидразина.

14.1. Нитрат и хлорид гидразиния

Исследовавшиеся соли гидразиния по механизмам их термического разложения можно разделить на несколько групп. Целесообразно начать с рассмотрения нитрата ($T_{\text{пл}} = 70,5^\circ\text{C}$) и хлорида ($T_{\text{пл}} = 91,5^\circ\text{C}$) гидразиния [1–3]. Реакция термического разложения расплавов $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ и $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ идет с самоускорением и описывается уравнением реакции второго порядка с автокатализом первого порядка.

Для $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ $k_1 = 10^{12,2} \exp(-38000/RT) \text{ c}^{-1}$,

$$k_2 = 10^{7,8} \exp(-26500/RT) \text{ c}^{-1} \text{ при } V_0^r = 9 \cdot 10^3 \text{ см}^3.$$

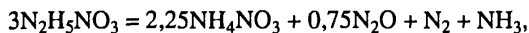
Теплота разложения 355 кал/г, или 33,8 ккал/моль.

Для $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ $k_1 = 10^{13,2} \exp(-40000/RT) \text{ c}^{-1}$,

$$k_2 = 10^{7,7} \exp(-26000/RT) \text{ c}^{-1} \text{ при } V_0^r = (5-10) \cdot 10^3 \text{ см}^3.$$

Теплота разложения 527 кал/г, или 36,1 ккал/моль.

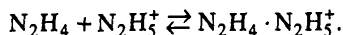
Для обеих солей k_1 очень слабо, а k_2 сильно зависят от V_0^r , уменьшаясь с его увеличением; значения k_2 практически одинаковы для обеих солей. Брутто-уравнения термического разложения имеют вид:





Здесь HNO_3 частично участвует в окислении иона N_2H_5^+ .

Для понимания механизма термического разложения этих солей существенно, что гидразин, образовавшийся при равновесной диссоциации соли, дает комплекс с ионом гидразиния:

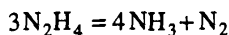
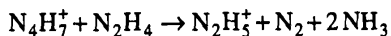
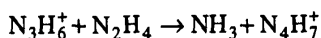
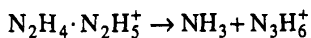


Существование таких комплексов было подтверждено при изучении диаграмм плавкости систем $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3\text{--N}_2\text{H}_4$ и $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl--N}_2\text{H}_4$ и измерении равновесного давления гидразина над системой $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl--N}_2\text{H}_4$ [3]. Такие комплексы существуют в расплавах всех солей гидразиния, для азида гидразиния комплексная соль выделена в чистом виде. Комплекс $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ плавится при 36°C , а $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ – при 3°C , но максимумы на диаграммах плавкости выражены слабо, комплексы заметно диссоциируют уже вблизи точки плавления. Из разницы равновесного давления над чистым гидразином и над раствором получена константа равновесия образования комплексных ионов:

$$K_C = C_{\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_5^+} / C_{\text{N}_2\text{H}_4} C_{\text{N}_2\text{H}_5^+} = 10^{-6.5} \exp(10500 / RT) \text{ л/моль}.$$

При 36°C $K_C = 8 \text{ л/моль}$, что соответствует диссоциации комплекса на 30%, при 220°C $K_C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль}$.

Лимитирующей стадией термического разложения нитрата и хлорида гидразиния является разложение этих комплексных ионов:



Это подтверждено прямыми измерениями скорости термического разложения в смесях хлорида и нитрата гидразиния с гидразином [4], для обеих солей в такой смеси скорость распада одинаковая:

$$-dC_{\text{N}_2\text{H}_5^+} / dt = k C_{\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_5^+} = k K_C C_{\text{N}_2\text{H}_4} C_{\text{N}_2\text{H}_5^+}$$

Зависимость от температуры константы скорости $k_{\text{эф}}$ имеет вид:

$$k_{\text{эф}} = k K_C = 10^{12.5} \exp(-37000 / RT) \text{ л/моль} \cdot \text{с}.$$

Используя эту зависимость и аналогичную зависимость для k_1 , можно рассчитать величины $C_{\text{N}_2\text{H}_4}$ в расплавах чистых солей и K_P^k диссоциации этих солей на основании и кислоты:

$$\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3 \quad C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 10^{-0.3} \exp(-1000 / RT) \text{ моль/л}, \quad K_P^k = 10^{-3.0} \exp(-2000 / RT);$$

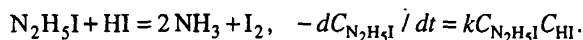
$$\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl} \quad C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 10^{0.7} \exp(-3000 / RT) \text{ моль/л}, \quad K_P^k = 10^{-1.3} \exp(-6000 / RT).$$

В этом механизме скорость распада определяется только концентрацией комплек-

сных ионов, которая, в свою очередь, зависит только от концентрации гидразина в расплаве, т.е. от степени диссоциации соли на гидразин и кислоту. При таком механизме реализуются наиболее низкие скорости разложения, а все дополнительные взаимодействия будут приводить к повышению скорости распада. Такой же механизм разложения и близкие скорости, очевидно, имеет гексафторфосфат гидразиния $N_2H_5PF_6$ [5], исследовавшийся методом ДТА. Разложение идет с заметными скоростями выше $200^\circ C$, основные продукты: NH_4PF_6 , NH_3 и N_2 , количественных кинетических данных нет. К этой же группе можно отнести сульфат $(N_2H_5)_2SO_4$, одно- и двузамещенные фосфаты $N_2H_5H_2PO_4$ и $(N_2H_5)_2HPO_4$ [6], также исследованные методом ДТА с пиком разложения при $200-250^\circ C$. В то же время пикрат гидразиния $N_2H_5C_6H_2(NO_2)_3O$ разлагается гораздо быстрее, пик разложения в аналогичных условиях имеет место при $160-180^\circ C$. В работе причины этого не обсуждаются; возможно, это связано с низкой стабильностью пикриновой кислоты.

14.2. Иодид гидразиния

Наиболее типичным примером взаимодействия, приводящего к повышению скорости разложения, является восстановление или окисление образовавшейся кислотой катиона гидразиния. Более детально исследована реакция восстановления иона гидразиния, происходящая при термическом разложении иодистого гидразиния [7, 8], стабильность которого существенно ниже, чем у нитрата или хлористого гидразиния; равные скорости распада достигаются при температурах на $100^\circ C$ ниже. Рост скорости определяется взаимодействием иодистого водорода, образовавшегося при равновесной диссоциации соли, с другой молекулой соли по уравнению



Иод быстро окисляет гидразин до азота с восстановлением исходной молекулы HI, суммарно процесс идет аналогично разложению хлористого гидразиния:



В этом случае зависимость скорости распада от кислотности системы обратная по сравнению со случаем N_2H_5Cl ; скорость растет при введении в систему избыточной кислоты и уменьшается при введении оснований. Накопление в ампуле конечного продукта распада – аммиака – приводит к быстрому падению скорости, кинетические кривые описываются уравнением

$$d\eta / dt = k_1(1 - \eta)^{1,5}, \quad k_1 = kC_{N_2H_5I} = 10^{13,55} \exp(-33000 / RT) \text{ с}^{-1}.$$

Дробный порядок определяется перераспределением аммиака между газовой и жидкой фазами. Было исследовано также термическое разложение комплексной соли состава $2N_2H_5I \cdot N_2H_4$, скорость ее разложения существенно ниже, зависимость начальной скорости от температуры имеет вид:

$$-(dC_{N_2H_5I} / dt)_{t=0} = 10^{16,35} \exp(-37000 / RT) \text{ моль/л.с.}$$

Учитывая, что в расплаве этой соли $C_{N_2H_4} = 6,1$ моль/л, $C_{N_2H_5I} = 12,25$ моль/л, а в

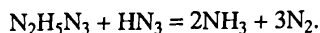
чистом расплаве N_2H_5I $C_{N_2H_4} = C_{HI}$, для N_2H_5I можно получить:

$$K_p = 10^{3.0} \exp(-8000/RT).$$

Здесь значение K_p и его зависимость температуры несколько выше, чем в хлориде и нитрате гидразиния.

14.3. Азид гидразиния

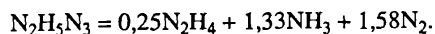
Промежуточное положение между двумя рассмотренными выше путями разложения занимает распад азида гидразиния $N_2H_5N_3$, $T_{пл} = 75^\circ C$ [9]. Кислотность азотистоводородной кислоты много ниже, чем рассматривавшихся ранее кислот, поэтому степень обратной диссоциации соли заметно выше, выше и концентрация комплексных ионов $N_2H_4 \cdot N_2H_5^+$. Азотистоводородная кислота способна восстанавливать гидразин в аммиак, но скорость этой реакции ниже, чем скорость восстановления гидразина молекулой HI . В расплаве этой соли в диапазоне $120-170^\circ C$ в начале процесса в основном реализуется восстановление исходной соли молекулой HN_3 :



Образовавшийся в этой реакции азот, конечно, не способен окислять гидразин аналогично I_2 в иодистом гидразинии, поэтому реакция останавливается на этой стадии. При накоплении аммиака быстро снижается равновесная концентрация HN_3 и повышается концентрация комплексных ионов $N_4H_9^+$, вклад их разложения в суммарную скорость растет, а вклад реакции через HN_3 уменьшается, быстро происходит смена механизма и далее реакция идет со слабым ускорением из-за накопления NH_3 . В итоге начальная скорость разложения $N_2H_5N_3$ имеет промежуточное значение между скоростями распада N_2H_5Cl и N_2H_5I , кинетика описывается уравнением автокатализа первого порядка, соответствующие константы имеют вид:

$$k_1 = 10^{8.0} \exp(-24000/RT), k_2 = 10^{4.0} \exp(-16000/RT) \text{ c}^{-1}.$$

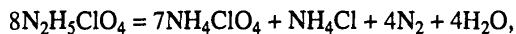
Необратимое расходование кислоты и накопление аммиака приводят к росту концентрации гидразина, поэтому после расходования всех ионов $N_2H_5^+$ в системе остается некоторое количество молекул N_2H_4 , которые в отсутствие ионов при исследуемых температурах достаточно стабильны и являются конечными продуктами разложения; суммарное уравнение имеет вид:



Теплота разложения 910 кал/г, или 68 ккал/моль. Рост теплоты разложения по сравнению с другими солями гидразиния связан с вовлечением в распад азотистоводородной кислоты, а низкие эффективные энергии активации разложения определяются высокой летучестью продуктов диссоциации, с ростом температуры падает их содержание в расплаве. При термическом разложении гидразината азид гидразиния $N_2H_5N_3 \cdot N_2H_4$ за счет резкого уменьшения равновесной концентрации HN_3 с самого начала реакция идет через распад комплексных ионов $N_4H_9^+$ и скорость реакции в $17-20$ раз ниже.

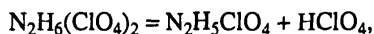
14.4. Перхлорат и диперхлорат гидразиния

Эти соли среди рассматриваемых соединений занимают особое положение. Механизм термического разложения хлорной кислоты очень сложный и недостаточно изучен, еще более осложняет этот процесс присутствие молекул N_2H_4 и его ионов, способных как к окислению до азота, так и к восстановлению до аммиака. Скорость их разложения очень сильно зависит от условий проведения эксперимента, особенно от объема системы V_0^r ; полученные в разных условиях скорости трудно сравнивать между собой. Термическое разложение $N_2H_5ClO_4$, $T_{пл} = 141^\circ C$, идет с очень слабым самоускорением [10] по уравнению



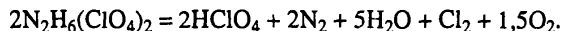
а начальная скорость при $130-160^\circ C$ близка к скорости распада N_2H_5I . Зависимость скорости от температуры сложная, эффективная энергия активации меняется от 25 до 40 ккал/моль. Трудно ожидать, что молекула $HClO_4$ способна восстанавливать гидразин в аммиак аналогично HI, да и расход этих молекул невелик; ~90% анионов ClO_4^- остаются в конце процесса. Вероятнее всего, молекулы $HClO_4$ инициируют окислительно-восстановительный распад гидразина и комплексных ионов $N_4H_9^+$ на аммиак и азот, выступая в нем в роли окислителя азотсодержащих молекул до азота, поэтому не накапливаются основания и нет большого самоускорения. Такое инициирование необходимо, собственная скорость разложения ионов $N_4H_9^+$ на несколько порядков ниже. С гораздо большими скоростями идет взаимодействие гидразина с HIO_3 , при попытке получить $N_2H_5IO_3$ быстрое разложение наблюдалось уже при $0^\circ C$ [5].

Косвенным подтверждением взаимодействия $HClO_4$ с N_2H_4 или $N_4H_9^+$ могут служить кинетические закономерности распада диперхлората гидразиния $N_2H_6(ClO_4)_2$. Равновесная диссоциация этой соли идет по уравнению



поэтому свободные молекулы N_2H_4 и ионы $N_4H_9^+$ в этой соли практически отсутствуют, а концентрация $HClO_4$ на несколько порядков выше, чем в рассматривавшихся ранее моноперхлоратах, так же велика и $C_{N_2H_5^+}$. Начальная скорость

разложения этой соли также сильно зависит от V_0^r и в сопоставимых условиях в 10–12 раз ниже, чем у $N_2H_5ClO_4$, а степень самоускорения много выше. Реакция распада идет по уравнению



Очевидно, что при разложении $N_2H_5ClO_4$ нет прямого взаимодействия ионов $N_2H_5^+$ с молекулой $HClO_4$, иначе это взаимодействие должно было бы привести к существенно более высокой скорости разложения диперхлората. Только реакции молекул N_2H_4 или их комплексов могут обеспечить более высокие скорости разложения $N_2H_5ClO_4$. Для $N_2H_6(ClO_4)_2$ вполне вероятно разложение через термический распад хлорной кислоты, более высокая скорость процесса по сравнению с ПХА вполне объясняется более высокой концентрацией молекул $HClO_4$. Ионы $N_2H_5^+$ и $N_2H_6^{2+}$

Таблица 14.4.1

Начальные скорости термического разложения солей гидразиния

Соль	$k_1 = f(T), \text{с}^{-1}$	$k_1, \text{с}^{-1}$		
		120°C	150°C	200°C
$\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$	$10^{12,2} \exp(-38000/RT)$	$10^{-8,9}$	$10^{-7,4}$	$10^{-5,3}$
$\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$	$10^{13,2} \exp(-40000/RT)$	$10^{-9,0}$	$10^{-7,4}$	$10^{-5,2}$
$\text{N}_2\text{H}_5\text{I}$	$10^{13,6} \exp(-33000/RT)$	$10^{-4,8}$	$10^{-3,5}$	$10^{-1,7}$
$\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$	$10^{8,0} \exp(-24000/RT)$	$10^{-5,3}$	$10^{-4,4}$	$10^{-3,1}$
$\text{N}_2\text{H}_5\text{ClO}_4$	—	—	$10^{-3,55}$	10^{-2}
$\text{N}_2\text{H}_6(\text{ClO}_4)_2$	—	—	$10^{-4,65}$	10^{-3}

окисляются либо хлорной кислотой, либо промежуточными продуктами ее распада; не сохраняется даже аммиак, что подтверждает ведущую роль распада хлорной кислоты. В конце процесса остается водный раствор хлорной кислоты, скорость разложения которого при исследуемой температуре очень низкая, процесс заканчивается после полного окисления соединений гидразина и аммиака. Сопоставление начальных скоростей термического разложения всех рассмотренных солей гидразиния приведено в табл. 14.4.1.

В итоге при термическом разложении солей гидразиния реализуется весь спектр возможных для ониевых солей процессов: от реакций, включающих в себя только превращения гидразина через различные межмолекулярные взаимодействия кислоты и гидразина до разложения кислоты с последующим окислением гидразина. Предварительная равновесная диссоциация соли на кислоту и основание во всех случаях является первой стадией процесса. Следует отметить, что реакции только гидразина (через комплексные ионы N_4H_5^+) или только кислоты (HClO_4) дают более низкие скорости термических превращений, чем взаимодействие кислоты и основания между собой.

14.5. Сульфат и фосфат гидроксиламмония

Для всех исследовавшихся солей гидроксиламмония установлено, что их термическое разложение идет через предварительную диссоциацию на гидроксиламин и кислоту, стабильность образующих соль ионов достаточно высока. Отличительной чертой солей гидроксиламмония от других ониевых солей является высокая скорость разложения основания, разложение гидроксилamina и его растворов обычно идет с заметной скоростью уже при комнатных температурах. Подобно гидразину, гидроксиламин может выступать в качестве окислителя и восстановителя, можно ожидать большого разнообразия реакций при разложении его солей. В то же время установлено, что скорость распада гидроксилamina в растворах очень плохо воспроизводится и зависит от многих факторов, в частности от возможности контакта с окислительной атмосферой и от содержания ионов металлов переменной валентности даже в очень малых количествах. По силе каталитического действия катионы образуют ряд [12]: $\text{Fe}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Ag}^{+1} > \text{Zn}^{+2}$. Во всех исследованиях наблюдаемая скорость распада гидроксилamina определялась

взаимодействием с другими имеющимися в системе компонентами или каталитическим влиянием ионов металлов. Не удалось достигнуть уровня скорости, соответствующего собственным термическим превращениям молекул гидроксиламина.

Рассмотрение целесообразно начать с солей, образованных стабильными кислотами, в которых возможны только превращения гидроксиламина, это, в первую очередь, сульфат $(\text{NH}_4\text{O})_2\text{SO}_4$ и фосфат $(\text{NH}_4\text{O})_3\text{PO}_4$ гидроксиламмония. Для этих солей кинетика разложения [13] исследовалась ниже их температур плавления, растворение соли в продуктах распада по ходу процесса осложняет кинетические закономерности. До момента полного растворения соли скорость растет, после этого скорость описывается кинетическим уравнением второго порядка, а зависимость констант скорости от температуры имеет вид:

$$(\text{NH}_4\text{O})_2\text{SO}_4: T_{\text{пл}} = 170\text{--}172^\circ\text{C}, \quad k = 10^{17,2} \exp(-41600/RT) \text{ c}^{-1};$$

$$(\text{NH}_4\text{O})_3\text{PO}_4: T_{\text{пл}} = 160^\circ\text{C}, \quad k = 10^{12,7} \exp(-30200/RT) \text{ c}^{-1}.$$

Скорость термического распада этих солей определяется разложением либо молекул NH_2OH , либо их комплексов с исходной солью, причем катализаторами этого процесса являются ионы Fe^{+2} и иногда Cu^{+2} , содержащиеся в виде примеси в исходной соли. Скорость разложения $(\text{NH}_4\text{O})_2\text{SO}_4$ при 125°C зависит от $C_{\text{Fe}^{+2}}$ и $C_{\text{Cu}^{+2}}$ (в мол. %) следующим образом:

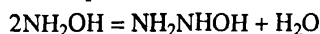
$$\left(\frac{d\eta}{dt} \right)_{t=0} = \left[1,44 \cdot 10^{-4} \left(C_{\text{Fe}^{+2}} \right)^{0,87} + 1,27 \cdot 10^{-4} \left(C_{\text{Cu}^{+2}} \right)^{0,55} \right] \text{ c}^{-1}.$$

Обычно содержание ионов Fe^{+2} существенно выше, чем Cu^{+2} , в исследовавшемся образце $C_{\text{Fe}^{+2}} = 3 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{Cu}^{+2}} = 2 \cdot 10^{-5}$ мол. %, поэтому влияние Fe^{+2} является определяющим. Для $(\text{NH}_4\text{O})_3\text{PO}_4$ при 130°C

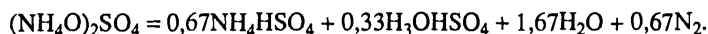
$$\left(\frac{d\eta}{dt} \right)_{t=0} = 9 \cdot 10^{-2} C_{\text{Fe}^{+2}} \text{ c}^{-1},$$

в исходной соли $C_{\text{Fe}^{+2}} = 2,8 \cdot 10^{-3}$ мол. %, влияние Cu^{+2} не анализировалось. Исследовать скорости разложения при более низком содержании примесей не удалось, повторные перекристаллизации из дистиллированной воды уже не снижают содержание этих ионов в соли.

Определяющая роль реакций гидроксиламина при разложении этих солей была подтверждена уменьшением скорости разложения при добавке в соль избыточной кислоты и ее увеличением при введении NH_3 или ионов SO_4^{-2} , которые повышают равновесную концентрацию гидроксиламина. Разложение по уравнению второго порядка свидетельствует о бимолекулярном распаде гидроксиламина, вероятнее всего, по реакции



с быстрым распадом гидроксилгидразина на конечные продукты. Состав продуктов разложения изменяется по ходу процесса, в начальной стадии для сульфата уравнение распада имеет вид:



Теплота разложения около 390 кал/г, или 64 ккал/моль. При более высоких степенях

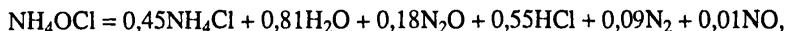
превращения растёт выход NH_4^+ и появляется N_2O с соответствующим уменьшением количеств H_2O и N_2 . Продукты разложения фосфата не исследовались, а теплота распада 590 кал/г, или 117 ккал/моль, соответствует большему содержанию гидроксилamina в соли.

14.6. Хлорид гидроксилammония

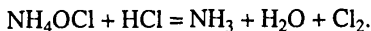
Основные кинетические закономерности термического разложения хлорида гидроксилammония близки к рассмотренным выше сульфату и фосфату, но способность HCl участвовать в окислительно-восстановительных реакциях усложняет этот процесс. Кинетика исследовалась в диапазоне 140–175°C при $T_{\text{пл}} = 152^\circ\text{C}$ [14]. В жидкой фазе реакция идет по порядку, близкому к первому; зависимость константы скорости от температуры имеет вид:

$$k = 10^{13.4} \exp(-34000/RT) \text{ с}^{-1}.$$

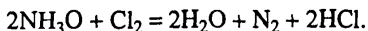
Стехиометрия реакции выражается уравнением



теплота разложения 312 кал/г, или 21,7 ккал/моль. Содержание ионов Fe^{+2} в исходной соли $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ мол. %, а их заметное каталитическое влияние начинается со значения $(5+10) \cdot 10^{-3}$ мол. %. Введение избыточного аммиака или гидразина, основные свойства которых выше, чем свойства гидроксилamina, и они практически количественно вытесняют гидроксилamin из его солей, приводит к существенному повышению скорости разложения. Так, при введении 33,5 мол. % N_2H_4 увеличивается начальная скорость в жидкой фазе в 72 раза, $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ в таких условиях практически не разлагается. В то же время введение избыточной HCl уменьшает наблюдаемую скорость распада очень слабо, а при переходе в водный раствор скорость даже несколько увеличивается при повышении C_{HCl} в этом растворе, да и смена порядка реакции со второго на первый свидетельствует о включении дополнительного канала разложения, вклад которого растёт с ростом кислотности. Очевидно, что это взаимодействие HCl с исходной солью, более высокие окислительные свойства гидроксилamina по сравнению с гидразином делают этот вклад существенным:



В работе [15] выделение хлора при разложении NH_4OCl в открытой системе подтверждено экспериментально, а в условиях замкнутой системы он окисляет гидроксилamin, регенерируя HCl :



В итоге скорость разложения NH_4OCl может быть представлена в виде:

$$w = k_1 C_{\text{NH}_2\text{OH}}^2 + k_2 C_{\text{NH}_4\text{OCl}} C_{\text{HCl}},$$

но значения k_1 и k_2 не получены.

14.7. Перхлорат гидроксиламмония и его комплекс с гидроксиламином

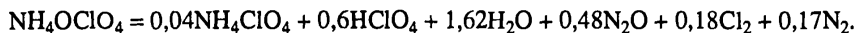
Это соединение является хорошим окислителем, практическое использование которого сильно затруднено высокой гигроскопичностью. Здесь наряду с гидроксиламином к собственным термическим превращениям способна и хлорная кислота, ее реакции в других перхлоратах рассмотрены выше. Кинетика разложения перхлората гидроксиламмония (ПГА) изучена в жидкой фазе при 113–150°C [16]. В начале процесса скорость разложения постоянна или даже немного падает, но при $\eta = 0,01 \div 0,02$ начинается ее рост, который продолжается до $\eta = 0,7 \div 0,8$, на этом участке скорость может быть описана уравнением $dn/dt = k_1 + k_2\eta$. С увеличением V_0^r начальная скорость разложения увеличивается, в диапазоне $V_0^r = (4 \div 10) \cdot 10^3$ см ее зависимость от температуры имеет вид:

$$k_1 = 10^{8,8} \exp(-27500/RT) \text{ c}^{-1}.$$

Величина k_2 не зависит от V_0^r и может быть записана в виде:

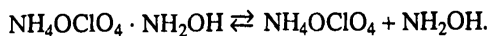
$$k_2 = 10^{16,0} \exp(-37900/RT) \text{ c}^{-1}.$$

Состав продуктов разложения соответствует уравнению



При введении NH_3 , что приводит к росту концентрации гидроксилamina, растет k_1 ; это подтверждает определяющую роль разложения NH_2OH . Влияние избыточной HClO_4 более сложное. При небольших (до 0,1%) добавках HClO_4 начальная скорость падает, но при увеличении количества HClO_4 скорость начинает расти: 3 мол.% HClO_4 увеличивают скорость разложения в 4 раза. Влияние обеих добавок сильно растет при уменьшении V_0^r . Аналогично изменяется скорость распада для чистого ПГА по ходу разложения, что связано с накоплением хлорной кислоты. Очевидно, что начальная скорость распада чистой соли определяется разложением гидроксилamina, а ее меньшее значение по сравнению со случаями сульфата и фосфата определяется более высокими кислотными свойствами HClO_4 , более низкой концентрацией NH_2OH в ПГА. Влияние ионов металлов на распад ПГА было отмечено, но подробно не исследовалось. В отличие от сульфата и фосфата хлорная кислота и продукты ее разложения окисляют гидроксилamin, причем расходуется менее 1 моля HClO_4 на 1 моль NH_2OH , поэтому содержание HClO_4 растет, а содержание NH_2OH падает по ходу процесса, так же изменяются и скорости разложения этих продуктов. Поэтому скорость распада хлорной кислоты быстро уравнивается и затем обгоняет скорость распада гидроксилamina, именно эта реакция является определяющей на большей части кинетической кривой. Кислота накапливается в течение всего процесса и является одним из основных конечных продуктов, в то время как доля NH_3 и соответственно NH_4ClO_4 в продуктах мала; это подтверждает высокую степень окисления гидроксилamina. Такой механизм хорошо объясняет и отсутствие в кинетическом уравнении членов $(1 - \eta)$, связанных с убылью исходного продукта; реакцию ведет кислота, накапливающаяся почти на всем пути реакции. В лимитирующей стадии разложения кислоты, очевидно, участвуют ионы гидроксиламмония, при взаимодействии с молекулами гидроксилamina скорость распада не могла бы расти из-за постоянства $C_{\text{NH}_2\text{OH}}C_{\text{HClO}_4}$ благодаря равновесию диссоциации соли. По окончании раз-

ложения образуется водный раствор состава $\text{HClO}_4 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}$, при $\sim 150^\circ\text{C}$ даже гидрат хлорной кислоты имеет очень низкую скорость распада; эту скорость увеличивают ионы гидроксиламмония, после их расходования реакция останавливается. Моногидроксиламминат перхлората гидроксиламмония $\text{NH}_4\text{OClO}_4 \cdot \text{NH}_2\text{OH}$ (МГПГА), $T_{\text{пл}} = 98^\circ\text{C}$, разлагается в жидкой фазе с начальными скоростями, приблизительно в 1000 раз более высокими, чем у ПГА, что соответствует большому количеству молекул NH_2OH в этом расплаве из-за равновесия



Кинетика распада описывается уравнением автокатализа первого порядка, в диапазоне $V_0^r = (15 \div 20) \cdot 10^3 \text{ см}^3$ константы скорости имеют вид:

$$k_1 = 10^{18,7} \exp(-39700/RT) \text{ с}^{-1},$$

$$k_2 = 10^{11,2} \exp(-25700/RT) \text{ с}^{-1}.$$

Стехиометрическое уравнение разложения МГПГА имеет вид:



Теплота разложения ~ 400 кал/г, или 66 ккал/моль. Очевидно, что все время реакция идет через термические превращения гидроксилamina, ионы ClO_4^- сохраняются. В отсутствие окисления хлорной кислотой образуются значительные количества NH_3 , который вытесняет гидроксилamin из соли, поддерживая его высокую концентрацию в расплаве, что, в свою очередь, подавляет диссоциацию ПГА с образованием свободной хлорной кислоты. При введении в расплав воды увеличивается скорость разложения; именно накопление воды является причиной самоускорения распада, очевидно из-за вытеснения молекулами H_2O молекул NH_2OH из комплекса.

14.8. Нитрат гидроксиламмония

Несколько особое положение занимает нитрат гидроксиламмония NH_4ONO_3 , $T_{\text{пл}} = 43 - 44^\circ\text{C}$, скорость термического разложения которого заметно выше, чем таковая у других солей. Реакция изучена в диапазоне $85 - 121^\circ\text{C}$, идет с резким самоускорением и до $\eta = 0,6$ описывается уравнением автокатализа второго порядка $d\eta/dt = k_1(1 - \eta) + k_2\eta^2(1 - \eta)$. На более высоких глубинах распада самоускорение резко увеличивается, максимальная скорость выше начальной в 200–500 раз [17]. При $V_0^r = 4 \cdot 10^4 \text{ см}^3$

$$k_1 = 10^{4,6} \exp(-16500/RT) \text{ с}^{-1},$$

значения k_2 не приведены. Скорость увеличивается при введении в исходную соль как NH_3 , так и HNO_3 , причем увеличение при введении азотной кислоты много выше. Введение нескольких мольных процентов HNO_3 приводит к бурному разложению соли уже при комнатной температуре, а введение NH_3 , увеличивая начальную скорость, увеличивает и время наступления резкого ускорения. Продукты распада количественно не исследовались, но в отличие от других солей гидроксиламмония выделяются значительные количества NO и NO_2 .

На основе экспериментальных данных предложен механизм разложения, включающий две параллельные реакции:

Таблица 14.8.1

Начальные скорости термического разложения солей гидроксиламмония

Соль	$k_1 = f(T), \text{с}^{-1}$	$k_1, \text{с}^{-1}$		
		80°C	120°C	150°C
$(\text{NH}_4\text{O})_3\text{PO}_4$	$10^{12,7} \exp(-30200/RT)$	$10^{-6,0}$	$10^{-4,1}$	$10^{-2,9}$
$(\text{NH}_4\text{O})_2\text{SO}_4$	$10^{17,2} \exp(-41600/RT)$	$10^{-8,5}$	$10^{-5,9}$	$10^{-4,3}$
NH_4OCl	$10^{13,4} \exp(-34000/RT)$	$10^{-6,6}$	$10^{-4,5}$	$10^{-4,1}$
NH_4OClO_4	$10^{8,8} \exp(-27500/RT)$	$10^{-8,2}$	$10^{-6,5}$	$10^{-5,4}$
NH_4ONO_3	$10^{4,6} \exp(-16400/RT)$	$10^{-5,5}$	$10^{-4,5}$	$10^{-3,9}$

1. Взаимодействие иона NH_4O^+ с молекулой N_2O_5 , равновесно образующейся из HNO_3 : $\text{NH}_4\text{O}^+ + \text{N}_2\text{O}_5 = \text{HNO}_3 + \text{HNO} + \text{H}_2\text{NO}_2^+$, с последующими быстрыми термическими превращениями этих продуктов.

2. Бимолекулярный распад гидроксиламмина, как и в других солях гидроксил-аммония. При избытке NH_2OH это основной путь, так как равновесная концентрация HNO_3 , и тем более N_2O_5 , резко понижена, только по мере расходования гидроксил-аммина включаются реакции через N_2O_5 , но они идут с гораздо более высокой скоростью. Низкая термическая стабильность является существенным препятствием для любого практического использования нитрата гидроксиламмония.

В табл. 14.8.1 обобщены начальные скорости разложения изучавшихся солей гидроксиламмония. Из их сравнения видно, что у нитрата начальная скорость распада близка к скорости фосфата, а при повышенных температурах она даже ниже, чем у фосфата гидроксиламмония, но у нитрата скорость растет пропорционально η^2 , а у фосфата быстро уменьшается пропорционально $(1 - \eta)^2$. Поэтому на большей части процесса скорость разложения нитрата много выше, чем скорость разложения других солей. В целом различия в величинах начальных скоростей у солей гидроксиламмония меньше, чем у солей гидразиния.

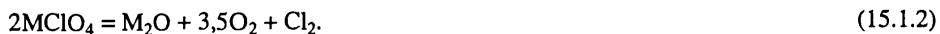
ЛИТЕРАТУРА

1. Рубцов Ю.И., Манелис Г.Б. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46, № 3. С. 627–630.
2. Рубцов Ю.И., Манелис Г.Б. // Там же. 1970. Т. 44, № 2. С. 396–400.
3. Рубцов Ю.И., Манелис Г.Б. // Журн. неорганической химии. 1971. Т. 16, № 3. С. 814–817.
4. Рубцов Ю.И., Манелис Г.Б. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43, № 11. С. 2972–2973.
5. Mohamed K.S., Padma D.K. // J. Ind. Inst. Sci. 1989. Vol. 69, N 2. P. 125–129.
6. Patil K.C., Vitthal I.P., Patel C.C. // J. Therm. Anal. 1983. Vol. 26, N 2. P. 191–198.
7. Рубцов Ю.И., Манелис Г.Б. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45, № 12. С. 3042–3044.
8. Рубцов Ю.И., Манелис Г.Б. // Там же. № 10. С. 2569–2572.
9. Рубцов Ю.И., Манелис Г.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 2. С. 296–299.
10. Коробан В.А., Смирнова Т.И., Светлов Б.С. // Химическая физика процессов горения и взрыва: Кинетика химических реакций. Черноголовка: ОИХФ, 1977. С. 67–71.
11. Рубцов Ю.И. // Горение и взрыв: Материалы III Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву. М.: Наука, 1972. С. 49–52.
12. Lunak S., Veprek-Siska I. // Coll. Czechosl. Chem. Commun. 1974. Vol. 39, N 2. P. 391–395.
13. Рафеев В.А. // Кинетика и механизм физико-химических реакций. Черноголовка: ОИХФ, 1982. Вып. 5. С. 52–53.
14. Рафеев В.А., Казаков А.И., Рубцов Ю.И. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53, № 3. С. 781. Деп. в ВИНТИ 15.08.78, № 2759-78.
15. Маришак Е.М. // Журн. неорганической химии. 1968. Т. 13, № 4. С. 1212.
16. Рафеев В.А., Рубцов Ю.И., Румянцев Е.С. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 1463–1469.
17. Рафеев В.А., Рубцов Ю.И. // Изв. РАН Сер. хим. 1993. № 11. С. 1897–1901.

В отличие от рассмотренных выше ониевых солей, для солей металлов невозможно равновесное образование кислот и оснований; здесь все пути термического разложения определяются термическими превращениями анионов. Только при разложении кристаллогидратов возможен гидролиз соли с выделением оксида или гидроксида металла и соответствующей кислоты. Это наблюдается для некоторых перхлоратов и нитратов тяжелых металлов, но в большинстве солей такой путь не реализуется, кристаллизационная вода обычно теряется при нагреве задолго до начала разложения соли. Поэтому кинетические закономерности разложения перхлоратов и нитратов металлов существенно отличаются от закономерностей разложения ониевых солей и определяются другими факторами. Для этих солей практически отсутствуют детальные количественные исследования кинетических закономерностей разложения, исследования выполнялись в основном методом ДТА без анализа кинетического закона и констант скорости. Здесь нет возможности рассматривать детали этих работ, для перхлоратов металлов имеется очень детальный обзор [1]. В обобщенном виде будут рассмотрены только общие закономерности, позволяющие анализировать особенности термического разложения и горения смесей, содержащих такие соединения.

15.1. Перхлораты металлов

Анализ литературных данных по разложению перхлоратов показывает, что имеется несколько возможных путей термических превращений аниона ClO_4^- и несколько факторов, определяющих скорость этого процесса и состав продуктов разложения. В итоге скорость распада может изменяться для разных перхлоратов в очень широких пределах. В первую очередь рассмотрим основные химические реакции при распаде перхлоратов металлов. Здесь возможны два основных пути:



Для каждого перхлората состав конечных продуктов определяется термодинамической выгодностью образования хлорида или оксида соответствующего металла, а так как исходное состояние одно, решающее значение имеют величины энтальпий образования хлорида и оксида, отнесенные к 1 г-ат. металла, так как изменение энтропии при разложении, несколько более высокое для второго пути, мало различается для разных металлов. В табл. 15.1.1 приведено сравнение этих величин в стандартном состоянии для различных металлов [2]. С одной стороны, видно, что для большинства металлов образование хлорида выгоднее, термическое разложение количественно идет по уравнению (15.1.1), в продуктах разложения перхлоратов натрия, калия, рубидия и цезия не удастся обнаружить даже следов хлора. К этой группе относятся наиболее стабильные перхлораты. С другой стороны, для Be, Al, Ga,

Таблица 15.1.1

Сравнение стандартных энтальпий образования оксидов и хлоридов металлов, отнесенных к 1 г-ат. металла

Хлорид	$-H_f^0$ ккал/моль	Оксид	$-H_f^0$ ккал/моль	Хлорид	$-H_f^0$ ккал/моль	Оксид	$-H_f^0$ ккал/моль
LiCl	97,6	Li ₂ O	71,5	CoCl ₂	74,1	Co ₃ O ₄	69,6
NaCl	98,3	Na ₂ O	49,6	NiCl ₂	72,7	NiO	57,3
KCl	104,3	K ₂ O	43,3	AlCl ₃	168,3	Al ₂ O ₃	200,2
RbCl	104,0	Rb ₂ O	40,5	GaCl ₃	125,4	Ga ₂ O ₃	130,2
CsCl	105,7	Cs ₂ O	41,3	InCl ₃	128,4	In ₂ O ₃	110,7
BeCl ₂	118,6	BeO	145,6	TlCl ₃	74,4	Tl ₂ O ₃	46,6
MgCl ₂	154,1	MgO	143,8	MnCl ₂	115	MnO	92
		MgO · MgCl ₂	156,5			MnO ₂	123,5
CaCl ₂	190,2	CaO	151,8	CrCl ₃	136,3	Cr ₂ O ₃	135,6
BaCl ₂	201,7	BaO	131,0			CrO ₂	141,1
ZnCl ₂	99,2	ZnO	83,8	TiCl ₄	195,6	TiO ₂	225,6
CdCl ₂	93,4	CdO	61,9	ZrCl ₄	234,2	ZrO ₂	263,0
CuCl	51,2	CuO	38,7	HfCl ₄	236,7	HfO ₂	267,1
AgCl	30,4	Ag ₂ O	3,6	NbCl ₅	190,6	Nb ₂ O ₅	226,8
FeCl ₃	95,5	Fe ₂ O ₃	98,3	TaCl ₅	205,1	Ta ₂ O ₅	244,7

Nb, Ta, Ti, Zn, Hf выгоднее образование оксида, разложение идет по уравнению (15.1.2), перхлораты этой группы наименее стабильны. Промежуточное положение занимают перхлораты лития и магния, где различие в пользу хлорида невелико и частично компенсируется более высоким увеличением энтропии в реакции (15.1.2), здесь наряду с хлоридом образуются заметные количества оксида. Интересная особенность наблюдается при распаде перхлората магния [3], где в начальной стадии образуется только MgCl₂, но затем MgCl₂ взаимодействует с исходным перхлоратом с образованием соединения MgO · MgCl₂, которое термодинамически более выгодно, чем хлорид или оксид в отдельности; в итоге образуется ~30% хлора. По своей термической стабильности эти перхлораты также занимают промежуточное положение. Для перхлоратов марганца и хрома, где при сохранении валентности катиона выгоднее образование хлорида, за счет дальнейшего окисления катиона при распаде становится более выгодным образование оксида.

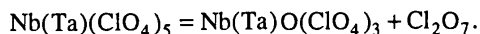
Термическое разложение перхлоратов металлов с образованием хлоридов идет в основном по двум механизмам:

1. Отрыв атома кислорода от аниона ClO₄⁻: ClO₄⁻ = ClO₃⁻ + O. Энергия связи Cl–O в этом анионе относительно велика (61–69 ккал/моль для разных солей) и необходимы достаточно высокие температуры для протекания распада с заметной скоростью. Такой путь, вероятно, является существенным и даже основным при разложении перхлоратов K, Rb, Cs, частично Na. Эти перхлораты разлагаются с существенной скоростью только при температурах выше 500°C, энергии активации достаточно близки к энергиям связи Cl–O. Образовавшиеся хлораты имеют гораздо более высокую скорость разложения, распадаясь на хлорид и кислород, а возможно, и частично диспропорционируют на хлорид и перхлорат. Во всех случаях скорость

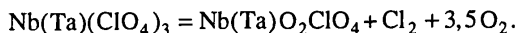
разложения перхлората определяется скоростью отрыва атома кислорода от аниона ClO_4^- .

2. Взаимодействие двух анионов ClO_4^- с выделением молекулы кислорода: $2\text{ClO}_4^- = 2\text{ClO}_3^- + \text{O}_2$. Изменение энтальпии этой реакции 14–16 ккал/моль, но взаимодействие двух одноименно заряженных частиц связано с высоким кинетическим барьером. Такое взаимодействие существенно обогачается при поляризации аниона и уменьшении его эффективного заряда, что имеет место для катионов небольшого радиуса и особенно для многозарядных катионов; поляризующая способность катиона определяется отношением заряда к радиусу катиона. К этой группе относятся перхлораты Li, Mg, Ca, Ba, Cd, Zn, Cu, Mn, энергии активации их разложения лежат в пределах 40–60 ккал/моль, а разложение обычно наблюдается в диапазоне 200–500°C. В работе [4] было обнаружено, что самые начальные ($\eta < 0,04$) стадии разложения перхлоратов щелочных металлов идут с более низкой энергией активации; для этой стадии было постулировано разложение по реакции (15.1.2).

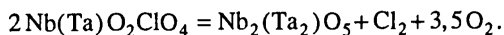
Для перхлоратов, при разложении которых более выгодно образование оксидов, взаимодействие двух анионов ClO_4^- идет другим путем: с образованием молекулы Cl_2O_7 и ее последующим термическим разложением $2\text{ClO}_4^- = \text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{O}^{2-}$. К сожалению, кинетических исследований такой реакции нет, но для перхлоратов ниобия [5] и тантала [6] выделение Cl_2O_7 установлено прямым химическим анализом, а разложение идет с существенной скоростью уже при 70–120°C практически количественно по уравнению



Следующая стадия разложения требует уже температур 120–140°C, при таких температурах Cl_2O_7 быстро распадается на хлор и кислород;



Термическое разложение последнего аниона ClO_4^- идет только при 260–290°C:



Для перхлората ниобия все стадии идут при температурах на 20–30°C ниже, чем для перхлората тантала в соответствии с меньшим радиусом катиона. Эти реакции наглядно демонстрируют увеличение стабильности перхлората при уменьшении поляризующей способности катиона и числа анионов, координированных на нем. Исходные перхлораты ниобия и тантала имеют гораздо более высокую скорость разложения, чем, например, ПХА.

Имеется еще целый ряд факторов, влияющих на скорость и кинетические закономерности разложения конкретных перхлоратов. Например, увеличение собственной поляризуемости катиона приводит к несколько более высокой скорости разложения CsClO_4 по сравнению с KClO_4 . Сильно различаются температуры плавления перхлоратов. Для некоторых солей реакция начинается в твердой фазе и сопровождается прогрессивным плавлением вещества, что дает самоускорение реакции, для других – реакция с самого начала идет в жидкой фазе и поэтому имеет более высокую начальную скорость. Самоускорение есть и в жидкой фазе из-за каталитического влияния ионов Cl^- . Эти обстоятельства затрудняют анализ причин различия в скорос-

Таблица 15.1.2

Температуры плавления и температуры разложения перхлоратов металлов

Соль	LiClO ₄	NaClO ₄	KClO ₄	CsClO ₄	Mg(ClO ₄) ₂	Ba(ClO ₄) ₂	Pb(ClO ₄) ₂
$T_p, ^\circ\text{C}$	410	508	547	526	393	440	560
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	248	468	580	577	600	470	280

Соль	AgClO ₄	Cd(ClO ₄) ₂	Zn(ClO ₄) ₂	Al(ClO ₄) ₃	Nb(ClO ₄) ₅	Ta(ClO ₄) ₅
$T_p, ^\circ\text{C}$	420	393	298	240	70	90
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	476	—	—	—	—	—

тях распада различных перхлоратов. В табл. 15.1.2 на основе данных [1] приведены температуры разложения T_p , соответствующие температурам, при которых k в уравнении $1-(1-\eta)^{1/3} = kt$ достигает значения $5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

15.2. Нитраты металлов

Термическое разложение нитратов металлов часто используется в промышленности и препаративной химии для получения чистых оксидов, у большинства нитратов стабильность довольно высокая. Факторы, определяющие скорость термического разложения конкретного нитрата металла, практически аналогичны уже рассмотренным выше для соответствующих перхлоратов, это, в первую очередь, поляризующая сила катиона, тип связи катиона с нитратной группой и фазовое состояние нитрата [7, 8]. Практически все исследования распада нитратов металлов выполнялись методами ДТА и ДГА и анализ скоростей проводился на уровне "температур разложения". Распад большинства нитратов идет с образованием соответствующих оксидов, для нитратов щелочных металлов в качестве промежуточных соединений могут быть выделены нитриты, нитраты благородных металлов разлагаются с выделением свободного металла, образование нитридов металлов термодинамически невыгодно. Некоторые осложнения связаны только с возможным изменением при распаде валентного состояния металла за счет его дальнейшего окисления продуктами разложения.

Наиболее высокую стабильность имеют нитраты щелочных металлов, эти соли чисто ионные и разлагаются в жидкой фазе. Скорость их разложения уменьшается при переходе от Li к Cs в соответствии с уменьшением поляризующей способности катиона, абсолютные значения скоростей сравнимы со скоростями распада соответствующих перхлоратов. Для нитратов щелочноземельных металлов закономерности сохраняются и температуры разложения для нитратов Ca, Sr, Ba даже несколько выше, чем у щелочных металлов. Это в основном определяется более высокой температурой плавления соли, разложение начинается сразу после плавления нитрата. В то же время нитраты магния и особенно бериллия имеют более высокую скорость распада, наряду с более высокой поляризующей способностью катиона имеет место переход от ионной к ковалентной связи, нитрат бериллия имеет ковалентную струк-

Таблица 15.2.1

Температуры плавления и температуры разложения нитратов металлов

Соль	LiNO ₃	NaNO ₃	KNO ₃	RbNO ₃	CsNO ₃
$T_p, ^\circ\text{C}$	474	529	533	549	584
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	253	306,5	334	312	409

Соль	Be(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂	Ba(NO ₃) ₂
$T_p, ^\circ\text{C}$	125	450	575	635	675
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	–	426	402	615	594

Таблица 15.2.2

Равновесные давления продуктов распада Pb(NO₃)₂

$T, ^\circ\text{C}$	223	230	250	274	297	357	448
$P, \text{мм Hg}$	6,2	6,9	11,8	32,6	78,4	514	1180

туру. В табл. 15.2.1 приведены температуры разложения и температуры плавления нитратов щелочных и щелочноземельных металлов [5].

Для нитратов трехвалентных катионов, как и для перхлоратов, характерны более высокие скорости разложения и стадийный распад, в первой стадии образуется оксинитрат, для распада которого до оксида требуются температуры на 100–150°C выше:



Стадийность разложения однозначно определяется уменьшением поляризующего действия катиона при образовании оксинитрата.

При анализе разложения нитратов следует иметь в виду, что у многих нитратов их энтальпия образования существенно ниже, чем у образующегося оксида, для возможности распада эта разница должна быть скомпенсирована членом $T\Delta S$. При заданных условиях процесса эта компенсация достигается только при определенном значении T , ниже этой температуры разложения нет. Поскольку значения энтропии газов сильно зависят от давления, будет зависеть от давления и это значение температуры, при низких давлениях продуктов распада разложение будет идти при гораздо более низких температурах. Для нитрата свинца равновесные давления определены экспериментально [7] и приведены в табл. 15.2.2. Это дополнительно осложняет сравнение скоростей распада различных нитратов, особенно если оно проводится на основе "температур разложения". Так, для нитратов натрия и калия оценочные расчеты показывают, что наблюдаемые температуры разложения близки к температурам, при которых равновесное давление продуктов распада достигает 1 атм, возможно, распад таких нитратов имеет равновесный характер.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Solymosi F.* Structure and stability of salts of halogen oxyacides in the solid phase. L.: Wiley, 1977. 467 p.
2. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1963–1981. Т. 1–10.
3. Лемешева Д.Г., Кривцов Н.В. // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30, № 9. С. 2216–2221.
4. *Cordes H.F., Smith S.R.* // J. Phys. Chem. 1968. Vol. 72, N 6. P. 2189–2193.
5. Бабаева В.П., Росоловский В.Я. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29, № 11. С. 2731–2735.
6. Бабаева В.П., Росоловский В.Я. // Там же. 1986. Т. 31, № 7. С. 1710–1715.
7. *Addison C.C., Logan N.* // Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. 1964. Vol. 6. P. 115–124.
8. Алексеев Л.А. // Тр. Томск. ун-та. 1964. Т. 126. С. 20–26.

ОСНОВНЫЕ АСПЕКТЫ МЕХАНИЗМА ГОРЕНИЯ

Вещества, используемые для изготовления топливных систем, в том числе ТРТ, порохов, характеризуются не только чрезвычайно большим разнообразием химического строения и реакционной способности, как это вытекает из предыдущих глав книги, но и различием физических свойств, что в совокупности предопределяет и разнообразие механизмов горения. Каждый компонент сложной топливной системы – окислитель, горючая связка, металл, каталитическая или ингибирующая добавка и другие – претерпевает в процессе горения фазовые и химические превращения и сложное взаимодействие с другими компонентами, которые начинаются в твердой или жидкой фазе поверхностного слоя, продолжаются и заканчиваются в газовой зоне горения.

Полное описание горения, учитывающее взаимодействие всех химических и физических процессов, наталкивается на очень большие трудности уже на стадии формирования исходной системы уравнений, включающих сложную кинетику, тепло- и массоперенос. Эти трудности еще более возрастают при решении и анализе математической задачи.

Однако существует ряд фундаментальных особенностей горения, которые делают весьма плодотворным путь упрощенных элементарных моделей горения. При таком подходе в каждом конкретном случае выделяется фактор, играющий главную роль в процессе горения, а некоторые второстепенные явления исключаются из рассмотрения, благодаря чему удается сделать прозрачной физическую картину горения и сравнительно простым ее математическое описание.

Важнейшей особенностью горения газов и конденсированных веществ является сильная экспоненциальная зависимость скорости химической реакции от температуры. Это приводит к тому, что реакции локализуются в узкой зоне. Однако в связи с тем, что константы скоростей реакций могут различаться на много порядков, скорость реакции в сложной цепи последовательных и параллельных реакций, развивающихся в различных агрегатных состояниях вещества, определяется одной какой-то стадией химического превращения.

Например, при распаде нитросоединений такой стадией, определяющей скорость, является начальная медленная стадия отрыва нитрогруппы, идущая с высокой энергией активации, а последующие реакции радикалов протекают относительно быстро и на суммарную скорость практически не влияют (см. главу 3). В таком случае оправданным является введение понятия лидирующей стадии горения, ответственной за формирование скорости и зависимости ее от внешних условий горения (давление, начальная температура) и внутренних физико-химических параметров системы. Поэтому в ряде случаев сложный процесс химического превращения при горении можно описать, с определенной степенью приближения, одностадийной кинетикой. При изменении условий горения, однако, возможна смена лидирующей стадии, причем такая смена может происходить в сравнительно узком диапазоне изменения параметров и иметь характер критического явления. Например, в сравнительно простом случае существования двух стадий, и соответственно двух зон химического

превращения, разделенных в пространстве, возникают различные режимы горения: режим "управления", при котором лидирующей стадией является реакция, протекающая при температурах, близких к максимальной, а тепловой поток из этой зоны определяет скорость реакции в первой стадии; режим "самовоспламенения" или "отрыва", при котором лидирующей стадией является реакция при относительно низких температурах, а тепловой поток из последующей зоны пренебрежимо мал. И, наконец, так называемый смешанный режим горения, при котором, в силу близости скоростей реакций в обеих стадиях и симбатности их изменения, обе зоны совместно влияют на скорость горения в достаточно широком диапазоне изменения условий горения.

Таким образом, важнейшей проблемой в исследовании механизма горения являются выделение лидирующей стадии горения (ее локализация, температурная область протекания, зависимость от исходных параметров) и степень влияния остальных процессов. На основе этого могут решаться задачи эффективного изменения характеристик горения, имеющих практическое значение (например, баллистические коэффициенты), путем воздействия на лидирующую стадию с помощью, например, катализаторов или ингибиторов горения, изменения химической природы, концентрации, дисперсности и других физико-химических констант компонентов.

При горении конденсированных веществ, сопровождающемся образованием газов, возникает проблема математического описания условий образования поверхности горения и соответственно нахождения ее температуры, являющейся важнейшей характеристикой в ряде моделей.

При переходе от конденсированной фазы к газовой очень резко изменяются плотность, теплофизические константы, скорость движения вещества, скорость химической реакции и другие характеристики, хотя в некоторых экзотических случаях наблюдается плавное изменение характеристик (например, режим горения со вспениванием). В большинстве случаев все же формируется четко выраженная поверхность и для ее описания требуется рассмотрение таких процессов, как испарение, сублимация, диспергирование.

Естественно, что изложенный подход к моделированию горения ограничен. Предлагаемые модели позволяют определить стационарную скорость горения, ее зависимость от внутренних и внешних параметров, дать основу для решения ряда проблем нестационарного горения, предложить способы управления скоростью и закономерностями горения.

Выбор и обоснование той или иной модели базируются на исследовании кинетики и механизма химических реакций, анализе комплекса физических характеристик соединений, а подтверждение справедливости моделей и их предсказательной способности – на сопоставлении эксперимента и расчета, в котором используются, по возможности, независимо найденные кинетические и термодинамические характеристики.

Элементарные модели, даже в варианте их простого, механического, сочетания, могут способствовать, хотя бы качественным образом, прояснению некоторых явлений при горении сложных систем, а также служить базой для создания более полных моделей, примеры которых нами представлены. Это, например, модель горения, учитывающая горение в конденсированной и газовой фазах, модели горения смесевых и слоевых систем.

Необходимо отметить, что все изложенные представления, как и вообще классическая теория горения, основаны на предположении о полном равновесии по поступательным, колебательным и вращательным степеням свободы. Вместе с тем

высокие скорости химических превращений, малые времена процессов, высокие градиенты температур и концентраций делают принципиально возможным отклонение от такого равновесия. Приведенный ниже анализ кинетической неравновесности при горении некоторых высокоэнергетических соединений (гидразин, этилнитрат) показывает, что учет неравновесных явлений необходим при объяснении ряда закономерностей. Исследования в этом направлении только начинаются и данный случай следует рассматривать лишь как пример нового подхода к решению современных проблем горения.

ГОРЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ: РЕАКЦИИ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ

17.1. Модель с диспергированием твердого вещества

Процесс распространения химической реакции в виде волны горения может развиваться полностью и исключительно в конденсированном состоянии и описываться законами, аналогичными газозфазному горению. В частности, формулы для скорости горения, полученные методом Зельдовича—Франк-Каменецкого, совпадают в обоих случаях для реакции нулевого порядка, не требующей рассмотрения диффузионного уравнения [1]. Примером распространения волны реакции вещества в чисто конденсированном состоянии могут служить фронтальная полимеризация, горение термитных составов при низких давлениях и некоторые другие, относительно немногочисленные процессы.

Однако в большинстве своем горение конденсированных веществ и их смесей протекает с полным или частичным переходом конденсированной фазы на определенной стадии превращения в газовое состояние. Если исходное вещество является нелетучим и оно способно к экзотермическому твердофазному разложению, то образующиеся при реакции газообразные продукты механически разрушают твердую фазу, дробят ее и выбрасывают мелкие частицы вещества, формируя так называемую дымогазовую зону. Это явление получило название "диспергирование при горении". Впервые оно было обнаружено и исследовано при горении инициирующих веществ и порохов и наиболее ярко проявляется при субатмосферных давлениях [2]. При низких давлениях (2—10 мм. рт. ст.) наблюдается "беспламенное" горение: таблетка прессованного вещества "тает" без видимого свечения, образуя при этом большое количество дыма (70—80%), представляющего собой диспергированное исходное вещество. С увеличением давления появляется пламя, интенсивность которого возрастает, а расстояние от поверхности ("темная зона") уменьшается при этом. Классические примеры этих явлений, изученные А.Ф. Беляевым и П.Ф. Похилом [2], — горение гремучей ртути и пироксилинового пороха.

Процесс горения в твердой фазе описывается обычными в теории горения уравнениями тепло- и массопереноса, в которых отсутствует диффузионный член. Формула для скорости горения, учитывающая неполноту превращения в конденсированном веществе, имеет следующий вид [3]:

$$U^2 = \frac{\lambda R T_n^2}{\rho Q E} \frac{K_0 \exp(-E / R T_n)}{J_0},$$

где T_n — температура поверхности горения, λ — коэффициент теплопроводности, ρ — плотность, Q — тепловой эффект, K_0 , E — кинетические параметры реакции, R — универсальная газовая постоянная.

$$T_n = T_0 + \frac{Q}{c} \eta_p, \quad J_0 = \int_0^{\eta_p} \frac{\eta_p - \eta}{f(\eta)} d\eta,$$

Таблица 17.1.1

Характеристики горения гремучей ртути

Эксперимент			Расчет	
$T_{\text{п}}, ^\circ\text{K}$	$\eta_{\text{д}}$	$U, \text{см/с}$	$\eta_{\text{д}}$	$U, \text{см/с}$
630—770	~0,7	0,4	0,76—0,66	0,1—0,58

где s — теплоемкость, $\eta_{\text{р}}$ — глубина разложения на поверхности горения, $f(\eta)$ — член, учитывающий вид кинетики.

Для реакции нулевого порядка:

$$f(\eta) = 1, \quad J_0 = 1 / 2\eta_{\text{р}}^2;$$

для реакции первого порядка:

$$f(\eta) = 1 - \eta, \quad J_0 = \eta_{\text{р}} + (1 - \eta_{\text{р}}) \ln(1 - \eta_{\text{р}}).$$

Глубина диспергирования связана с глубиной разложения на поверхности горения простым соотношением

$$\eta_{\text{д}} = 1 - \eta_{\text{р}}.$$

В качестве примера в табл. 17.1.1 приведены данные расчета беспламенного горения гремучей ртути с использованием кинетических параметров разложения вещества в твердой фазе в сравнении с экспериментом.

Экспериментальные наблюдения показали, что количество дыма при горении существенно уменьшается с увеличением давления. Например, при горении пироксилинового пороха оно снижается с 70% при беспламенном горении до 30% при 100 мм. рт. ст. и 0,6% при 100 атм. Это определенно указывает на функциональную связь, существующую между диспергированием и зависимостью скорости горения от давления. В простейшем виде эту связь можно установить, исходя из следующих соображений [4]. Сила, действующая на твердое вещество со стороны газового потока, пропорциональна градиенту давления в порах разлагающегося вещества, который, в свою очередь, связан со скоростью фильтрации по закону Дарси:

$$U_{\text{ф}} \sim dP / dx,$$

где $U_{\text{ф}}$ — скорость фильтрации, P — давление.

Имея в виду уравнение неразрывности потока

$$U_{\text{ф}} \rho_{\text{г}} = U \eta_{\text{р}} \rho_{\text{к}},$$

где $\rho_{\text{г}}$ — плотность газа, $\rho_{\text{к}}$ — плотность конденсированного вещества, и приравнявая друг к другу разрушающую силу и прочность вещества в момент образования поверхности горения, получим

$$U = A(\eta_{\text{р}}) P,$$

где в коэффициенте $A(\eta_{\text{р}})$ суммарно заключены зависимости таких характеристик, как проницаемость, прочность и другие, от объема пор, пропорционального глубине разложения $\eta_{\text{р}}$. Считая эту суммарную зависимость относительно слабой и принимая во внимание логарифмический характер связей между $\eta_{\text{р}}$ и P , получим приблизительно линейную зависимость U от P , что в ряде случаев соответствует эксперименту по горению некоторых инициирующих веществ (например, пикрат калия, гремучая ртуть, динитрофенолят свинца) при низких давлениях [2].

17.2. Модель со вспениванием реагирующего вещества

Для плавящихся в процессе горения веществ характерно вспенивание жидкого слоя, являющегося результатом протекания реакции разложения и образования газообразных продуктов. Впервые это было отмечено при горении двухосновных порохов, содержащих нитроглицерин. Эффект вспенивания выражается в постепенном увеличении объема и соответствующем уменьшении плотности из-за увеличения числа и объема пузырьков, содержащих газообразные продукты распада, при этом происходит уменьшение тепловыделения в единице объема.

В чистом виде модель вспенивания справедлива для нелетучего вещества, фронт горения которого представляет вспененное состояние, начиная от температуры размягчения вплоть до самых высоких температур. Теория этого процесса, разработанная Максимовым и Мержановым [5], дает следующую формулу для скорости горения:

$$U^2 = \frac{2\lambda M T_m P k_0 \exp(-E / RT_m)}{\rho^2 Q E Z},$$

где T_m — максимальная температура горения, M — молекулярная масса газообразных продуктов, Z — их весовая доля.

Отсюда следует, что коэффициент зависимости скорости горения от давления (ν) должен быть близок к 0,5.

Было показано, что существует ряд веществ, горение которых количественно описывается теорией объемного диспергирования — вспенивания. Среди них поливинилнитрат и борангидразин. Горение последнего было изучено авторами работы [6]. Вспенивание при горении борангидразина, по-видимому, обусловлено тем, что реакция распада с образованием нитрида бора протекает в жидкой фазе, и суспензия твердого BN в жидком веществе обладает большой эффективной вязкостью. Продукт горения представляет собой белое пористое тонкодисперсное вещество с плотностью $\sim 0,01 \text{ г/см}^3$. Реакция протекает с выходом, близким к 100%, и следует уравнению



Нитрид бора образуется в количестве $\sim 50\%$ от исходной массы. Это соединение может рассматриваться как пример эффективного внутримолекулярного окисления бора, а вследствие низкой молекулярной массы газообразных продуктов и достаточно высокой температуры горения ($\sim 1500^\circ\text{K}$) представляет интерес как компонент для некоторых топливных композиций.

Определенными ценными свойствами обладает и продукт горения — нитрид бора.

В диапазоне 20—100 атм зависимость скорости горения от давления описывается уравнением

$$U(\text{см/с}) = 0,62 P^{0,58}(\text{атм}).$$

Расчет скорости горения борангидразина проводился по приведенной выше формуле с использованием кинетических данных по жидкофазному разложению вещества. Получена следующая зависимость, хорошо коррелирующая с экспериментом:

$$U(\text{см/с}) = 0,88 P^{0,5}(\text{атм}).$$

17.3. Модель с испарением или сублимацией

Большинство индивидуальных высокоэнергетических соединений, в том числе ВВ и компонентов ракетных топлив, способно к испарению или сублимации при температурах, которые реализуются при горении. К ним относятся нитросоединения, нитроэфиры, нитрамины, ониевые соли азотной и хлорной кислот. Температура перехода в газовое состояние и реакционная способность вещества — критерии, определяющие возможность преимущественного разложения вещества при горении в конденсированной или газовой фазе. Если предположить, что температура перехода, совпадающая с температурой поверхности горения, близка к температуре кипения вещества при данном давлении, что справедливо при условии пренебрежения реакцией газообразования в жидкой фазе, как это было принято Зельдовичем в работе [7], то коэффициент давления для труднолетучего вещества, горящего в конденсированной фазе, определяется соотношением между энергиями активации разложения и испарения:

$$U^2 \sim A \exp(-E / RT_n), \quad P \sim B \exp(-L / RT_n),$$

$$\nu = \frac{P \partial U}{U \partial P} = P \frac{E}{2RT_n^2} \frac{\partial T_n}{\partial P} = \frac{E}{2L}.$$

Нами была пробно исследована модель с лидирующей стадией горения в конденсированной фазе, в которой реакция догорания в газовой фазе предполагалась происходящей в режиме "самовоспламенения" [4,8]. Температура поверхности горения определяется тепловыделением за счет реакции разложения и поглощением тепла за счет испарения (сублимации).

$$T_n = T_0 + (Q_p / c) \eta_p - (Q_c / c) \eta_c. \quad (17.3.1)$$

Если конденсированное вещество в результате реакции и испарения дает только газы, то условие образования поверхности горения будет

$$\eta_p + \eta_c = 1. \quad (17.3.2)$$

Сумма парциальных давлений продуктов разложения и испарения должна равняться внешнему давлению, если при этом пренебречь динамическим повышением давления вблизи поверхности горения:

$$P = P_p + P_c = [1 + f(1 - \eta_c) / \eta_c] B \exp(-L / RT_n). \quad (17.3.3)$$

Выражение для скорости получено обычным методом, использующим разложение экспоненты, для реакции нулевого порядка:

$$U^2 = \frac{2\lambda RT_n^2 k_0 \exp(-E / RT_n)}{\rho E (1 - \eta_c) [Q_p - (Q_p + Q_c) \eta_c]}. \quad (17.3.4)$$

Здесь T_n и η_c определяются из выражений (17.3.1) – (17.3.3). Обозначения: Q_p — тепловой эффект разложения; Q_c — теплота испарения (сублимации); η_p — доля разложения; η_c — доля сублимации; f — отношение числа молей при разложении и испарении вещества; B, L — параметры, характеризующие испарение.

В более простом случае, когда $Q_c \ll Q_p$, что эквивалентно допущению компенсации затрат тепла на испарение теплоприходом из газовой фазы, получаем следующие вы-

ражения для скорости горения, коэффициента давления и температурного коэффициента.

$$U^2 = \frac{2\lambda QRT_n^2 k_0 \exp(-E/RT_n)}{c^2 \rho E (T_n - T_0)^2}, \quad (17.3.5)$$

$$\nu = \frac{\partial \ln U}{\partial T_n} \frac{\partial T_n}{\partial \ln P} = \frac{\frac{E}{2RT_n^2} (T_m - T_n) \left(1 - \frac{f-1}{f} \eta_c\right)}{1 + \frac{L}{RT_n^2} (T_m - T_n) \left(1 - \frac{f-1}{f} \eta_c\right)},$$

$$\beta = \frac{\partial \ln U}{\partial T_n} \frac{\partial T_n}{\partial T_0} = \frac{\frac{E}{2RT_n^2} + \frac{L}{RT_n^2} \frac{T_m - T_n}{T_n - T_0} \left(1 - \frac{f-1}{f} \eta_c\right)}{1 + \frac{L}{RT_n^2} (T_m - T_n) \left(1 - \frac{f-1}{f} \eta_c\right)},$$

где $T_m = T_0 + \frac{Q_p}{c}$.

В предельных случаях

при $P \rightarrow 0$: $\eta_c \rightarrow 1$, $\nu \rightarrow E/2L$;

при $P \rightarrow \infty$: $\eta_c \rightarrow 0$, $\nu \rightarrow 0$, $\beta \rightarrow E/2RT_m^2$.

Были рассчитаны характеристики горения, в которых отражено влияние теплового эффекта в конденсированной фазе, определяемого не только экзотермическим разложением вещества, но и теплоприходом из газовой зоны или предварительным нагревом вещества ($\Delta Q > 0$), теплотратами на испарение, диспергирование и теплоотводом с боковой поверхности ($\Delta Q < 0$).

При увеличении давления глубина испарения уменьшается, температура поверхности и скорость горения растут, а коэффициент давления падает. Если $\Delta Q > 0$, то глубина испарения за счет этого возрастает, при $\Delta Q < 0$ она уменьшается, при этом T_n , U и ν изменяются не сильно. Таким образом, испарение действует по механизму обратной связи, оказывая регулирующее и стабилизирующее действия на характеристики.

Нетривиальный вид (рис. 17.3.1.) имеет зависимость температурного коэффициента от давления [9]. В области низких давлений он падает, а при высоких — начинает расти, в результате чего реализуется минимум. Это следует из преобразования формулы для β , если положить, что в области не очень высоких давлений

$$(L/RT_m^2)(T_m - T_n) \gg 1 \text{ и } f = 1.$$

Тогда

$$\beta = \frac{E}{2L} \cdot \frac{1}{T_m - T_n} + \frac{1}{T_n - T_0}.$$

При низких давлениях изменение β определяется в основном вторым членом

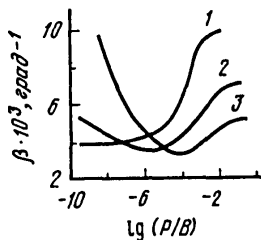


Рис. 17.3.1. Зависимость температурного коэффициента скорости горения (β) от давления при различных значениях дополнительного теплового эффекта в конденсированной фазе $\Delta q = \Delta Q/Q$

Δq равно: 1 – (–0,2); 2 – 0; 3 – 0,2

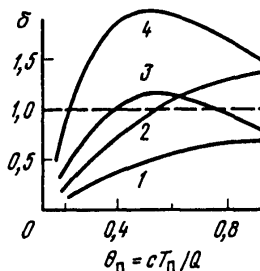


Рис. 17.3.2. Зависимость критерия устойчивости (δ) от температуры поверхности горения, функционально связанной с давлением, при различных относительных значениях энергий активации испарения $\kappa = L/RT_m$ и разложения $\epsilon = E/RT_m$

1 – $\kappa = 4$, $\epsilon = 6$; 2 – $\kappa = 4$, $\epsilon = 8$; 3 – $\kappa = 1$, $\epsilon = 6$; 4 – $\kappa = 1$, $\epsilon = 8$

(уменьшение β), при высоких – первым (увеличение β). В обоих случаях изменение β связано с изменением η_c и соответственно T_n . Эта особенность отражается также на различном характере зависимости β от T_0 : при низких давлениях β растет, при высоких — падает.

Величина температурного коэффициента существенным образом определяет тепловую устойчивость горения. Согласно данным [10], горение устойчиво, если выполняется следующее соотношение в случае $T_n = \text{const}$:

$$k = \beta(T_n - T_0) < 1.$$

В случае $T_n = \text{var}$ для $k > 1$ устойчивость обеспечивается условием

$$\delta = \frac{(k-1)^2}{r(k+1)} < 1, \text{ где } r = \frac{\partial T_n}{\partial T_0} \text{ при } P = \text{const}.$$

В модели с испарением это выражение принимает следующий вид (для частного случая $Q_c = 0$ и $f = 1$) [11]:

$$\delta = \frac{\left[\left(E / 2RT_n^2 \right) (T_n - T_0) - 1 \right]^2}{1 + \left(E / 2RT_n^2 \right) (T_n - T_0) + \left(2L / RT_n^2 \right) (T_n - T_0)}.$$

Из него следует, что степень устойчивости горения тем выше, чем меньше E и чем больше L , Q и T_0 . Поскольку $\nu \approx E/2L$, то можно заключить, что тепловая неустойчивость более характерна для веществ с сильной зависимостью скорости горения от давления. Уравнение

$$\delta(T_n) = 1,$$

определяющее границы устойчивости, является кубическим относительно T_n и, следовательно, имеет три корня, которые при определенных значениях параметров могут быть действительными и попадать в область допустимых значений T_n . На рис.

17.3.2 показана зависимость δ от T_n , однозначно связанной с P . Кривая 1 выражает случай устойчивого горения при всех давлениях (δ всюду меньше 1). Кривые 3 и 4, пересекающие прямую $\delta = 1$ дважды, характеризуют горение, устойчивое при низких и высоких давлениях и неустойчивое в промежуточной области. Кривая 2 — случай устойчивого горения при низких давлениях и неустойчивого при высоких.

Из изложенного вытекает, что важнейшим моментом в механизме горения в конденсированной зоне является вопрос о величине температуры поверхности горения и разумном ограничении глубины реагирования в этой зоне. В представленной модели эти величины естественным образом определяются совместным влиянием процессов разложения и испарения, которые при изменении внутренних параметров (кинетические и термодинамические константы) или внешних параметров (давление, начальная температура) действуют смягчающим, стабилизирующим образом.

Здесь уместно сделать замечание о выборе значений T_n и тепловых эффектов в конденсированной фазе, исходя из произвольных, "разумных" предположений или с целью согласования расчета с экспериментом, что встречается в некоторых работах [12, 13]. В результате этого скорость горения, экспоненциальным образом зависящая от T_n , становится также сильнозависящей функцией от неопределенного параметра и модель горения приобретает незамкнутый и полуэмпирический характер.

Что касается влияния газофазной реакции на характеристики горения, в рассмотренной модели оно учитывалось заданием определенных значений теплоприхода из газовой фазы. Более корректный подход требует совместного рассмотрения процессов в обеих фазах, что будет сделано в последующем разделе.

Рассмотрим в свете изложенного результаты экспериментального исследования и анализа горения некоторых высокоэнергетических соединений, среди которых в первую очередь следует назвать перхлорат аммония NH_4ClO_4 (ПХА), являющийся представителем класса ониевых солей неорганических кислот. Горение его отличается определенным своеобразием. В работе [14] приведена обобщенная зависимость скорости горения от давления по данным многих авторов. Нижний предел дефлаграции составляет 20 атм. В области давлений до ~140 атм результаты измерения скорости разными исследователями в основном совпадают, тогда как выше этого давления скорость горения ПХА становится очень чувствительной к степени чистоты вещества, размеру частиц, плотности, роду оболочки и другим факторам. В результате наблюдается сильный разброс зависимости скорости горения от давления: от слабой изменяемости (плато) до сильного падения с последующим резким возрастанием.

Ряд экспериментальных фактов указывает на важную роль термического разложения ПХА при горении: наличие пузырьков в поверхностном слое потушенных образцов, обусловленное газообразованием; тепловыделение в конденсированной зоне, измеренное с помощью термопар; особенности влияния на скорость горения ионизирующего излучения, солей щелочных металлов, соединений металлов переменной валентности. Измеренные температурные градиенты на поверхности горения показали, что приток тепла из газовой зоны не может обеспечить нагрев конденсированной фазы до наблюдаемых температур [15] и компенсировать высокий эндотермический эффект сублимации вещества (~500 кал/г). Проанализируем закономерности горения ПХА в рамках концепции об определяющей роли термического разложения и сублимации, учитывая вклад газофазной реакции путем задания определенной величины теплоприхода в тепловом балансе на поверхности горения.

Таблица 17.3.1

Характеристики горения ПХА при 1 атм

Характеристика	U , см/с	T_p , °K	η_c	$c(T_p - T_0)$, кал/г	$-\eta_c Q_c$, кал/г	ΔQ_r , кал/г
Расчет	0,02	750	0,33	140	-160	100
Эксперимент	0,02—0,03	770	—	—	—	102—107

Таблица 17.3.2

Характеристики горения перхлората аммония при различных давлениях

Характеристика	Давление, атм	Расчет	Эксперимент	Характеристика	Давление, атм	Расчет	Эксперимент
U , см/с	40 100	0,12 0,19	05 1,0	ν	20—60 70—140	0,47 0,44	0,77 ~0,5
T_p , °K	1 18 35	775 890 920	773 893 923	β , град ⁻¹ δ	50—100 100—300	$2,8 \cdot 10^{-3}$ 1,5	$2 \cdot 10^{-3}$ Горение неустойчиво
η_c	20 100	0,4 0,32					

Как было показано в главе 13, начальная (быстрая) стадия разложения ПХА протекает по единому механизму в исследованной широкой области 200—450°С с энергией активации ~30 ккал/моль. Эти кинетические параметры используем в расчетах.

Согласно эксперименту, ПХА способен к самостоятельному горению ($P = 1$ атм) при сообщении ему дополнительного тепла ~100 кал/г в виде радиационной энергии, предварительного подогрева или небольшой добавки горючего. Расчет показал [8], что при этом условии наблюдается хорошее соответствие характеристик горения ПХА экспериментальным данным (табл. 17.3.1).

В табл. 17.3.2. приведены характеристики горения ПХА при более высоких давлениях, рассчитанные при условии компенсации затрат тепла на сублимацию поступлением тепла из газовой зоны [16].

Из этих результатов можно сделать следующие выводы:

1. Расчетная скорость отличается от экспериментальной примерно в 5 раз, что можно считать вполне приемлемым, имея в виду определенную погрешность при использовании кинетических данных, полученных в иных условиях по сравнению с высокотемпературным фронтом горения. Тем не менее этому факту можно найти объяснение в возможности образования жидкой фазы в поверхностном слое при горении ПХА, что отмечалось в экспериментах рядом исследователей. Возникновение жидкой фазы обусловлено или плавлением ПХА в этих условиях, или образованием эвтектики ПХА—вода с низкой температурой плавления. Возможность образования эвтектики была обоснована расчетом диаграммы состояния этой композиции при высоких давлениях. Известно, что скорость разложения вещества после плавления возрастает, как правило, более чем в 10 раз. При этом проявляются

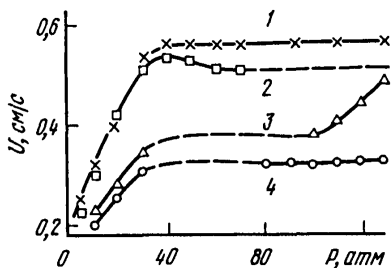


Рис. 17.3.3. Зависимость скорости горения перхлората гидразиния от давления

[HClO₄], %: 1 – 0,6; 2 – 0,4; 3 – 0; 4 – 0,19

сильный катализ разложения ПХА растворенной хлорной кислотой и другими кислыми продуктами и его влияние на скорость реакции и соответственно на скорость горения в связи с изменением растворимости этих продуктов в жидкой фазе при изменении давления [8]. Для приведения результатов расчета в соответствие с экспериментом требуется увеличить скорость разложения примерно в 25 раз, так как $U \sim \sqrt{W}$.

2. Температуры поверхности горения ПХА в теории и эксперименте близки друг к другу, что указывает на характер сублимации в этих условиях, близкий к равновесному.

3. Коэффициент давления (ν) и температурный коэффициент (β) при давлении ~100 атм соответствуют эксперименту, но при более низких давлениях опытное значение ν выше, чем дает расчет.

4. Наконец, величина критерия устойчивости (δ), большего 1, говорит о тепловой нестабильности горения, что отмечается в экспериментах: обнаружение пульсаций свечения во фронте горения, высокая чувствительность к теплотерям (диаметр образца, характер оболочки). Таким образом, закономерности горения ПХА в первом приближении удовлетворительно описываются в рамках модели горения с разложением вещества в конденсированной зоне и регулирующей ролью сублимации.

Роль диспергирования в процессе горения ПХА при давлениях выше 20 атм, по-видимому, невелика, поскольку этот фактор проявляется в основном при субатмосферных давлениях.

Перхлорат гидроксиламмония (ПГА) — ближайший аналог ПХА и потенциальный окислитель в смесевых топливах. Представляет интерес выяснение вопроса, в какой мере для него реализуются изложенные закономерности горения и какие особенности горения могут проявляться в связи с его индивидуальными физико-химическими параметрами [17].

Кинетика и механизм термического разложения ПГА в жидкой фазе ($T_{пл} = 89^\circ\text{C}$) хорошо изучена (глава 14). Разложение вещества, как и ПХА, начинается с равновесной диссоциации соли на гидроксиламин и хлорную кислоту и сильно ускоряется под действием избыточных концентраций этих продуктов, причем основание влияет сильнее. В этом состоит существенное отличие ПГА от ПХА.

На рис. 17.3.3 представлена зависимость скорости горения ПГА от давления при различных концентрациях HClO₄ сверх стехиометрии. При концентрации 0,1% HClO₄ ПГА не способен к стационарному горению. При увеличении концентрации HClO₄ выше этого значения или уменьшении ее до 0, а также при избыточных концентрациях NH₂OH (при этом образуется комплекс с ПГА) скорость горения растет и расширяются пределы устойчивого горения (штрихами обозначены области отсут-

Таблица 17.3.3

Характеристики горения ПГА при 20 атм

Характеристика	U , см/с	$T_{\text{п}}$, °K	$\eta_{\text{с}}$	ν	$\beta \cdot 10^3$, град ⁻¹	δ
Расчет	0,21	830	0,50	0,48	3,2	1,35
Эксперимент	0,28	780±60	—	0,50	3,5	Режим близок к неустойчивости

вия горения). Построение зависимости скорости горения от концентрации этих продуктов при $P = \text{const}$ дает кривую с минимумом, при этом влияние основания значительно сильнее. Зависимость скорости горения от концентрации хлорной кислоты и гидроксилamina находится в хорошем согласии с результатами кинетических исследований (глава 14) и указывает на определенную роль реакции разложения в жидкой фазе при горении ПГА.

Проявляющееся наиболее ярко у ПГА существование области неустойчивости горения (пульсации, затухание) в промежуточной области давлений и, следовательно, двух пределов горения, помимо третьего, находящегося при низких давлениях и обусловленного теплопотерями, является характерной особенностью органических солей и непосредственно вытекает из рассмотренного механизма (см. рис. 17.3.2). У ПГА область неустойчивости находится при давлениях 30—100 атм, у ПХА — при 100—300 атм. Добавление ПХА в количестве выше 10% делает ПГА способным к устойчивому горению в области 5—120 атм, комплекс ПГА с гидроксилaminом горит начиная с 0,1 атм и имеет скорости горения примерно в 3 раза выше. Во всех случаях зависимости температурного коэффициента от давления выражаются кривой с минимумом, который у ПГА и комплекса находится приблизительно при 40 атм, а для смесей с ПХА сдвинут к более высоким давлениям.

Расчеты характеристик горения ПГА, проведенные на основании кинетических параметров по формуле (17.3.5), показали хорошую корреляцию с опытными данными (табл. 17.3.3). Скорости горения измерялись у образцов, запресованных в трубки из органического стекла с внутренним диаметром 0,7 см до относительной плотности ~1. Сжигание проводилось в бомбе постоянного давления в атмосфере азота. Скорости горения измеряли по приросту давления с помощью датчика давления. Температуру во фронте горения измеряли термопарным методом.

Таким образом, в случае ПГА наиболее отчетливо проявляются как особенности, обусловленные кинетикой разложения в жидкой фазе, так и характерные явления, вытекающие из теории горения: минимум на кривых $\beta(P)$ и разрыв в зависимостях $U(P)$.

Последнее явление, обусловленное неустойчивостью горения в определенной области давлений и связанное с конкуренцией разложения и испарения, ярко и полно проявилось при горении органических перхлоратов. Анализ литературных данных [11, 18] показал, что наблюдается закономерность в изменении размера области неустойчивости и соответственно пределов горения в зависимости от коэффициента давления ν , характеризующего степень неустойчивости. На рис. 17.3.4,а видно, что с увеличением ν область неустойчивости расширяется, при этом второй предел по давлению возрастает сильнее, чем первый, что качественно соответствует теории (рис. 17.3.4,б). Интересно отметить, что перхлорат триметиламмония — соединение,

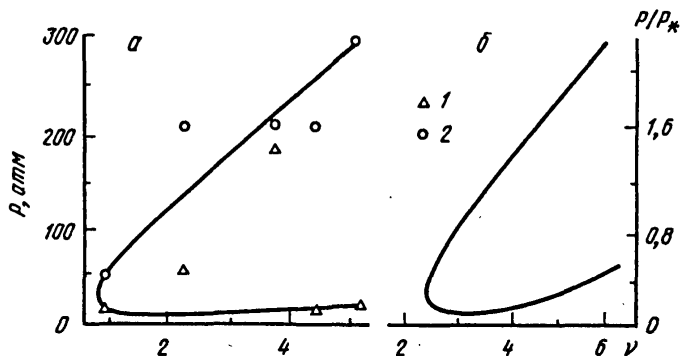


Рис. 17.3.4. Зависимость пределов устойчивого горения от коэффициента давления (ν)

Нижняя ветвь – первый предел (1), верхняя ветвь – второй предел (2); а – экспериментальная зависимость для органических перхлоратов, б – расчетная

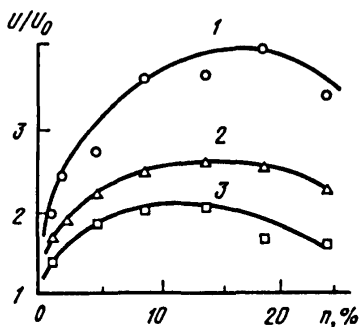


Рис. 17.3.5. Зависимость относительного увеличения скорости горения смесей нитрата гидразина с нитратом калия от концентрации добавки (η)

Давление, атм: 1 – 40; 2 – 80; 3 – 130

не способное к диссоциации и не входящее в рассматриваемый класс ониевых солей, — резко отличается от них как уровнем скорости горения, так и отсутствием затухания.

Основные черты термического разложения и горения нитрата аммония (НА) имеют много общего с ПХА. Первичной стадией распада также является перенос протона с образованием кислоты и основания. Последующие реакции приводят к об-

разованию N_2O , воды и других продуктов. Параллельно происходит испарение НА с диссоциацией на аммиак и азотную кислоту. Однако теплота термического разложения НА ниже, а термостабильность выше, чем у ПХА. Так же как и для ПХА, разложение НА катализируется кислотами и соединениями металлов. В связи с этим, в отличие от ПХА, НА горит труднее. Согласно данным [19], с добавками галогенидов щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов НА начинает гореть с 10–50 атм, а с добавками хроматов и бихроматов он способен к дефлаграции при атмосферном давлении. Проявляется аналогия с ПХА и в отношении зависимости $U(P)$: при достаточно высоких давлениях (~400 атм) появляется область слабой зависимости скорости горения от давления, плато или падение скорости (неустойчивый режим), а затем в некоторых случаях снова наблюдается рост скорости.

Возникает вопрос, способно ли разложение НА в конденсированной зоне обеспечить уровень наблюдаемых скоростей горения, или за это ответственна газофазная реакция. Расчеты характеристик горения [20] были проведены в простейших оценочных вариантах: для некатализируемого термического разложения НА в жидкой фазе и распада N_2O в газовой фазе на основе кинетических и термических параметров, полученных Рубцовым с сотр. (глава 12) и в [21, 22]. Оказалось, что газофазные реакции приводят к скорости горения, которая на 2 порядка меньше опытной, а

Таблица 17.3.4

Характеристики горения НА при 70 атм

Характеристика	U , см/с	T_n , °K	η_c	ΔQ_p , кал/г	ν	δ
Расчет	0,34	790	0,51	147	1,04	3,4
Эксперимент *1	0,3—0,6	~580 *2	—	—	0,8—0,9	Горение неустойчиво

*1 С 5% каталитических добавок.

*2 Получено с использованием термопар размером 0,3—2 мм, что должно приводить к занижению измеряемых величин T_n .

Таблица 17.3.5

Характеристики горения НГ при 50 атм

Характеристика	U , см/с	T_n , °K	η_c	$\frac{\Delta Q_r}{c(T_n - T_0)}$, %	ν	$\beta \cdot 10^3$, град ⁻¹
Расчет	0,70	882	0,68	—	0,90	2,5
Эксперимент	0,82	860	—	5	0,82	3,1

термораспад дает значения характеристик горения, неплохо согласующиеся с экспериментом (табл. 17.3.4).

Приведенные результаты позволяют сделать вывод о том, что механизм горения НА близок к таковому для ПХА и ПГА, а количественное отличие связано с различием в теплотах разложения и кинетических параметрах.

Нитрат гидразиния (НГ) является типичным представителем рассматриваемых органических солей и вместе с тем отличается рядом особенностей. Горение его в диапазоне 30—120 атм следует закону [23]:

$$U(\text{см/с}) = 0,033P^{0,82} (\text{атм}).$$

Добавки нитратов калия, натрия, лития и хлорида калия довольно сильно увеличивают скорость горения, но слабо влияют на нижний предел устойчивого горения. Эффект ускорения в области средних давлений растет в ряду: $\text{KNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{LiNO}_3$. На рис. 17.3.5 показана зависимость относительного роста скорости горения от концентрации нитрата калия при различных давлениях. Зависимость выражается кривой с максимумом, эффект ускорения снижается с повышением давления, при этом максимум сдвигается в область более низких концентраций. Расчеты, выполненные на основе кинетики разложения НГ в жидкой фазе, и экспериментальные данные, приведенные в табл. 17.3.5, дают хорошее согласие друг с другом и показывают слабый вклад газофазной реакции в тепловой баланс на поверхности горения.

Сильное ускоряющее влияние солей металлов на горение НГ, которое также характерно и для других аналогичных окислителей [19, 24], является удивительным фактом, так как предположение о механизме эффекта, обусловленном катализом, не находит подтверждения в опытах по термораспаду. Была выдвинута следующая гипотеза для объяснения ускоряющего эффекта: в процессе горения происходит на-

копление нелетучей добавки соли на поверхности горения, что должно приводить к понижению давления паров основного летучего компонента (НГ), повышению температуры поверхности горения и соответственно к увеличению скорости горения.

Анализ содержания ионов калия в поверхностном слое толщиной ~200 мк после тушения горящих образцов показал, что средняя концентрация калия в нем примерно в 3 раза выше, чем в исходном образце. Если учитывать, что размер реакционного слоя на порядок меньше, истинная концентрация калия в нем должна быть еще выше. Термопарные измерения обнаружили повышение температуры поверхности горения НГ с 0,5% KNO_3 на 85°.

Предположим, что давление насыщенного пара НГ с добавкой выражается следующим уравнением, в котором учтен эффект насыщения добавки на поверхности:

$$P_{\text{п}}^* = \left(1 - N_{\infty} \frac{bN}{1 + bN}\right) P_c,$$

где N – концентрация добавки в исходном веществе, N_{∞} – концентрация добавки на поверхности, P_c – давление пара без добавки, b – коэффициент.

Используя это выражение, а также уравнение теплового баланса, в котором была введена поправка на нагревание добавки, были рассчитаны зависимости, позволившие качественно объяснить опытные данные:

1. Существование максимума на кривой зависимости прироста скорости от концентрации добавки.

2. Снижение ускоряющего эффекта, сдвиг максимума к меньшим концентрациям и снижение степени зависимости $U(P)$ при увеличении давления.

3. Возрастание эффекта с уменьшением молекулярной массы добавки.

Таким образом, характер влияния инертной в химическом отношении добавки обусловлен двумя противоположно действующими факторами: снижением упругости пара и, следовательно, глубины испарения вещества, а также уменьшением теплового эффекта реакции в конденсированной фазе (на 1 г смеси) в связи с разбавлением.

Хлористый гидразиний (ХГ) – пример соединения, не являющегося окислителем, но в качестве модельного вещества, хорошо демонстрирующего общие и специфичные черты горения органических солей [18,25]. Предельное давление, с которого возможна дефлаграция ХГ, зависит от диаметра оболочки, в которую запрессовывали порошок вещества: при 0,7 см оно равно 50 атм, при 1 см – 30 атм. Зависимость скорости от давления слабая, близкая к нулю. Повышение начальной температуры увеличивает скорость горения, слабо влияет на нижний предел по давлению и слегка повышает степень зависимости U от P . Измерение температур во фронте горения с помощью микротермопар показало, что почти все тепло выделяется в конденсированной фазе: после достижения $T_{\text{п}}$ температура повышается всего на 40–70°. Характерно, что в газовой фазе наблюдаются периодические колебания температур, достигающие до ~100°. После сжигания вещества в оболочке остается белый пористый, иногда оплавленный продукт – хлористый аммоний (ХА). Масса остатка увеличивается с ростом давления и составляет 52% при 60 атм и 61% при 110 атм.

Суммарная реакция при 80 атм, найденная из анализа и балансовых отношений, выражается уравнением

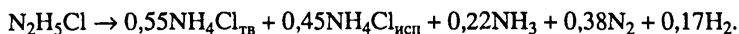
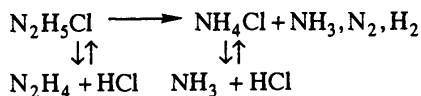


Таблица 17.3.6

Характеристики горения ХГ при 100 атм и 293°K

Характеристика	U , см/с	T_n , °K	T_m , °K	η_c	η_c^*	ν	$\beta \cdot 10^3$, град ⁻¹
Эксперимент	0,14	680	756	—	0,41	~0	4,5
Расчет	0,26	800	810	0,057	0,365	0,93	2,7

Таким образом, схема процессов при горении такова:



В отличие от ПХА, лидирующая стадия реакции связана не с анионной, а с катионной частью (N_2H_5).

В соответствии с данной схемой балансовые соотношения тепла и массы модифицируются следующим образом:

$$P = P_c + P_c^* + P_p = \left(1 + f \frac{1 - \eta_c}{\eta}\right) P + P^*,$$

$$T_n = T_0 + \frac{Q_{пл}}{c} + \frac{Q_p}{c}(1 - \eta_c) - \frac{Q_c}{c}\eta_c - \alpha \frac{Q_c}{c}\eta_c^*(1 - \eta_c),$$

где P_c и P_c^* – давления насыщенных паров хлористого гидразиния и хлористого аммония, η_c и η_c^* – доли испарившихся ХГ и ХА, $\alpha = \mu_{ХА}/\mu_{ХГ}$.

Характеристики горения, рассчитанные на основе данных по кинетике и термодинамике (глава 14), обнаружили неплохое соответствие экспериментальным данным в отношении U . Что касается коэффициента давления ν , то здесь расхождение значительно (табл. 17.3.6).

Основная причина связана с нестабильным характером горения (малая теплота реакции, теплотери, температурные колебания во фронте), что подтверждается расчетами: критерий устойчивости, который в устойчивой области должен быть меньше 1, при $T_0 = 283$ °K равен 2,5. Как вытекает из ранее написанного, для большинства ониевых солей в режиме неустойчивости возникает плато в зависимости $U(P)$ или происходит падение скорости горения. Характерно также, что с увеличением T_0 повышается устойчивость ХГ ($\delta = 0,8$), при этом увеличивается значение ν до ~0,2.

В заключение приведем случай горения ониевых солей, иллюстрирующий известное утверждение, что нет правил без исключений. Расчет скорости горения азида гидразиния (АГ) показал, что она в несколько раз меньше опытной, что обусловлено высокой летучестью вещества. Можно предположить, что лидирующая стадия процесса в этом случае расположена в газовой фазе, однако это требует дополнительных исследований, в том числе кинетики газофазных реакций.

В результате анализа горения ониевых солей различных кислот сделаем следующие выводы:

1. В механизме горения этих веществ важную роль играют реакция экзотермического разложения в конденсированной фазе и испарение (сублимация), являющиеся естественными ограничителями и регуляторами глубины превращения и температуры поверхности.

2. Основные характеристики горения – скорость, степень зависимости ее от давления и начальной температуры, тепловая устойчивость – могут быть количественно и качественно описаны в рамках этого механизма.

3. Диспергирование (с разрушением твердой фазы или вспениванием жидкой) играет второстепенную роль в данном механизме, которая выражается, в определенных условиях, в дополнительном повышении степени зависимости скорости горения от давления.

4. Газофазные реакции в механизме горения органических солей, по-видимому, играют второстепенную роль. Подробнее их влияние обсуждается в последующих главах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новожилов Б.В. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141, № 1. С. 151–153.
2. Андреев К.К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966. 346 с.
3. Струнин В.А. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39, № 2. С. 433–435.
4. Струнин В.А., Манелис Г.Б., Пономарев А.Н., Тальрозе В.Л. // Физика горения и взрыва. 1968. Т. 4, № 4. С. 584–590.
5. Максимов Э.И., Мержанов А.Г. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 157, № 2. С. 412–415.
6. Manelis G.B., Nechiporenko G.N., Raevskiy A.V. et al. // Combustion of boron-based solid propellants and solid fuels. CRC press, 1993. P. 348.
7. Зельдович Я.Б. // Журн. эксперим. и техн. физики. 1942. Т. 12, № 11/12. С. 498–524.
8. Manelis G.B., Strunin V.A. // Combust. and Flame. 1971. Vol. 17, N 1. P. 69–77.
9. Струнин В.А., Манелис Г.Б. // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11, № 5. С. 797–799.
10. Новожилов Б.В. // Журн. прикл. механики и техн. физики. 1965. № 4. С. 157–160.
11. Струнин В.А., Манелис Г.Б. // Физика горения и взрыва. 1971. Т. 7, № 4. С. 498–501.
12. Beckstead M.W., Derr R.L., Price C.F. // XIII Symp. (Intern.) on combustion: Pittsburgh (Pa.): Combust. Inst., 1971. P. 1047–1056.
13. Guirao C., Williams F.A. // AIAA J. 1971. Vol. 9, N 7. P. 1345–1356.
14. Boggs T.L. // Ibid. 1970. Vol. 8, N 5. P. 867–873.
15. Wenograd J., Shinnar R. // Ibid. 1968. Vol. 6, N 5. P. 964–966.
16. Manelis G.B., Strunin V.A. // Proc. XI Intern. symp. on space technology and science. Tokyo, 1975. P. 97–104.
17. Боккий В.А., Струнин В.А., Манелис Г.Б. и др. // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15, № 4. С. 55–59.
18. Манелис Г.Б., Струнин В.А., Рубцов Ю.И. // Arch. thermodyn. i spalania. 1975. Vol. 6. S. 51–58.
19. Глазкова А.П. Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука, 1976. 263 с.
20. Strunin V.A., Dyakov A.P., Petukhova L.B., Manelis G.B. // Proc. Zel'dovich memorial in combustion, detonation, shock waves: Intern. conf. on combustion. Moscow, 1994. Vol. 2. P. 218–221.
21. Beckstead M.W. // XXVI JANNAF combustion meeting. Pasadena, 1989. Vol. 4, CPIA N 529. P. 255–268.
22. Fishburne E.S., Edse R. // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 41, N 5. P. 1297–1304.
23. Жевлаков А.Ф., Струнин В.А., Манелис Г.Б. // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12, № 2. С. 185–191.
24. Boggs T.L., Zurn D.E. // Combust. Sci. and Technol. 1972. Vol. 4. P. 227–232.
25. Жевлаков А.Ф., Струнин В.А., Манелис Г.Б. // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 10, № 2. С. 185–191.

В основе горения легколетучих веществ лежит механизм Беляева–Зельдовича, в соответствии с которым температура поверхности горения приравнивается к температуре кипения вещества и химическая реакция протекает в узкой газофазной зоне при температурах, близких к максимальной. Скорость горения описывается известной приближенной формулой

$$U^2 = \frac{2n! \lambda \rho_r (RT_m^2 / E)^{n+1} k_0 (\exp(-E / RT_m))}{Q(T_m - T_0)^n}.$$

Коэффициент давления и температурный коэффициент имеют следующий вид:

$$\nu = n / 2, \quad \beta = E / 2RT_m^2.$$

Однако мало найдется конденсированных веществ, подчиняющихся таким простым выражениям. Главная причина связана со сложной кинетикой химических реакций в газовой фазе. Вследствие этого зона тепловыделения может быть обусловлена влиянием нескольких процессов и находиться в области, далекой от максимальной температуры.

Таковыми типичными процессами являются параллельные и конкурирующие реакции. Примерами могут служить деструкция вещества и его окисление, каталитическая и некаталитическая реакции, взаимодействие горючего с различными окислителями или окислителя с различными горючими и др. Рассмотрим две параллельные реакции, протекающие с различными тепловыми эффектами [1]:



Выражение для скорости горения можно записать следующим образом:

$$U^2 = \frac{2\lambda}{c^2 \rho^2 (T_r - T_0)^2} \int_{T_0}^{T_r} (Q_1 w_1 + Q_2 w_2) dT,$$

где w – скорость реакции, T_r – температура горения.

Предполагается, что энергии активации реакций не сильно отличаются друг от друга, так что области тепловыделения близки в пространстве. Температуру горения во фронте, которая не является постоянной величиной, можно получить следующим простым способом. Интегрируя уравнение массопереноса по всему пространству для каждой реакции, получим, что глубина разложения пропорциональна скорости реакции:

$$\eta_1 = \frac{1}{U} \int_{T_0}^{T_r} w_1 dx \cong \frac{1}{U} w_1(T_r); \quad \eta_2 = \frac{1}{U} \int_{T_0}^{T_r} w_2 dx \cong \frac{1}{U} w_2(T_r),$$

$$\eta_1 + \eta_2 = \frac{1}{U} [w_1(T_r) + w_2(T_r)] = 1.$$

Отсюда

$$T_r = T_0 + \frac{Q_1}{c} \eta_1 + \frac{Q_2}{c} \eta_2 = T_0 + \frac{Q_1 w_1(T_r) + Q_2 w_2(T_r)}{w_1(T_r) + w_2(T_r)} \frac{1}{c}.$$

Поскольку скорость реакции зависит от температуры экспоненциальным образом, то это выражение является трансцендентным уравнением, из которого находится температура горения, являющаяся функцией кинетических, термодинамических констант и давления.

Проанализируем следующий простейший случай. Пусть

$$w_1 = k_{01} \exp(-E / RT_r), \quad w_2 = P k_{02} \exp(-E / RT_r).$$

Коэффициент давления

$$v = \frac{Q_2 k_2}{2(Q_1 k_1 + Q_2 k_2)} + \frac{k_1 k_2 (Q_2 - Q_1)}{F (k_1 + k_2)^2 c} \left[\frac{Q_1 k_1 E_1 + Q_2 k_2 E_2}{2(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) RT_r^2} - \frac{T_0}{T_r (T_r - T_0)} \right].$$

Температурный коэффициент

$$\beta = \frac{1}{T_r - T_0} + \frac{1}{F} \left[\frac{Q_1 k_1 E_1 + Q_2 k_2 E_2}{2(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) RT_r^2} - \frac{T_0}{T_r (T_r - T_0)} \right],$$

где $F = 1 + \frac{k_1 k_2 (Q_1 - Q_2)(E_1 - E_2)}{(k_1 + k_2)^2 c RT_r^2}.$

На рис. 18.1 и 18.2 показано в безразмерном виде изменение характеристик горения при следующих параметрах:

$$\varepsilon_1 = 10, \quad \varepsilon_2 = 10, 15, 20, \quad q = 0, 2 + 4, \quad \theta_0 = 0, 3, \quad \phi_0 = 1,$$

где $\varepsilon = Ec / RQ_1$, $\theta_0 = cT_0 / Q_1$, $\theta_r = cT_r / Q_1$, $q = Q_2 / Q_1$, $\phi_0 = k_{02}P_0 / k_{01}$.

Температура горения уменьшается с давлением при $q < 1$ и увеличивается при $q > 1$ и остается постоянной при $q = 1$. Скорость горения при $q = 1$ монотонно растет, а коэффициент давления возрастает от 0 до 0,5, что соответствует переходу режима горения от реакции нулевого порядка по давлению к реакции первого порядка. В случае $q > 1$ скорость растет, а величина v проходит через максимум, который превышает значение v каждой из реакций, и тем сильнее, чем меньше величина $E_1 - E_2$. В случае $q < 1$ рассматриваемые зависимости могут иметь минимум, который для v тем глубже, чем больше $E_1 - E_2$. Это обусловлено конкуренцией двух факторов: теплового (Q , T_r) и кинетического ($w \sim P$), которые могут действовать в одном или противоположном направлениях.

Температурный коэффициент для $q = 1$ и $E_1 = E_2$ постоянен, для $q = 1$ и $E_2 < E_1$ уменьшается с давлением, для $q > 1$ падает, для $q < 1$ и $E_1 = E_2$ растет, и для $q < 1$ и $E_2 < E_1$ имеет максимум.

При неравенстве E_1 и E_2 и некоторых значениях q скорость горения может иметь не единственные значения, отвечающие неустойчивым режимам горения в определенной области давлений (рис. 18.2, штриховая кривая), что впервые было показано в работе [2].

Таким образом, анализ даже такой простейшей схемы параллельных реакций приводит к сложному и нетривиальному виду зависимостей характеристик горения от

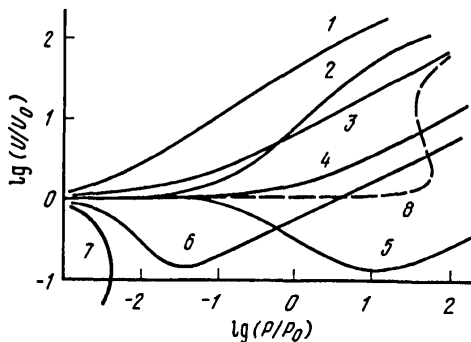
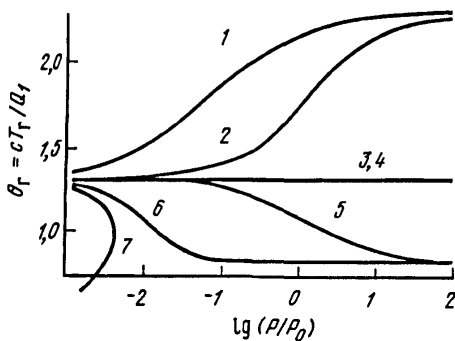


Рис. 18.1. Расчетная зависимость температуры горения от давления для параллельных реакций при различных значениях тепловых и кинетических параметров

$q = Q_1/Q_2$ равно: 1, 2 – 2; 3, 4 – 1; 5, 6 – 0,5; 7 – 0,2; 1, 3, 6, 7 – $E_1 > E_2$; 2, 4, 5 – $E_1 = E_2$

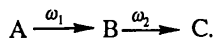
Рис. 18.2. Расчетная зависимость скорости горения от давления для параллельных реакций

Обозначения 1–7 см. на рис. 18.1; 8: $q = 4, E_1 < E_2$

давления и прежде всего к появлению экстремумов, связанному с непостоянством температуры горения.

Последовательные реакции, так же как и параллельные, типичны при горении газовых и конденсированных систем. С ними связаны такие химические процессы, как раскисление азота ($\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2$), последовательные превращения углерода ($\text{C} \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$), хлора ($\text{Cl}^{+7} \rightarrow \text{Cl}^{+4} \rightarrow \text{Cl}^0 \rightarrow \text{Cl}^{-1}$) и др.

Простейшим случаем может служить протекание процесса по схеме



Анализ предельных режимов горения при сильном различии кинетических констант проведен в работе [3]. Показано, что процес горения может определяться только одной из стадий:

1. Ведущей является первая стадия при температуре этой реакции; при этом скорость второй стадии очень мала и ее зона сильно удалена от первой.

2. Ведущей является также первая стадия при температуре горения, определяемой тепловыделением в обеих стадиях; при этом скорость второй реакции очень высока, а соответствующая ей зона приближена к первой.

3. Ведущей является вторая стадия при температуре, определяемой обеими стадиями; при этом первая реакция протекает очень быстро, но с недостаточным тепловым эффектом и поэтому является подчиненной.

Во всех этих случаях характеристики однозначно определяются параметрами только одной из стадий. Однако представляет теоретический и практический интерес изучение так называемых смешанных режимов, при которых взаимодействие стадий проявляется как на кинетическом уровне (близость кинетических констант), так и на тепловом уровне (вклад каждой из стадий в эффективную температуру горения). Решение задачи в общей постановке сопряжено с определенными математическими трудностями. Проанализируем один из конкретных случаев в приближенной постановке. Предположим, что скорости обеих стадий сопоставимы, но тепловыделение во второй стадии существенно выше, чем в первой, которая по этой причине не может обеспечить самостоятельное стационарное развитие горения.

Представим скорость горения в следующей форме:

$$U^2 \sim \frac{1}{1/w_1(P, T_r) + 1/w_2(P, T_r)}.$$

Вклад, вносимый второй стадией в тепловой баланс, зависит от соотношения скоростей следующим образом:

$$T_r = T_0 + \frac{Q_1}{c} + \frac{1}{1 + (W_1/W_2)} \frac{Q_2}{c}.$$

Отсюда следует:

При $W_1 \rightarrow 0$: $U \rightarrow 0$.

При $W_1 \rightarrow \infty$ (или $W_2 \rightarrow 0$): $T_r = T_0 + (Q_1/c)$ и $U \rightarrow 0$ (в соответствии со сделанным предположением).

При $W_2 \rightarrow \infty$: $T_r = T_0 + \frac{Q_1}{c} + \frac{Q_2}{c}$ и $U \sim \sqrt{w_1}$.

Пусть $w_1 = A_1 P^{n_1} \exp(-E_1/RT)$, $w_2 = A_2 P^{n_2} \exp(-E_2/RT)$. Тогда коэффициент давления

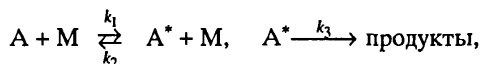
$$v = \frac{1}{2} \left\{ \frac{n_1}{1+j^{-1}} + \frac{n_2}{1+j} + \frac{(n_2 - n_1) \frac{Q_2}{c} \left(\frac{E_1}{RT_r^2} \frac{1}{1+j^{-1}} + \frac{E_2}{RT_r^2} \frac{1}{1+j} \right)}{j(1+j^{-1})^2 \left[1 + \frac{E_1 - E_2}{RT_r^2} \frac{Q_2}{c} \frac{(1+j^{-1})^2}{j} \right]} \right\},$$

где $j = w_2/w_1$.

Из этих формул следует, что, если скорость второй стадии зависит от давления сильнее, чем первая, то реализуются следующие виды кривых в зависимости от соотношения кинетических констант: непрерывный рост v , зависимость с максимумом и уменьшение v . Если $n_1 > n_2$, то наряду с монотонным уменьшением или увеличением v возможна зависимость с минимумом.

Таким образом, характерной чертой сложных реакций при горении является изменение эффективной температуры горения при изменении не только тепловых, но и кинетических параметров реакции, что приводит в исследованных случаях параллельных и последовательных реакций к экстремальным зависимостям U , v и β от давления.

Классическим примером сложных реакций является мономолекулярный распад в газовой фазе, в котором проявляется кинетическая неравновесность процесса в условиях горения:



где A – молекулы исходного вещества, M – нейтральные молекулы или молекулы A , A^* – активированная молекула.

На эту особенность молекулярной реакции было обращено внимание при создании теории горения газов и летучих веществ и сравнении ее результатов с экспериментом.

Рассмотрим влияние сложного механизма мономолекулярной реакции на характеристики горения [4,5].

Уравнения, описывающие процесс горения, имеют вид:

$$\frac{\lambda}{c} \frac{d^2 T}{dx^2} - U_m \frac{dT}{dX} + \frac{Q_1}{c} w_1 + \frac{Q_2}{c} w_2 + \frac{Q_3}{c} w_3 = 0,$$

$$\rho D \frac{d^2 a}{dx^2} - U_m \frac{da}{dx} - w_1 + w_2 = 0,$$

$$\rho D \frac{d^2 b}{dx^2} - U_m \frac{db}{dx} + W_1 - W_2 - W_3 = 0,$$

где $w_1 = \alpha \alpha r^2 k_{01} \exp(-E_1 / RT)$, $w_2 = \alpha b p^2 k_{02} \exp(-E_2 / RT)$, $w_3 = \alpha b p k_{03} \exp(-E_3 / RT)$; a – концентрация А, b – концентрация A^* , U_m – массовая скорость, α – доля А в исходной системе.

В соответствии с теорией мономолекулярных реакций и кинетическими исследованиями будем считать, что первая стадия (активация) имеет достаточно высокую энергию активации, тогда как дезактивация слабо зависит от температуры [обычно $k_{02} \sim (T)^n$], а распад на продукты происходит с нулевой энергией активации. Полагаем также, что основное тепловыделение происходит на третьей стадии при образовании конечных продуктов и в узкой зоне. Это позволяет использовать аналитический способ решения задачи: метод сращиваемых асимптотических разложений с разбиением интервала температур на области с различным асимптотическим поведением: внутреннюю область (зону реакций) и внешнюю область (зону прогрева). Представляя функциональные характеристики, связанные с температурой, концентрациями и их пространственными градиентами, в виде асимптотических разложений по малым параметрам и ограничиваясь приближениями нулевого и первого порядка, получим после интегрирования, учитывая при этом условия сращивания зон:

$$U_m^2 = \frac{2\alpha\lambda}{c(T_m - T_0)^2} \left(\frac{RT_m^2}{E_1} \right) \frac{(P / RT_m)^2 k_1 k_3}{k_3 + (P / RT_m) k_2}.$$

Этот же результат можно получить, сделав предположение о квазистационарности концентрации промежуточного продукта и проведя интегрирование по методу Зельдовича–Франк–Каменецкого при условии $E_1 > 0$, $E_2 = E_3 = 0$.

Зависимость скорости горения от давления и начальной температуры выразится следующим образом:

$$\nu = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{1}{1 + k_2 k_3^{-1} (P / RT_m)} \right], \quad \beta = \frac{E_1}{RT_m^2}.$$

Отсюда следует, что

при $P \rightarrow 0$ $\nu \rightarrow 1$,

при $P \rightarrow \infty$ $\nu \rightarrow 0,5$.

Давление, при котором $\nu = 0,75$, и, следовательно, связанное с наиболее сильным изменением ν ,

$$P^* = K_3 K_2^{-1} RT_m.$$

Рассмотрим в свете этих результатов экспериментальные данные по термическому разложению и горению некоторых соединений. Распад гидразина был изучен методом

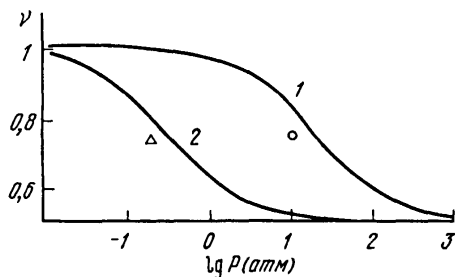


Рис. 18.3. Расчетная зависимость коэффициента ν от давления

1 – гидразин, 2 – этилнитрат (точки – экспериментальные данные)

ударных волн в широком диапазоне температур и давлений в условиях, близких к горению. Расчет характеристик горения, проведенный на основе этих кинетических параметров, показал хорошую корреляцию с экспериментом как для газообразного, так и для жидкого гидразина [6]. Так, при давлении 50 мм рт.ст. расчетное значение скорости горения паров гидразина равно 117 см/с, а опытное – 116 см/с. Давление P^* ($\nu = 0,75$) составляет ~20 атм (расчет) и ~10 атм (эксперимент) (рис. 18.3). Температурный коэффициент гидразина равен $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ (расчет) и $3 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ (эксперимент). Таким образом механизм мономолекулярной реакции распада гидразина позволяет объяснить основные закономерности горения и в связи с этим отпадает необходимость привлечения гипотезы о целом механизме распада, обсуждаемой в ряде работ.

Рассмотрим горение этилнитрата. Горение его было изучено в работе [7], а кинетика распада исследована методом ударных труб в работе [8]. Сравнение расчета с экспериментом дает следующие результаты: при 35 мм рт.ст. скорость горения паров равна 22,7 см/с (расчет), 15 см/с (эксперимент), $P^* = 0,33$ атм (расчет) и ~0,2 атм (эксперимент).

На основании этих результатов можно предполагать, что неравновесный характер кинетики мономолекулярной реакции проявляется и при горении других газообразных или легколетучих соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Струнин В.А., Манелис Г.Б. // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 19, № 2. С. 89–94.
2. Хайкин Б.И., Худяев С.И. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 245, № 1. С. 155–158.
3. Хайкин Б.И., Филоненко А.К., Худяев С.И. // Физика горения и взрыва. 1968. Т. 4, № 4. С. 591–599.
4. Манелис Г.Б., Струнин В.А., Лебедева Е.В. // Хим. физика. 1986. Т. 5, № 9. С. 1269–1276.
5. Manelis G.B., Strunin V.A. // XXXV Congr. Intern. Astronaut. Federation. Lausanne, 1984. IAF-84-301.
6. Алексеев А.П., Манелис Г.Б. // Физика горения и взрыва. 1980. Т. 16, № 4. С. 54–60.
7. Hicks J.A. // VIII Symp. (Intern.) on combustion. Pittsburgh (Pa.): Combust. Inst., 1962. P. 487–496.
8. Заслонко И.С., Кочергина Т.И., Мукосеев Ю.К. и др. // Хим. физика. 1983. Т. 2, № 8. С. 1060–1064.

ГОРЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ: РЕАКЦИИ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ И ГАЗОВОЙ ФАЗАХ

Экспериментальные факты указывают на то, что для многих конденсированных веществ процесс горения, по-видимому, протекает по более сложному механизму, чем в рассмотренных элементарных моделях горения. Он включает различные химические реакции разложения и окисления в конденсированном и газообразном состояниях, фазовое превращение, взаимодействие стадий горения. Важнейший вопрос, имеющий непосредственное отношение к практике регулирования характеристик горения, – относительная роль процессов в конденсированной и газовой зонах и их совместное влияние на скорость горения в режиме, который будем называть смешанным.

Рассмотрим следующую схему, включающую два параллельных маршрута реагирования [1, 2]:

1. Термическое разложение в конденсированной фазе с выделением тепла.

2. Сублимация вещества и газофазная реакция распада пара.

Эта схема в главных чертах отражает механизм горения перхлората аммония. Она описывается следующей системой уравнений:

в конденсированной фазе ($x < 0$)

$$\lambda_k \frac{d^2 T}{dx^2} - c U_m \frac{dT}{dx} + Q_k w_k - Q_c w_c = 0,$$

$$U_m \frac{d\eta}{dx} = w_k;$$

в газовой фазе ($x > 0$)

$$\lambda_r \frac{d^2 T}{dx^2} - c U_m \frac{dT}{dx} + Q_r w_r = 0,$$

$$-D\rho \frac{d^2 \eta}{dx^2} - U_m \frac{d\eta}{dx} + w_r = 0,$$

где индексы "к" и "г" относятся к конденсированной и газовой фазам, "с" – к сублимации. Предполагается, что продукты разложения в конденсированной зоне насыщены парами сублимата, и поэтому скорость сублимации w_c можно выразить через скорость разложения в конденсированной фазе w_k и глубину сублимации η_c :

$$w_c \equiv \frac{\eta_c}{1 - \eta_c} w_k.$$

На поверхности горения справедливо следующее соотношение, устанавливающее связь между T_n , η_c и внешним давлением P :

$$P = \left(1 + f \frac{1 - \eta_c}{\eta_c} \right) B \exp(-L / RT_n).$$

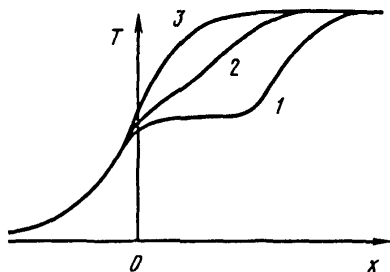


Рис. 19.1. Схема распределения температуры во фронте горения в режимах: отрыва (1), смешанном (2) и слияния (3)

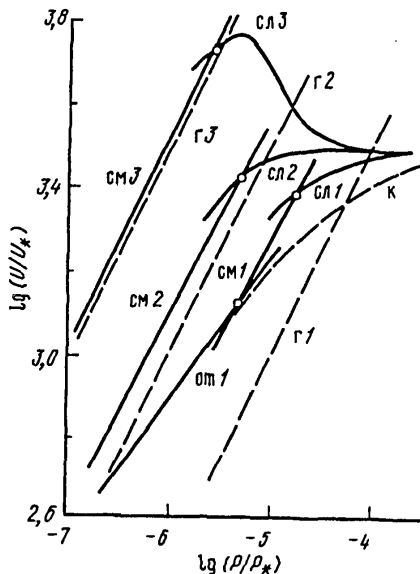


Рис. 19.2. Зависимость скорости горения от давления в различных режимах горения

Обозначения режимов: от – режим отрыва, см – смешанный, сл – режим слияния; к и г – горение в конденсированной и газовой фазах.

φ равно: 1 – 0,1; 2 – 1; 3 – 10

Рассмотрим три возможных режима протекания горения (рис. 19.1):

1. Скорость газовой реакции мала и она протекает в **режиме отрыва**, который называют также индукционным или режимом самовоспламенения [3]. Определяющим процессом является реакция разложения в конденсированной фазе.

Известная процедура разбиения фронта горения на две зоны – прогрева, в которой пренебрегают химическим источником, и реакции, в которой пренебрегают конвективным членом – приводит к следующему выражению для скорости горения (для реакции нулевого порядка):

$$U_m^2 = \frac{2\lambda_k \frac{RT_n^2}{E_k} \rho_k K_{0k} \exp(-E_k / RT_n)}{(1 - \eta_c)[2c(T_n - T_0) - Q_k(1 - \eta_c) + Q_c \eta_c]}.$$

В газовой зоне реакция протекает в индукционном режиме и, следовательно, в окрестностях T_n можно пренебречь первым (кондуктивным) членом в соответствующем дифференциальном уравнении:

$$cU_m \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0^+} = Q_r W_r(T_n),$$

и тогда получим еще одно выражение для скорости горения через газифазные харак-

теристики, которое дает дополнительное условие для нахождения T_n :

$$U_m^2 = \frac{\lambda_r Q_r \frac{M_c}{R^* T_n} K_{0r} \exp[(-E_r + L) / RT_n]}{c[c(T_n - T_0) - Q_k(1 - \eta_c) + Q_c \eta_c]},$$

где R^* – газовая постоянная в атм · см³/град · моль.

2. В смешанном режиме реакции в обеих фазах приблизительно равноценным образом влияют на процесс горения. Эти реакционные зоны разделены пространственным промежутком порядка ширины зоны прогрева в газовой фазе. Возможность существования такого режима в широком диапазоне изменения внешних условий обусловлена тем, что скорости обеих реакций растут с давлением: в конденсированной фазе вследствие подавления сублимации и роста температуры поверхности, в газовой фазе – по обычному механизму протекания газофазных реакций.

Для скорости горения имеем следующее выражение:

$$U_m^2 = \frac{2\lambda_r Q_r \frac{M_c}{R^* T_r} \frac{RT_r^2}{E_r} Bk_{0r} \exp(-L / RT_n) \exp(-E_r / RT_r)}{[c(T_n - T_0) - Q_k(1 - \eta_c) + Q_c \eta_c]^2}.$$

3. В режиме слияния, в котором газофазная зона вплотную приближена к поверхности горения, имеем выражение для скорости, в котором учтена также газофазная реакция при температуре поверхности горения:

$$U_m^2 = \frac{2\lambda_r Q_r \frac{M_c}{R^* T_r} \frac{RT_r^2}{E_r} Bk_{0r} \exp(-L / RT_n) [\exp(-E_r / RT_r) - \exp(-E_r / RT_n)]}{[c(T_n - T_0) - Q_k(1 - \eta_c) + Q_c \eta_c]^2}.$$

Расчет характеристик горения удобно проводить следующим образом. За независимую переменную принимаем T_n . Из приравнивания скоростей горения в обеих фазах находим η_c , а затем рассчитываются U_m и P . На рис. 19.2 показаны зависимости скорости горения от давления, рассчитанные для различных значений параметра ϕ , пропорционального отношению скоростей разложения в газовой и конденсированной фазах:

$$\phi = \frac{\lambda_r F_k M_c Bk_{0r}}{\lambda_k E_r R^* T_r \rho_k k_{ок}} \exp(-E_r / RT_r).$$

При $\phi = 0,1$ в области низких давлений реализуется режим отрыва, который при $P \rightarrow 0$ асимптотически сливается с режимом горения в конденсированной фазе. При средних давлениях устанавливается смешанный режим, а при высоких – режим слияния, который при $P \rightarrow \infty$ снова переходит в к-фазный режим. Переход от одного режима к другому отмечен кружками в местах пересечения кривых. При $\phi = 1$ качественная картина смены режимов сохраняется: область смешанного режима расширяется, а режим отрыва уходит к очень низким давлениям. При $\phi = 10$ в режиме слияния появляется максимум вследствие того, что рост скорости горения, обусловленный высокой скоростью газофазной реакции, сменяется падением из-за уменьшения концентрации сублимированного пара и перехода к чисто к-фазному режиму. По этой же причине образуются экстремумы и в зависимостях коэффициента давления и температурного коэффициента от давления.

Представленная модель горения исследовалась нами также методом программирования и численного счета на ЭВМ. Сравнение результатов с приближенным решением показало неплохое совпадение по скоростям горения, в среднем ~ 20%.

Таким образом, в зависимости от соотношения кинетических констант реакций в конденсированной и газовой фазах возможны различные структуры фронта горения и различные режимы горения: – отрыва, смешанный, слияния, – в которых характеристики горения имеют различный функциональный вид зависимости от определяющих параметров. В связи с изложенным рассмотрим с критических позиций получившее в литературе довольно широкое распространение понятие "отход пламени", на основе которого разработан ряд моделей со сложным механизмом горения. Обладая рядом положительных качеств – относительной простотой и наглядностью, – эти представления не лишены некоторых недостатков, ограничивающих их использование:

1. Вид зависимости ширины зоны отхода ("темной зоны") x_m от параметров полученный, по существу, исходя из соображений размерности, слишком упрощает связь между кинетическими и термодинамическими константами газофазной реакции и скоростью горения и поэтому требует специального анализа.

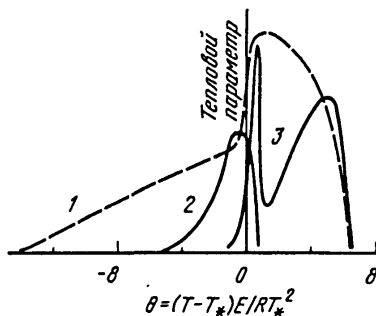
2. Представленный вид зависимости может быть использован в ограниченных рамках, когда величина x_m соответствует по порядку ширине зоны прогрева, и не пригодна в механизмах отрыва и слияния.

3. Пригодность использования понятия "отход пламени" для количественных оценок характеристик горения нуждается в проверке путем решения задачи в строгой постановке и использования численных расчетов.

Проанализируем в рамках данной модели горения со сложным механизмом, включающим реакции в конденсированной и газовой фазах, экспериментальные данные для ПХА и нитроаминов. В основу расчетов характеристик горения ПХА взяты кинетические константы разложения в твердой фазе и разложения паров хлорной кислоты с энергией активации 43 ккал/моль. Типичная картина распределения тепловых характеристик во фронте горения (тепловой поток и скорость тепловыделения), полученных методом численного счета, показана в безразмерном виде на рис. 19.3. Здесь имеются максимум тепловыделения от реакции в твердой фазе и два пика, связанные с газофазной реакцией: один – внутри пор вещества, другой – на некотором удалении от поверхности горения в чисто газовой зоне. Все скорости тепловыделения сравнимы по величине. Многостадийный характер превращения компонентов при горении ПХА подтверждается данными масс-спектрометрического анализа продуктов горения, выполненного для смеси системы на основе ПХА при субатмосферных давлениях [4]. Максимальная концентрация NH_3 , ClO_2 , O_2 достигается внутри пор на расстоянии ~ 0,05 мм, не доходя до поверхности горения. Концентрация конечных продуктов (HCl , NO) интенсивно растет также внутри поверхностного слоя, а концентрация NO_2 как промежуточного продукта претерпевает максимум на некотором удалении от поверхности. Скорости горения, рассчитанные для трех предполагаемых режимов, оказались сопоставимы друг с другом: чисто к-фазное горение имеет $U = 0,05$ см/с ($P = 40$ атм), г-фазное горение – $0,025$ см/с и смешанный режим (к- и г-горение) – $0,07$ см/с. Эти скорости горения примерно на порядок меньше экспериментальной ($0,5$ см/с). О возможных причинах расхождения говорилось в разд. 17.3. Тем не менее полученные данные указывают на необходимость учета обеих стадий горения ПХА.

Рис. 19.3. Распределение относительных тепловых характеристик горения во фронте горения при смешанном режиме

1 – тепловой поток; 2 – скорость тепловыделения в твердой фазе; 3 – скорость тепловыделения в газовой фазе



Зависимость скорости горения ПХА от давления в широком диапазоне давлений, как уже указывалось, имеет сложный и необычный вид. При давлениях 20–50 атм коэффициент $v \sim 0,8$, при этом поверхностный слой потушенных образцов имеет вид "пены" (застывший расплав с пузырьками).

При давлениях 70–140 атм зависимость $U(P)$ становится более слабой ($v \sim 0,5$). Одновременно меняется вид поверхности горения, состоящей из впадин и выпуклостей. В области давлений 150–500 атм горение отличается неустойчивостью (пульсация свечения). Наконец, при высоких давлениях происходит сильный рост скорости, подчиняющейся зависимости, близкой к той, что наблюдалась при низких давлениях.

Этим фактам можно дать следующее толкование. В области давлений 20–150 атм происходит, по-видимому, изменение относительной роли газозафазной реакции в механизме горения. Из теоретического анализа (глава 18) следует, что максимум на кривой $U(P)$ возможен для последовательных и параллельных реакций в том случае, если происходит переход режима горения от реакции, слабо зависящей от давления (для ПХА $v_k \approx E_k/2L = 0,5$), к реакции, зависящей от него сильнее (для взаимодействия НСЮ_4 и HNO в качестве лидирующей реакции $v = 1$ [5]). При этом эффективная температура горения меняется с давлением ($\partial T_r / \partial P > 0$) вследствие изменения тепловых вкладов обеих стадий. Это приводит к тому, что в совокупности максимальная величина v может превышать v , рассчитанные для одностадийных режимов.

При обработке литературных и экспериментальных данных по горению одиночных кристаллов ПХА и подогретых прессованных образцов в обоих случаях получается максимум на кривой $v(P)$ при давлении 40–50 атм, достигающий 1–1,3, затем происходит снижение v до $\sim 0,6$ при 80–100 атм.

Что касается механизма горения при более высоких давлениях, его можно связать с тепловой неустойчивостью (плата, падение скорости) и развитием вторичных экзотермических реакций, обусловленных превращением азота и хлора до конечных продуктов (рост скорости).

По-видимому, такой сложный смешанный механизм горения, включающий физическую последовательность превращения вещества (конденсированная и газовая зоны) и химические последовательные и параллельные реакции, характерен для многих других органических солей — аналогов ПХА. Другая характерная черта их механизма горения — нестабильная область, проявляющаяся в той или иной степени в разных диапазонах давлений почти для всех соединений.

Рассмотрим с этой же точки зрения механизм горения нитраминов (гексоген, октоген), являющихся важнейшими компонентами ТРТ. Оценки некоторых характеристик горения гексогена и тетрила ([2], глава 17) привели к выводу о том, что кон-

Таблица 19.1

Характеристики горения гексогена

	$P = 1 \text{ атм}$				$P = 100 \text{ атм}$			
	$U, \text{ см/с}$	v	$\beta \cdot 10^3, \text{ град}^{-1}$	$T, ^\circ\text{K}$	$U, \text{ см/с}$	v	$\beta \cdot 10^3, \text{ град}^{-1}$	$T, ^\circ\text{K}$
Расчет								
к-фаза	0,1–0,2	0,7	4,0	$T_n = 630$	2–5	0,7	2,9	$T_n = 800$
г-фаза	0,03–0,045	1	0,9	$T_r = 3000$	3–4,5	1	0,9	$T_r = 3000$
Эксперимент	0,04	0,6	3,2	$T_n = 610$	1,7	0,82	0,7	–

цепция о горении в конденсированной фазе лучше соответствует эксперименту, чем газофазная модель. В работе [6] обсчитывалась с помощью ЭВМ сложная модель горения гексогена, в основу которой были положены экзотермическое разложение в жидком слое, испарение и последующие реакции: первичная реакция распада и вторичная реакция взаимодействия между формальдегидом и оксидом азота.

Сделанные нами оценки характеристик горения гексогена в простых одностадийных режимах с использованием данных по кинетике разложения в конденсированной и газовой фазах и сравнение с экспериментом (табл. 19.1) показали, что лучше корреляция по комплексу характеристик наблюдается при 1 атм для горения в конденсированной фазе с учетом испарения, при 100 атм – для газофазного горения.

Имеются, однако, соображения о том, что испарение нитраминов с сохранением исходной высокомолекулярной структуры в жестких температурных условиях горения является проблематичным. В работе [7] было получено при масс-спектрометрическом исследовании октогена, что вместо ожидаемой исходной молекулы регистрируются лишь крупные фрагменты от деградации. В работе [8] сформулирован механизм горения октогена, согласно которому основными реакциями, протекающими в конденсированной фазе горения, являются: термодеструкция с образованием NO_2 , N_2O , HCN , CH_2O , восстановление NO_2 до NO и окисление CH_2O с суммарным тепловым эффектом 70–140 кал/г, который подтверждается термопарными измерениями. Газофазные реакции, влияющие в определенной степени на процесс горения, происходят в узкой зоне холодного пламени с тепловыделением 325 кал/г, при этом важная роль среди множества предполагаемых элементарных реакций принадлежит окислению цианистого водорода в отличие, например, от баллистических порохов.

Таким образом, резюмируя изложенное, можно сделать вывод о неоднозначности механизмов горения нитраминов, развиваемых в литературе. Тем не менее общее, что следует из разных механизмов, сводится к тому, что, как и для органических окислителей, здесь, вероятнее всего, доминирует смешанный режим горения, при котором процессы в конденсированной и газовой фазах протекают последовательно-параллельно и вносят приблизительно равный вклад в характеристики горения, который, однако, может варьировать при изменении давления. Можно предположить, что, например, величина v для октогена, равная 0,4–0,5 при субатмосферных давлениях, связана с протеканием разложения в пенной зоне (в газовых пузырьках по реакции первого порядка и в жидкой фазе), а величина $v = 0,9 + 1,0$ при более высоких давлениях (> 40 атм) обусловлена бимолекулярными газовыми реакциями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Струнин В.А., Фирсов А.Н., Шкадинский К.Г., Манелис Г.Б. // Физика горения и взрыва. 1986. Т. 22, № 1. С. 3–9.
2. Струнин В.А., Фирсов А.Н., Шкадинский К.Г., Манелис Г.Б. Там же. С. 40–47.
3. Мержанов А.Г., Филоненко А.К. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 152, № 1. С. 143–146.
4. Korobeinichev O.P., Tereshenko A.G. // Acta astronaut. 1979. Vol. 6. P. 385–390.
5. Коробейников О.П., Орлов В.Н. // Хим. физика. 1983. Т. 2, № 11. С. 1585–1590.
6. Benneken M., Caveny L.H., Vichnevetsky R.J., Summerfield M. // XVI Symp. (Intern.) on combustion. Pittsburgh (Pa.): Combust. Inst., 1976. P. 1223–1233.
7. Farber M., Srivastava R.D. // Chem. Phys. Lett. 1981. Vol. 80, N 2. P. 345–349.
8. Коробейников О.П., Куйбида Л.В., Мадирбаев В.Ж. // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20, № 3. С. 43–46.

20.1. Квазигомогенные смеси

При достаточно малом размере частиц окислителя (субмикронных размеров) конденсированную зону можно считать квазигомогенной и равномерной относительно распределения температур в поперечном направлении. Рассмотрим в этом приближении модель горения смесевого топлива, состоящего из перхлората аммония и полимерного связующего [1]. Основные процессы, протекающие в конденсированной зоне, следующие:

1. Термическое разложение и сублимация окислителя.
2. Деструкция горючего.
3. Окисление горючего продуктами разложения окислителя.

Влияние газофазных реакций можно учитывать в этой модели заданием определенной величины дополнительного тепла в тепловом балансе на поверхности горения.

Уравнения, описывающие процесс горения:

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} - c U_m \frac{dT}{dx} + Q_1 W_1 - Q_2 W_2 + Q_3 W_3 = 0;$$

$$-U_m \frac{d\eta}{dx} + w_1 = 0, \quad -U_m \frac{d\varphi}{dx} + w_2 = 0, \quad -U_m \frac{dj}{dx} + w_3 = 0.$$

Граничные условия:

$$\text{при } x = -\infty \quad \eta = \varphi = j = 0, \quad T = T_0;$$

$$\text{при } x = 0 \quad \eta = \eta_n, \quad \varphi = \varphi_n, \quad j = j_n, \quad T = T_n.$$

Первый интеграл первого уравнения дает тепловой баланс в конденсированной фазе:

$$c(T_n - T_0) = Q_1 \eta_n - Q_2 \varphi_n + Q_3 j_n + \Delta Q_r.$$

Используя приближение Я.Б. Зельдовича, получим выражение для скорости горения

$$U_m^2 = \frac{2\lambda \int_{T_0}^{T_n} (Q_1 w_1 - Q_2 w_2 + Q_3 w_3) dT}{c^2 (T_n - T_0)^2}.$$

Величины η_n , φ_n и j_n — глубины превращения компонентов в реакциях разложения окислителя, деструкции и окисления горючего — должны находиться из дополнительных условий.

Будем считать, что лидирующим процессом является экзотермическое разложение окислителя, доля которого в топливе, как правило, велика (80–90%). Тогда φ_n и j_n можно найти, разделив друг на друга соответствующие кинетические уравнения, и

получить приближенные выражения, в которых эти характеристики зависят от соотношения кинетических констант на поверхности горения:

$$\varphi_n = \int_0^{\eta_n} \frac{w_2}{w_1} d\eta \approx \frac{w_2(T_n)}{w_1(T_n)} \eta_n, \quad j_n = \int_0^{\eta_n} \frac{w_3}{w_1} d\eta \approx \frac{w_3(T_n)}{w_1(T_n)} \eta_n.$$

Глубина превращения окислителя ограничена его сублимацией и диспергированием.

$$\eta_n = 1 - \eta_c - \eta_d, \quad P = \left(1 + f \frac{1 - \eta_c}{\eta_c} \right) B \exp(-L / RT_n).$$

Рассмотрим простейшие случаи реакций нулевого порядка:

$$w_1 = \rho_{01} k_{01} \exp(-E_1 / RT_n), \quad w_2 = \rho_{02} k_{02} \exp(-E_2 / RT_n), \quad w_3 = \rho_r k_{03} \exp(-E_3 / RT_n).$$

Для частичного окисления горючего в пределах конденсированной зоны можно учесть диффузию окислителя (в растворенном и газовом состояниях) с помощью известных формул:

$$w_3 = S \rho_r \sqrt{D_k k_{03} \exp(-E_3 / RT_n)} \quad (\text{для плавящегося горючего})$$

$$w_3 = \frac{S \rho_r K_D K_3}{K_3 + K_D} \quad (\text{для твердого горючего})$$

где $K_D \sim D_r$, S – удельная поверхность частиц компонентов, D_k и D_r – коэффициенты диффузии в конденсированной и газовой средах.

Качественный анализ этих выражений позволяет сделать следующие выводы:

1. Увеличение скорости разложения окислителя вызывает двоякий эффект: увеличивает скорость горения, поскольку $U_m \sim \sqrt{w_1}$, и уменьшает ее в результате снижения доли окисленного горючего, так как $j_n \sim w_3/w_1$. В предельном случае $w_3 \ll w_1$, когда окислитель разлагается столь быстро, что горючее не успевает окислиться в к-зоне, а поступающий теплоподвод из газовой зоны не может компенсировать затраты тепла на прогрев и деструкцию горючего, скорость горения может уменьшиться при введении горючего в такую топливную систему (рис. 20.1.1).

2. Увеличение скорости газификации (деструкция, испарение) понижает скорость горения, так как эти процессы протекают с поглощением тепла и, кроме того, как конкуренты снижают степень окисления горючего (T_n падает).

3. Увеличение скорости окисления горючего в конденсированной зоне увеличивает скорость горения, в основном за счет повышения T_n . Способы повышения w_3 известны: увеличение константы скорости (катализ), удельной поверхности, концентрации окислителя (давление). Поскольку скорость окислительного пиролиза горючего растет, как правило, симбатно скорости деструкции, то целесообразно использовать достаточно термостабильные горючие, но содержащие активные группы, окисляющиеся быстро и с высокой теплотой. Следует отметить, что эффективность факторов, ускоряющих окисление, существенно выше в конденсированной фазе, где требуется окислить очень малое количество горючего, чтобы повысить T_n , по сравнению с газовой фазой, теплоприход откуда обратно пропорционален скорости горения.

Влияние кинетических параметров рассмотренных реакций на коэффициент давления и температурный коэффициент представлены на рис. 20.1.2 и 20.1.3. Величина v для чистого окислителя падает с увеличением давления вследствие ослабления сублимации. В смесевых системах он возрастает, если окисление горючего протекает

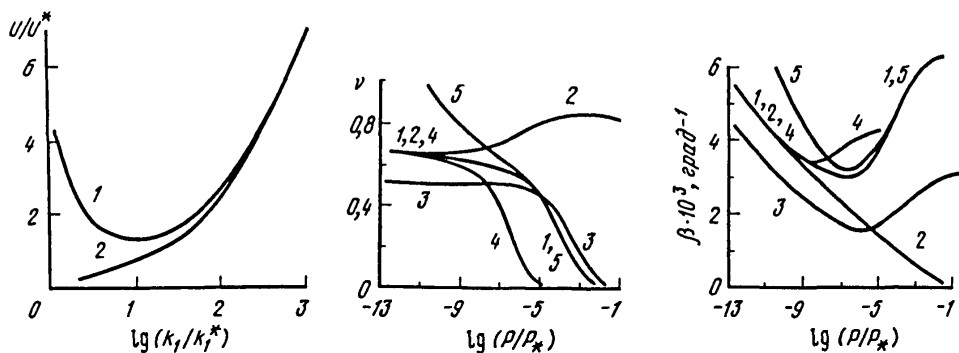


Рис. 20.1.1. Зависимость скорости горения от скорости разложения окислителя

1 – смешевая система, 2 – окислитель

Рис. 20.1.2. Зависимость коэффициента ν от давления

1 – окислитель, 2–5 – смешевые топлива (2 – $E_3 > E_1$; 3 – $E_3 < E_1$; 4 – $E_2 > E_1$; 5 – $E_2 < E_1$)

Рис. 20.1.3. Зависимость температурного коэффициента скорости горения β от давления

Обозначения см. на рис. 20.1.2

с большей энергией активации, чем разложение окислителя, и снижается при обратном соотношении. В случае деструкции горючего ν снижается, но степень его уменьшения также зависит от соотношения E_2 и E_1 .

Для температурного коэффициента характерно наличие минимума на кривой $\beta(P)$; глубина и ширина обусловленной им "ямы" или его исчезновение также определяют соответствующими изменениями кинетических параметров.

Рассмотрим в рамках квазигомогенной модели некоторые экспериментальные факты. Нами были изучены модельные смешевые неотвержденные топлива, содержащие перхлорат аммония (< 50 мк), пластифицированный бутилкаучук и различные ферроценовые катализаторы [2].

Исследование кинетики термического разложения этих смесей по тепловыделению на дифференциальном автоматическом калориметре показало сложный характер процесса. Имеются две стадии, в ходе которых происходит взаимодействие перхлората аммония и ферроценового катализатора – образование соли феррицина на поверхности частиц ПХА – и объемное каталитическое окисление горючих – органической части катализатора и пластифицированного каучука. Полученные данные по кинетическим константам и тепловым эффектам грунто-процесса разложения смешевой системы были использованы для расчета характеристик горения (табл. 20.1). Оказалось, что первая, быстрая, стадия разложения успевает полностью завер-

Таблица 20.1

Характеристики горения смешевой системы ПХА (85%) + БК (15%) + 3% диметилферроцена (сверх 100%) при 40 атм

U , см/с		ν		T_n , °K (расчет)	$c(T_n - E_0)$ (расчет)	η_p (расчет)
расчет	эксперимент	расчет	эксперимент			
1,1	1,9	0,46	0,40	1000	210	0,28

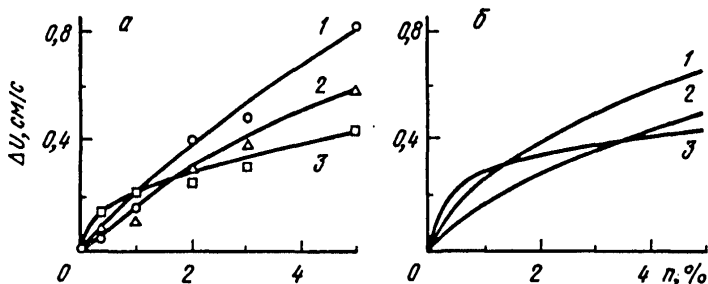
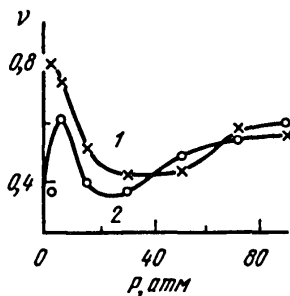


Рис. 20.1.4. Зависимость прироста скорости горения от концентраций катализатора при 40 атм

a – эксперимент, *б* – расчет. 1 – диметилферроцен, 2 – диэтилферроцен, 3 – диизопропилферроцен

Рис. 20.1.5. Изменение коэффициента ν с давлением для смесевых систем на основе ПХА и бутилкаучука

1 – без катализатора, 2 – с ферроценовым катализатором



шиться на начальных участках фронта горения, вероятно, уже в зоне прогрева, что по своему влиянию эквивалентно повышению начальной температуры на соответствующую величину $\Delta T_0 = Q_1/c$. Вторая стадия протекает в основной реакционной зоне, но глубина ее протекания ограничена сублимацией ПХА.

Показательной иллюстрацией хорошей корреляции между теорией и экспериментом является зависимость относительного прироста скорости горения от концентрации алкилферроценовых катализаторов (рис. 20.1.4). Здесь специфика сложной кинетики, связанной со стадийностью и химическим строением катализатора, отражается в полной мере на характеристиках горения.

Полученные результаты были использованы для установления факторов, обеспечивающих высокую эффективность ферроценовых катализаторов. Ими оказались содержание железа в соединении и структура органической части. Было обнаружено, что относительный прирост скорости горения возрастает в следующем ряду заместителей в ферроценовом кольце: алкил, карбонил, гидроксил, нитрил, альдегидная группа, фульвеновая группа, алкины и алкены, характеризуя тем самым активность функциональных групп в конденсированной зоне горения. Наблюдалось также влияние соотношения теплот первой и второй стадий терморазложения на коэффициент давления: так, величина ν снижается с увеличением соотношения Q_1/Q_2 , а зависимость ν от концентрации катализатора имеет минимум в эксперименте и расчете.

Зависимость $\nu(P)$ для этих смесевых систем имеет довольно сложный характер (рис. 20.1.5). Образование максимума на кривых и сопоставление его с зависимостью $\nu(P)$ для дефлаграции ПХА, хотя он сдвинут в случае смеси к более низким давлениям, говорит о том, что, действительно, лидирующим процессом является превращение ПХА. Сложный вид зависимости $\nu(P)$ в качественном отношении коррелирует с

теоретическими кривыми на рис. 20.1.2, однако некоторые особенности поведения в области высоких давлений (минимум и последующий рост v) требуют привлечения других процессов при горении, которые будут обсуждены в дальнейшем. Отметим также, что введение ферроценовых катализаторов приводит к снижению v при давлениях, меньших 40 атм, которое особенно значительно при ~ 1 атм.

Очевидная связь между закономерностями терморазложения и горения была обнаружена для многих других неорганических и металлоорганических катализаторов и ингибиторов. В частности, имелась корреляция между ингибирующим действием фторида лития, особенно в сочетании с перхлоратом лития, на скорость горения и скорость разложения смесевых систем. В случае перманганата калия, который активно ускоряет распад ПХА в твердой фазе, при горении обнаружена неоднозначность его действия. При изоморфном введении KMnO_4 в кристаллы ПХА скорость горения снижается, тогда как при нанесении его на поверхность частиц ПХА она повышается, что нами было объяснено конкуренцией двух факторов: усилением диспергирования (в первом случае) и ускорением разложения ПХА с поверхности (во втором случае).

Зависимость температурного коэффициента от давления для модельного смесового топлива, имеющая минимум, также качественно согласуется с расчетными кривыми (рис. 20.1.3), при этом введение октогена как охлаждающего компонента (скорость падает) в этот состав закономерно приводит, в соответствии с теорией, к повышению β . Таким образом, модель горения квазигомогенного топлива, основанная на процессах в конденсированной зоне горения, способна в определенной мере объяснить на качественном, а иногда и количественном уровне наблюдаемые закономерности и особенности горения и дать определенные рекомендации по целенаправленному изменению характеристик горения.

20.2. Слоевые системы

Для лучшего понимания механизма горения смесевых топлив и уяснения роли химической кинетики, процессов тепло- и массообмена в исследовательской практике широко используются так называемые слоевые модели горения: "сэндвич" – система из слоев горючего и окислителя, упорядоченных в продольном направлении к фронту горения, и "химическая дуга" – система, состоящая из пластин или цилиндров горючего и окислителя, прижатых друг к другу торцевыми поверхностями, между которыми, в зазоре, происходит горение.

"Химическая дуга"

Впервые эту систему использовал Андерсен [3] при изучении горения систем с нитратом аммония. Рассмотрим ее с теоретических позиций для случая гетерогенной реакции окисления твердого горючего [4].

Задача сводится к решению уравнений гидродинамики и тепломассопереноса в газовой прослойке и уравнений химической кинетики на поверхности компонентов. При малых числах Рейнольдса справедливы основные положения теории пограничного слоя. Предполагаем, что течение газа в межторцевом пространстве ламинарное и стационарное, числа Прандтля и Льюиса равны 1, теплофизические свойства, в том числе и плотность газа, постоянны, скорости регрессии (выгорания) компонентов и температуры поверхности не зависят от координаты y .

Стационарный процесс горения описывается следующими уравнениями:

$$\frac{\partial \rho U_x}{\partial x} + \frac{\partial \rho U_y}{\partial y} = 0,$$

$$\mu \Delta U_x - \rho U_x \frac{\partial U_x}{\partial x} - \rho U_y \frac{\partial U_x}{\partial y} = \frac{\partial P}{\partial x},$$

$$\mu U_y - \rho U_x \frac{\partial U_y}{\partial x} - \rho U_y \frac{\partial U_y}{\partial y} = \frac{\partial P}{\partial y},$$

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - c \rho U_x \frac{\partial T}{\partial x} = 0,$$

$$D \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial x^2} - U_x \frac{\partial \rho_i}{\partial x} = 0.$$

Условия на поверхности окислителя ($x = x_0$):

$$T = T_1, \quad \rho_i = \rho_1,$$

$$\alpha U_{m1} = U_{m1} \frac{\rho_1}{\rho} + D \frac{\partial \rho}{\partial x} \Big|_{x=x_0},$$

$$U_{m1} c (T_1 - T_0) = U_{m1} Q_1 - \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=x_0},$$

$$\rho_1 = \alpha B \exp(-L/RT_1) \quad (\text{для сублимирующего окислителя}),$$

$$U_{m1} = A \exp(-E_1/2RT_1) \quad (\text{для разлагающегося окислителя}).$$

Условия на поверхности горючего ($x = 0$):

$$T = T_2, \quad \rho_i = \rho_2,$$

$$-\alpha_j U_{m2} = U_{m2} \frac{\rho_2}{\rho} - D \frac{\partial \rho}{\partial x} \Big|_{x=0},$$

$$U_{m2} c (T_2 - T_0) = U_{m2} Q_2 + \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0},$$

$$U_{m2} = \rho_2 k_{02} \exp(-E_2 / RT_2).$$

Здесь U – скорость газа; U_m – массовая скорость горения; μ – вязкость; α, j – стехиометрические коэффициенты.

Тепло-массообмен в системе имеет сложный характер, который можно выявить путем анализа зависимости числа Нуссельта от числа Рейнольдса. Как было показано нами, в области чисел Рейнольдса, меньших 1, зависимость $Nu = F(Re)$ является слабой и $Nu \approx 1$. Поэтому специфику явления, связанную с протеканием процесса в различных режимах, исследуем в упрощенной постановке, предположив $Nu = \text{const}$.

Из подобия полей концентраций и температур следует, что связь между концентрацией газа-окислителя и температурой выражается соотношением

$$\rho = a + bT, \text{ где } a \text{ и } b - \text{коэффициенты.}$$

Используя граничные условия, получим зависимость концентрации на поверхности горючего от температуры в виде:

$$\rho_2 = \rho \frac{\alpha [Q_2 + jQ_1 - (1+j)c(T_2 - T_0)]}{Q_2 - Q_1}.$$

Скорости горения горючего и окислителя

$$U_{m2} = \rho k_{02} \exp(-E_2 / RT_2) \frac{\alpha [Q_2 + jQ_1 - (1+j)c(T_2 - T_0)]}{Q_2 - Q_1},$$

$$U_{m1} = \frac{Q_2 - c(T_2 - T_0)}{c(T_1 - T_0) - Q_1} U_{m2}.$$

Расстояние между поверхностями

$$x_0 = \frac{\lambda \text{Nu} (Q_2 - Q_1) (T_2 - T_0)}{\rho k_{02} \exp(-E_2 / RT_2) \alpha [Q_2 + jQ_1 - (1+j)c(T_2 - T_0)] [Q_2 - c(T_2 - T_0)]}.$$

Величина T_1 находится из следующих трансцендентных уравнений:

1. В случае сублимирующего окислителя

$$\rho \frac{Q_2 + jQ_1 - (1+j)c(T_1 - T_0)}{Q_2 - Q_1} = B \exp(-L / RT_1). \quad (20.2.1)$$

2. В случае разлагающегося окислителя

$$\frac{\alpha [Q_2 + jQ_1 - (1+j)c(T_2 - T_0)]}{Q_2 - Q_1} \frac{Q_2 - c(T_2 - T_0)}{c(T_1 - T_0) - Q_1} = \frac{A \exp(-E_1 / RT_1)}{\rho k_{02} \exp(-E_2 / RT_2)}.$$

Наконец, связь между толщиной зазора и силой прижатия компонентов F находится из известного ранее соотношения

$$F = \int_0^{y_0} (\rho - \rho_0) 2\pi y dy = \frac{3}{2} \frac{\pi \mu y_0^4 (U_{m1} + U_{m2})}{\rho x_0^3}.$$

Проанализируем полученные результаты. На рис. 20.2.1 показаны расчетные характеристики для случая сублимирующего окислителя. При малых x_0 температуры поверхности обоих компонентов низки и близки друг к другу. Скорости малы, соотношение скоростей далеко от стехиометрии. Окислитель играет роль "холодильника", берущего от горючего тепло на нагрев и газификацию. Процесс развивается в этих условиях в медленном кинетическом режиме.

При достижении критического условия процесс переходит через промежуточную неустойчивую область в диффузионный режим, для которого характерно резкое возрастание температуры поверхности горючего, приближающейся к максимальной, и падение концентрации окислителя. В дальнейшем происходит уменьшение скорости регрессии горючего, которое при больших x_0 следует чисто диффузионному закону: $U_{m2} \sim 1/x_0$ и $x_0 \sim \sqrt{t}$. Соотношение скоростей сначала увеличивается, а затем стремится к постоянной величине.

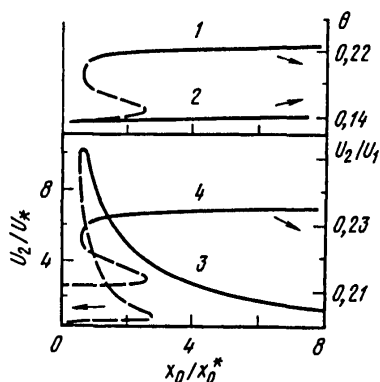


Рис. 20.2.1. Расчетная зависимость характеристик горения от расстояния между окислителем и горючим в системе "химическая дуга" в безразмерном виде

1, 3 – температура поверхности и скорость горения горючего, 2 – температура поверхности окислителя, 4 – отношение скоростей горения компонентов

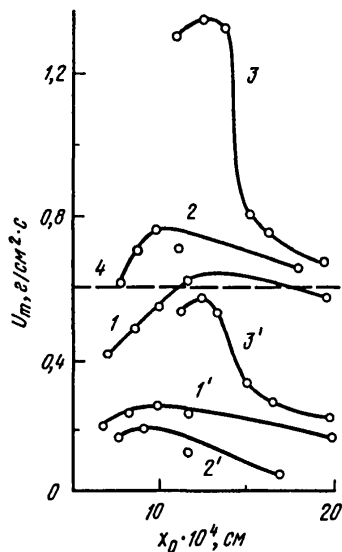


Рис. 20.2.2. Экспериментальная зависимость скорости горения компонентов от расстояния между ними

1, 1' – PXA + ПММА; 2, 2' – PXA + полиэтилен; 3, 3' – PXA + уголь, 4 – PXA

Параметры сублимации окислителя влияют следующим образом. Увеличение температуры поверхности окислителя, адекватное повышению внешнего давления, увеличивает скорость регрессии горючего, а увеличение теплоты сублимации уменьшает скорость. В обоих случаях наблюдается ускорение выхода на диффузионный режим горения.

В случае разлагающегося окислителя характеристики процесса определяются соотношением между кинетическими константами обоих процессов, что ограничивает возможность существования стационарных режимов. Температура поверхности окислителя не остается постоянной, как в предыдущем случае, а может сразу уменьшаться или проходить через максимум. Если теплота разложения окислителя положительна и он способен к дефлаграции (ПХА), то соотношение скоростей регрессии U_{m2}/U_{m1} в диффузионной области падает с увеличением x_0 , так как при этом $U_{m1} \rightarrow \text{const}$, $U_{m2} \rightarrow 0$.

Соотношение скоростей также может сильно отличаться от стехиометрического, особенно при $x_0 \rightarrow 0$ и $x_0 \rightarrow \infty$. Поэтому значительная часть газа-окислителя выходит из прослойки в окружающую среду непрореагировавшей, что является спецификой реагирования компонентов в данной системе.

Модель "химическая дуга" может быть полезна не только для понимания механизма горения смесевых топлив, но и для нахождения кинетических параметров процесса по характеристикам горения.

Экспериментальное изучение слоевой системы "химическая дуга" [5] проводилось на приборе, в котором цилиндрические столбики горючего и окислителя прижимались торцевыми поверхностями при помощи штока и пружины. Сила прижатия образцов определялась степенью сжатия пружины. Для фиксации зоны горения столбик окислителя упирался в тонкую вольфрамовую иглу. Движение штоков и связанных с ними лампочек фиксировалось по ходу сгорания образцов на пленке фоторегистратора и таким образом измерялись скорости горения. Эксперименты проводились в бомбе постоянного давления в атмосфере азота при давлениях 20–100 атм. Диаметр образцов равнялся 9 мм, высота 10–15 мм.

На рис. 20.2.2 представлены зависимости массовой скорости сгорания прессованного ПХА (плотность 1,88 г/см³, диаметр частиц 160–220 мк) и столбиков ПММА, полиэтилена и угля от толщины зазора между ними, рассчитанной по формуле (20.2.1). Кривые имеют максимум. Наибольшие скорости выгорания имеют системы с углем, наименьшие – с ПММА, при этом с полиэтиленом и углем скорость дефлаграции ПХА выше скорости горения чистого окислителя, а с ПММА она меньше. Соотношение массовых скоростей горения в зависимости от расстояния также выражается кривой с минимумом, особенно в области малых значений x_0 : горючего газифицируется больше, чем требуется по реакции. При увеличении размера зазора это отношение уменьшается и приближается к стехиометрии.

Сравнение полученных экспериментальных результатов с теорией показывает качественную корреляцию. Действительно, резкое повышение скорости горения до максимальной величины и последующее падение означает переход от кинетического режима к диффузионному. В случае с ПММА, газификация которого происходит с поглощением тепла, горючее играет роль своеобразного холодильника, забирая от ПХА тепло на нагрев и газификацию, в результате чего скорость сгорания самого ПХА становится меньше. В случае системы с углем картина противоположна: здесь горючее газифицируется в результате гетерогенной экзотермической реакции окисления и поэтому служит нагревателем по отношению к ПХА, скорость которого становится выше скорости дефлаграции этого вещества.

"Сэндвич"

Для этой слоевой системы рассмотрим случай, при котором окислитель способен к экзотермическому разложению и сублимации, а горючее частично окисляется гетерогенным образом продуктами разложения окислителя, частично разрушает и газифицируется [6, 7]. В целях упрощения задачи все процессы предполагаются происходящими на поверхности компонентов. Температура и концентрация газообразного окислителя, а также кинетические характеристики полагаются усредненными в пределах каждого из слоев. Взаимодействие между слоями учитывается введением коэффициентов тепло- и массообмена в поперечном направлении как в конденсированной, так и в газовой зоне вида: $\alpha_k = Nu_k \lambda_k / L$ и $\alpha_r = Nu_r \lambda_r / L$. Обозначения: L – толщина "сэндвича", ϕ – доля окислителя, j – стехиометрический коэффициент.

Соответствующие уравнения, описывающие процессы, имеют вид:
Газовая фаза ($y > 0$):

$$\lambda_r \frac{d^2 T_1}{dy^2} - c U_m \frac{dT_1}{dy} - \frac{\alpha_r}{\phi L} (T_1 - T_2) = 0,$$

$$\lambda_r \frac{d^2 T_2}{dy^2} - c U_m \frac{dT_2}{dy} + \frac{\alpha_r}{(1-\varphi)L} (T_1 - T_2) = 0,$$

В стационарном режиме горения выполняется условие равенства массовых скоростей выгорания компонентов

$$U_{m1} = U_p + U_c, \quad U_{m2} = U_{ок} + U_d, \quad U_{m1} = U_{m2} = U_m,$$

при этом определяющими являются скорости разложения окислителя (U_p) и окисления горючего ($U_{ок}$), а скорости сублимации (U_c) и деструкции (U_d) находятся из баланса.

Суть решения аналитической задачи свелась к следующим процедурам. Путем вычитания дифференциальных уравнений тепло- и массообмена в слоях компонентов и последующего интегрирования с использованием граничных условий находятся разницы средних температур и концентраций на поверхности горения слоев окислителя и горючего:

$$T_{1п} - T_{2п} = \frac{2[Q_p(1-\eta_c) - Q_c\eta_c + Q_d(1-\eta_{ок}) - Q_{ок}\eta_{ок}]/c}{\sqrt{1 + \frac{4Nu_k\lambda_k^2}{\varphi(1-\varphi)c^2L^2U_m^2}} + \sqrt{1 + \frac{4Nu_r\lambda_r^2}{\varphi(1-\varphi)c^2L^2U_m^2}}},$$

$$a_{1п} - a_{2п} = \frac{2(\eta_c + j\eta_{ок})}{1 + \sqrt{1 + \frac{4Nu_r\lambda_r^2}{\varphi(1-\varphi)c^2L^2U_m^2}}}.$$

При сложении и интегрировании этих же уравнений, предварительно умноженных на φ и $(1-\varphi)$ соответственно, получаем:

$$\varphi T_{1п} + (1-\varphi)T_{2п} = T_0 + \varphi \frac{Q_p(1-\eta_{п}) - Q_c\eta_c}{c} + (1-\varphi) \frac{Q_{ок}\eta_{ок} - Q_d(1-\eta_{ок})}{c} = T_{\infty},$$

$$\varphi a_{1п} + (1-\varphi)a_{2п} = \varphi\eta_c - (1-\varphi)j\eta_{ок} = a_{\infty}.$$

В итоге получалась сложная трансцендентная система уравнений, включающая неизвестные и исходные параметры задачи. Для расчетов оказался удобным следующий алгоритм.

В качестве исходной расчетной характеристики принимается $T_{1п}$. Далее находится величина $a_{1п}$. Из балансовых соотношений можно выразить U_m и, исключив этот параметр, получить квадратное уравнение относительно $a_{2п}$. И наконец, два уравнения для разности температур и концентраций используем для нахождения зависимости вида $F_1(L, T_{2п}) = 0$ и $F_2(L, T_{2п}) = 0$, откуда численно определяются неизвестные задачи. При необходимости можно найти пространственные профили T и a_n в каждом из слоев.

Все параметры данной модели можно разделить по функциональным признакам. Внутренние химические параметры характеризуют кинетику, теплофизические – тепло- и массообмен. К третьей группе следует отнести свойства топлива (размер слоя, состав), к последней – внешние условия (давление, начальная температура).

В качестве первой и второй групп параметров выбирались значения, отвечающие окислителю типа ПХА и гетерогенно реагирующего горючего. На рис. 20.2.3

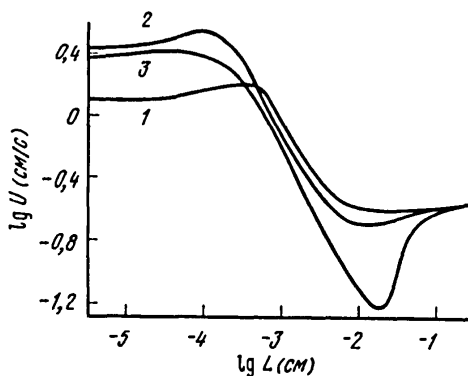
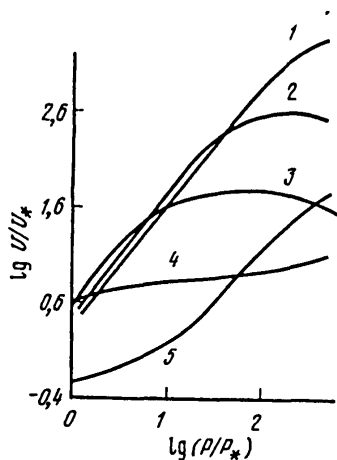


Рис. 20.2.3. Расчетная зависимость скорости горения "сэндвича" от его размера при различных соотношениях окислителя и горючего (ϕ)

ϕ равно: 1 – 0,9; 2 – 0,7; 3 – 0,4

Рис. 20.2.4. Расчетная зависимость скорости горения "сэндвича" от давления

Размер "сэндвича" увеличивается при переходе от кривой 1 к кривой 5



представлена расчетная зависимость скорости горения от суммарного размера "сэндвича" для различных соотношений компонентов. При очень малых L режим горения соответствует квазигомогенному характеру состава: температуры и концентрации в слоях практически одинаковы. С увеличением L наблюдается повышение U_m , более сильное при $\phi = 0,7$ и $0,9$. Назовем этот участок кривой первой аномальной ветвью, поскольку принято считать во всех моделях горения смесевых топлив, что скорость горения может только уменьшаться при увеличении характерного размера компонента. Аномальность обусловлена тем, что в этой области растет дисбаланс T_n и a_n в слоях, при этом температура на поверхности горючего повышается вследствие принятой в расчете высокой экзотермичности гетерогенного окисления, а концентрация газа-окислителя падает, однако в совокупности скорость окисления горючего, которая в данных условиях ведет процесс горения, возрастает.

При дальнейшем увеличении L зависимость $U_m(L)$ приобретает нормальный, типичный характер (скорость падает), что связано с возрастанием роли диффузионного фактора и уменьшением a_{2n} .

При определенном размере слоя значения U_m , продолжая уменьшаться, становятся меньше значений, соответствующих горению чистого окислителя без участия горючего. Температура поверхности горючего меньше, чем у окислителя, тепловой поток направлен от окислителя к горючему, степень окисления горючего становится низкой, т.е. горючее играет роль холодильника по отношению к окислителю.

Наконец, в области достаточно больших размеров, по порядку равных толщине прогретого слоя, появляется вторая аномальная ветвь (теплообменная), которая связана с уменьшением воздействия оттока тепла от окислителя к горючему до нуля и выходом процесса на автономный режим горения окислителя без участия горючего (при $L \rightarrow \infty$).

Заметим, что вне рамок рассмотренной усредненной модели остается режим горе-

ния в месте контакта горючего и окислителя, который может реализоваться на практике. Его анализ возможен в модели неоднородного горения, которая рассмотрена в разд. 20.2. Характерные режимы, следующие из зависимостей $U(L)$, проявляются и в зависимостях скорости горения от давления (рис. 20.2.4): кинетический режим при очень малых характерных размерах (высокая степень зависимости), диффузионно-кинетическая область при средних размерах (ослабление зависимости, появление плато или отрицательная зависимость), теплообменный режим при увеличении размера (появление участка ускоренного роста U от P) и, наконец, возврат к кинетическому режиму при больших размерах (автономный режим горения чистого окислителя).

Отметим, что для систем с инертным горючим, слабо окисляющимся во фронте горения, наиболее типичен переход от режима горения с полностью прогретым горючим к автономному режиму горения с непрогретым горючим при увеличении давления, которое сопровождается усилением степени зависимости $U_m(P)$. Сложный характер зависимости U от давления и размера приводит к разнообразным видам зависимостей коэффициента давления и температурного коэффициента от давления: росту, падению и экстремумам.

Сопоставим полученные результаты с экспериментальными данными. Предварительно сделаем следующие замечания.

Первое касается того, что большинство опытов проведено для неупорядоченных смесевых систем с мелкими частицами окислителя и небольшое число – для упорядоченных систем с относительно большим размером слоя. Тем не менее имеются сведения [8], согласно которым скорости горения упорядоченных и неупорядоченных систем (смесь перхлората калия с ПММА) по абсолютной величине и характеру зависимости $U(d)$ относительно слабо отличаются друг от друга.

Другое замечание касается модели с ограниченным, частным характером (топливо с термостойким горючим, способным к гетерогенному окислению), тогда как в большинстве случаев смесевые топлива – это системы с газифицирующимися полимерными горючими. Однако тем и другим присущи общие факторы, учитываемые в модели: неоднородность, тепло- и массообмен между компонентами, зависимость скорости реакции окисления горючего от давления. Поэтому, не забывая о частном характере модели, был рассмотрен более широкий круг литературных данных.

Перечислим лишь некоторые из них, которые качественно коррелируют с полученными результатами:

1. Максимум на кривой $U(d)$ в области малых размеров (первая аномальная ветвь кинетической природы) наблюдался для нестехиометрических смесей ПХА с полистиролом [8].

2. Минимум в области достаточно крупных частиц (вторая аномальная ветвь теплообменной природы) неоднократно отмечался в опытах: для слоевой системы из ПХА и нафталина [9], смесевой системы с углеродом, для которой минимум на кривой смещается в сторону мелких частиц при повышении давления [10], смесевых составов с добавками алюминия, которые снижали скорость горения тем сильнее, чем меньше был размер их частиц [11].

3. Вытекающие из модели типы зависимости $U(P)$ наблюдались при сжигании различных конденсированных систем – смесей ПХА и перхлората калия с органическими горючими (полистирол, полипропилен, полиэфирный каучук и другие) и неорганическими (вольфрам, алюминий) [8].

4. Сложный вид зависимости температурного коэффициента от давления и размера

частиц (монотонное изменение или экстремум) обнаружен у смесей на основе ПХА, перхлората калия с различными горючими и дымного пороха [8].

Таким образом, рассмотренная модель с усреднением характеристик в слоях способна, несмотря на определенные приближения и ограниченный характер, объяснить ряд наблюдаемых экспериментальных зависимостей, полученных при горении смешанных систем. Однако она не дает верного представления о структуре фронта горения, которая может быть получена лишь в рамках неоднородной постановки задачи [7, 12].

В качестве нулевого приближения будем считать первоначально исходную поверхность горения плоской, найдем распределение температур и концентраций по поверхности горения, а затем, исходя из конкретных химических реакций, рассчитаем локальные скорости реагирования в каждой точке и форму самой поверхности. В целях упрощения анализа ограничимся реакцией разложения для окислителя, исключив его сублимацию, и реакцией окисления горючего, исключив его деструкцию.

Решение:

$$a_n = a_\infty + \frac{4(\alpha + j)}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin(k\pi\varphi) \cos(k\pi x / l)}{k \left[1 + \sqrt{1 + \left(\frac{2\pi k \lambda_r}{c U_{\max} l} \right)^2} \right]},$$

$$T_n = T_\infty - \frac{2(Q_{\text{ок}} - Q_p)}{c\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin(k\pi\varphi) \cos(k\pi x / l)}{k \left[\sqrt{1 + \left(\frac{2\pi k \lambda_r}{c U_{\max} l} \right)^2} + \sqrt{1 + \left(\frac{2\pi k \lambda_k}{c U_{\max} l} \right)^2} \right]},$$

где $a_\infty = \alpha\varphi - j(1 - \varphi)$, $T_\infty = T_0 + \frac{\varphi Q_p}{c} + \frac{(1 - \varphi)Q_{\text{ок}}}{c}$, $U = U_p = A_p \exp(-E_p / RT_n)$

($0 < x < \varphi l$) и $U = U_{\text{ок}} = a_n \rho_r A_{\text{ок}} \exp(-E_{\text{ок}} / RT_n)$ ($\varphi l < x < l$) $l = L/2$.

Профиль поверхности определяется с помощью соотношения $U = U_{\max} \cos\beta$, где β — угол между направлением движения фронта и нормалью в данной точке поверхности. Поскольку $dy/dx = \tan\beta$, получаем:

$$y = \int_{x_0}^x \frac{\sqrt{1 - (U / U_{\max})^2}}{U / U_{\max}} dx,$$

где за нулевую точку отсчета принята точка с максимальной скоростью и интегрирование ведется по обе стороны от этой точки.

Алгоритм расчета следующий. В качестве исходного независимого параметра принимали величину $r = U_{\max} l$, а затем рассчитывали a_n , T_n и U как функции $\xi \approx x/l$ (от 0 до 1), находили максимальную величину U , которую принимали за скорость, с которой распространяется фронт горения (U_{\max}). Далее определяли размер слоя $L = 2r/U_{\max}$ и профиль поверхности $\eta = y/l = F(\xi)$.

На рис. 20.2.5 показаны профили концентраций a_n , температур $\theta_n = cT_n/Q_p$, линейных скоростей разложения U_p , окисления горючего $U_{\text{ок}}$ и формы поверхности η . При

Рис. 20.2.5. Распределение характеристик на поверхности горения неоднородной модели "сэндвича" для различных размеров
 $a - L_1$, $b - L_2$, $L_2/L_1 = 5$

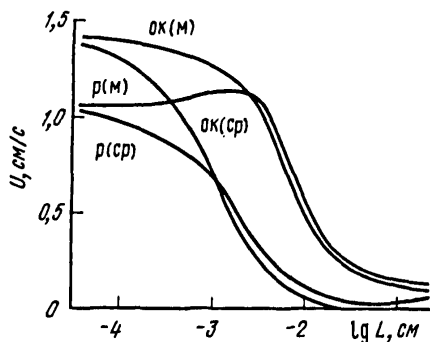
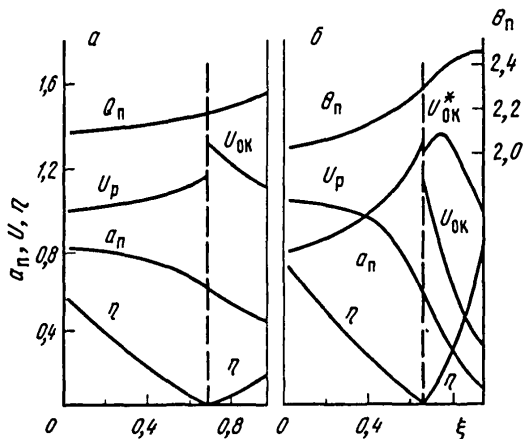
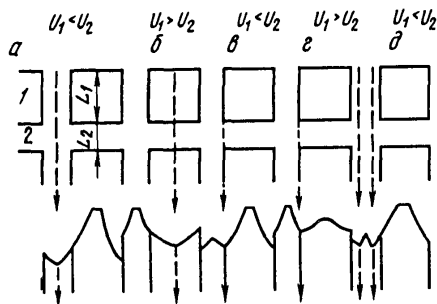


Рис. 20.2.6. Расчетная зависимость максимальных (на границе контакта) и средних скоростей выгорания окислителя и горючего от размера "сэндвича"

Обозначения: м – максимальная скорость, ср – средняя, ок – окисление, р – разложение

Рис. 20.2.7. Схема взаимодействия компонентов в упорядоченной смеси

$a, \delta - U_1 < U_2$; $b, z - U_1 > U_2$. 1 – частица первого компонента, 2 – прослойка второго компонента



малом размере "сэндвича" имеем слабое изменение этих характеристик, отвечающее квазигомогенности. Максимальная скорость процесса, которая в данном случае равна скорости окисления ($U_{\max} \rightarrow U_{\text{ок}}$), находится на границе контакта компонентов. Форма выемки образована двумя ветвями, одна из которых (для окислителя) почти прямая и имеет больший наклон, что адекватно меньшей и почти постоянной скорости выгорания.

При большем размере L изменения характеристик становятся сильнее. Максимальная скорость по-прежнему реализуется в месте контакта слоев, но скорость разложения становится больше и происходит смена ведущей стадии – лидера ($U_{\max} \rightarrow U_p$).

Следует отметить, что при некоторых соотношениях максимальная скорость процесса ($U_{\max} \rightarrow U_{\text{ок}}$) может располагаться не в месте контакта, а на некотором уда-

лении от него, определяемом дополнительным условием

$$\frac{\partial U_{\text{ок}}}{\partial x} = \frac{1}{a_{\text{п}}} \frac{\partial a_{\text{п}}}{\partial x} + \frac{E_{\text{ок}}}{RT_{\text{п}}^2} \frac{\partial T_{\text{п}}}{\partial x} = 0.$$

При дальнейшем увеличении размера "сэндвича", из-за все возрастающей диффузионной затрудненности подачи газа-окислителя к поверхности горючего, концентрация его и соответственно скорость окисления горючего падают до нуля на некотором расстоянии от границы контакта. Поэтому при больших L значения a_{∞} и T_{∞} вводилась поправка на недогорание, что позволило в некоторой мере смягчить некорректность модели.

На рис. 20.2.6 показана зависимость максимальных скоростей выгорания окислителя и горючего от размера слоя и их сравнение со средними скоростями, следующими из модели с усреднением. В качественном отношении зависимости в основном похожи: преимущественное падение скорости, смена лидера при определенном значении L . Различия состоят в следующем: в двумерной модели U_p проходит через максимум, при $L \rightarrow \infty$ обе скорости стремятся к постоянной величине, в усредненной модели скорость окисления уменьшается до 0 при конечном значении L , а скорость разложения, пройдя через минимум, стремится к скорости горения чистого окислителя при $L \rightarrow \infty$.

В случае, когда окисление горючего происходит с малым тепловым эффектом (горючее инертно и требует теплотрат на прогрев), картина качественно меняется: U_{max} реализуется в центре слоя окислителя ($x = 0$), где и находится лидирующая точка. Форма поверхности иная: впадина в центре окислителя с резким выступом в слое горючего.

Теоретическое и экспериментальное изучение слоевых систем как элементарных моделей имеет целью раскрыть механизм горения смесевых топлив, которые в большинстве своем представляют собой неупорядоченную систему частиц произвольной формы, помещенную в матрицу – полимерное связующее или вязкое горючее. Представим смесевую систему в виде упорядоченных кубиков одного из компонентов с характерным размером L_1 в среде другого компонента с характерным размером прослойки L_2 и рассмотрим различные взаимодействия в свете изложенных результатов.

Пусть в случае *a* (рис. 20.2.7) прослойка (квазигомогенное топливо с очень мелким окислителем) горит с большей скоростью, чем частица (ПХА, нитрамин), при этом взаимодействие между этими составляющими является чисто тепловым. Тогда скорость горения будет определяться скоростью распространения фронта по непрерывной матрице с учетом теплообмена, зависящего от характерного размера и концентрации частиц. Профиль поверхности представляет собой систему чередующихся выступов (компонент 1) и впадин (компонент 2) симметричной формы с лидирующей точкой в центре прослойки.

В случае *б* скорость сгорания частиц (например, быстрогорящее ВВ) больше скорости выгорания матрицы (квазигомогенное топливо или горючее) и лидирующая точка располагается в центре частицы, где образуется яма, а в матрице имеется выступ. Средняя скорость горения может быть определена приблизительно по формуле [8]

$$U = \frac{L_1 + L_2}{(L_1/U_1) + (L_2/U_2)},$$

где U_1 и U_2 – скорости распространения фронта по обоим компонентам, зависящие от теплообменных параметров. При этом необходимо также учитывать нестационарные явления, возникающие при переходе фронта от быстро горящего компонента к медленно горящему и связанную с этим задержку воспламенения.

Примеры в–д – случаи химического взаимодействия компонентов, при котором горячее в матрице окисляется продуктами разложения окислителя. Фронт горения распространяется по границе контакта (е–з). Выемка имеет несимметричную конфигурацию: оба компонента "горчат", стенка более крутая и выше у частицы ($U_1 < U_2$) или у матрицы ($U_1 > U_2$). В случае з реализуется режим горения, при котором лидирующая точка находится на некотором расстоянии от границы. Поверхность выгорания горячего имеет при $U_1 < U_2$ сложную форму с холмом посередине и двумя ямками и двумя лидирующими точками.

Такая структура поверхности горения качественно соответствует известным в экспериментальной практике наблюдениям поверхности погашенных образцов топлива на основе ПХА, у которых в некоторых случаях при низких давлениях частицы окислителя выступают над остальными компонентами, а при высоких – на поверхности образуются впадины, а также результатам изучения структуры поверхности горения сэндивичевых систем из ПХА, октогена и полимеров [13, 14].

Таким образом, основной вывод, следующий из изучения гетерофазных слоевых систем, в определенной мере моделирующих смесевые топлива, можно сформулировать следующим образом: сочетание химических (кинетики реакций) и физических (тепло-массообмен) взаимодействий компонентов в конденсированной и газовой зонах является причиной существования различных режимов горения: кинетического, диффузионно-кинетического, теплообменного, автономного, которые зависят, в первую очередь, от реакционной способности компонентов и характерных размеров.

Установление того или иного режима определяет, в конечном итоге, уровень скорости горения, ее зависимость от давления и начальной температуры, чувствительность к катализаторам, энергетическим и технологическим добавкам.

20.3. Смесевые топлива

Современный уровень знаний о механизме горения смесевых твердых топлив, вытекающий из теоретических и экспериментальных исследований, позволяет достаточно верно представить качественную картину развития процесса горения по всему фронту. В зоне прогрева происходят фазовые превращения отдельных компонентов и термическое разложение наиболее реакционноспособных соединений, что дает некоторый положительный или отрицательный вклад в начальную температуру. Далее выделяется компонент-лидер (как правило, это способный к дефлаграции окислитель), определяющий процесс горения. Одновременно происходят превращения других компонентов (горючесвязующие, энергетические, технологические, каталитические добавки) и их взаимодействие с основным компонентом или продуктами его разложения. В начале реакционной зоны процесс протекает в кинетическом режиме в виду хорошего контакта между компонентами и сравнительно низких температур. По мере выгорания реакционного слоя, его разрыхления, образования пор и пузырьков вступают в силу массо- и теплообменные факторы, в результате чего появляются диффузионные ограничения химических реакций и тепловая неоднородность конденсированной среды. Наконец, наступает момент формирования поверхности горения – понятия, которым повсеместно оперируют в различных тео-

рях горения конденсированных систем, но которое во многих случаях не является физически ясно обоснованным. В ряде случаев ограничиваются приданием ей определенного значения температуры, основываясь на тепловых эффектах химических реакций, часто определяемых произвольно, или выбирая ее такой, чтобы было соответствие экспериментальным данным.

Единственными факторами, способными дать физический смысл и количественное обоснование поверхности горения, являются процессы испарения (сублимации) и диспергирования. Если на основе первого фактора могут быть получены балансовые соотношения массы и тепла на поверхности, однозначно определяющие T_n , то в случае диспергирования теоретический анализ очень сложен и вряд ли может привести к количественным расчетным соотношениям, так как требует сведений не только о кинетике, термодинамике процесса в конденсированной зоне, но и о газодинамике, прочностных характеристиках среды, разрушаемых газовым потоком.

Кроме того, на характеристики поверхности горения влияет воздействие со стороны газозаженного пламени (теплоприход, массоприток активных продуктов, эрозия). В газовой фазе процесс горения также следует сложным путем. Для смесевой системы в литературе рассматриваются следующие основные типы пламен: кинетическое пламя окислителя, кинетически-диффузное пламя взаимодействия между газифицировавшимися горючим и окислителем, в основном вблизи границы компонентов (в так называемом "носике пламени"), и, наконец, отдаленное диффузионное пламя с конечной максимальной температурой горения, слабо влияющие на скорость горения. Степень температурной и концентрационной неоднородности газовой среды определяется в основном характерным размером частиц исходной системы, но может быть также связана с неоднородностью и неоднородностью поверхности горения, в результате чего развивается турбулентность потока, влияющая, наряду с диффузией, на массообмен. Математические методы решения горения смесевой системы, должны, по нашему мнению, исходить из следующего алгоритма: записываются в той или иной степени приближения дифференциальные уравнения для конденсированной и газовой зон горения при соответствующих граничных условиях и ищется решение для двух скоростей горения в обеих зонах:

$$U_{1m} = F_1(W_i, Q_i, T_n, P, L \text{ и др.}),$$

$$U_{2m} = F_2(W_i, Q_i, T_n, P, L \text{ и др.}).$$

Из совместного решения этих уравнений находится температура поверхности горения. Особенность такого метода нахождения T_n , состоит в том, что F_1 экспоненциально (сильно) зависит от T_n , тогда как F_2 зависит от T_n слабо. Поэтому всякая погрешность кинетических, термодинамических и других параметров в F_2 может сильно отразиться на T_n в F_1 и соответственно на значении скорости горения.

К счастью, процессы испарения и диспергирования играют, как уже отмечалось, стабилизирующую и регулирующую роль и не дают, например, подняться скорости горения до фантастического уровня при мощном тепловом потоке из газовой фазы.

Все сказанное относится к смешанным режимам. Для режимов однозонного горения математический анализ намного упрощается.

Рассмотрим некоторые экспериментальные результаты по горению смесевых топлив, которые могут дополнить имеющиеся сведения об их механизме горения.

Изученная нами модельная бинарная смесевая система из ПХА и октогена может служить иллюстрацией различного рода взаимодействий – химических и физических, между компонентами, каждый из которых способен к дефлаграции. На рис. 20.3.1

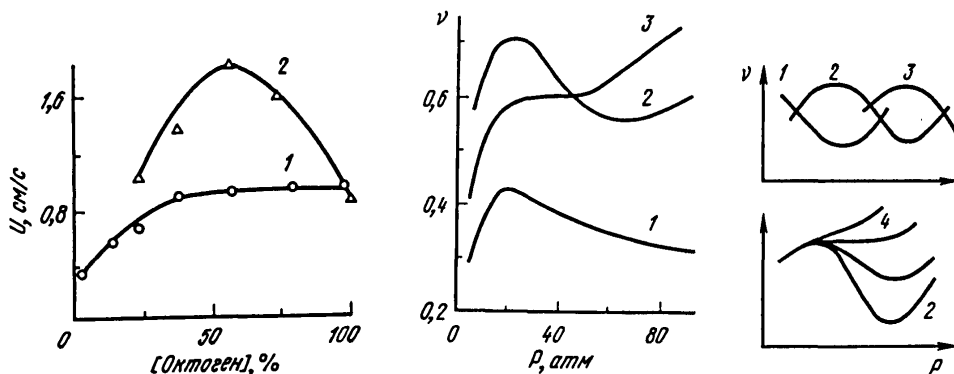


Рис. 20.3.1. Зависимость скорости горения смесей ПХА и октогена от соотношения между ними
1 – смесь из крупных частиц компонентов, 2 – смесь из мелких частиц компонентов

Рис. 20.3.2. Зависимость коэффициента ν от давления для смесевых топлив по данным [5, 8]
1 – ПХА + ПММА; 2 – ПХА + полистирол; 3 – ПХА + битум

Рис. 20.3.3. Схема трансформаций зависимости $\nu(P)$

Кривые: 1 – с минимумом, 2 – с минимумом и максимумом, 3 – с максимумом, 4 – с плато

представлены скорости горения прессованных образцов от концентрационного соотношения этих компонентов. В случае использования крупных частиц обоих веществ (ПХА: 160–330 мк, октоген: 1000–1200 мк) скорость горения не зависит от соотношения в диапазоне концентраций октогена 40–100%, т.е. в этих условиях частицы октогена способны образовать непрерывную матрицу, по которой фронт горения способен распространяться, невзирая на присутствие другого компонента, как в случае чистого вещества (автономное горение). При содержании октогена меньше 40% наблюдается падение скорости бинарной системы, т.е. в этом случае другой компонент (ПХА) оказывает тормозящее влияние на процесс горения за счет теплового (охлаждающего) воздействия и нарушения непрерывности матрицы. Картина не меняется, если в системе использовать достаточно мелкий ПХА (7–10 мк), оставив при этом прежний размер частиц октогена. Отметим, что подобные закономерности реализуются и при других давлениях (в диапазоне 20–100 атм). И лишь в случае использования тонкодисперсных фракций обоих компонентов (ПХА: 7–10 мк, октоген: < 140 мк) зависимость кардинально меняется: в диапазоне концентраций октогена 20–80% происходит существенное увеличение скоростей горения по сравнению с грубодисперсными компонентами и наблюдается появление максимума, что указывает на химическое взаимодействие между веществами, при котором октоген и продукты его распада играют в основном роль горючего по отношению к более реактивным продуктам разложения ПХА (оксиды хлора). То, что существенный вклад в это химическое взаимодействие могут внести процессы в конденсированной зоне, подтверждается опытами по тепловыделению при разложении бинарных систем, изученных на дифференциальном автоматическом калориметре: максимальная скорость тепловыделения в случае грубодисперсных фракций веществ (~ 100 кал/г · ч) является примерно средней по сравнению со скоростью чистых веществ, хотя и сдвинута по времени, тогда как в случае тонкодисперсных фракций максимальная скорость возрастает до ~ 250 кал/г · ч. Таким образом, режимы горения с химическим и теплообменным взаимодействием и автономного горения, рассмотренные для слоевых

систем, проявляются и в закономерностях горения неупорядоченных смесевых топлив.

Полезную информацию о механизме горения смесевых топлив может дать детальный анализ зависимости скорости горения от давления с помощью метода сглаживающего сплайна и обработки многочисленных экспериментальных результатов, собранных нами в банке данных [15–17]. Сущность этого метода заключается в описании, на конечном отрезке, зависимости $U(P)$ в виде кубического сплайна, удовлетворяющего определенным условиям и обеспечивающего заданную близость приближенной восстановленной функции измеренным значениям и отсутствие резких изменений функции между измерениями. Имея восстановленную функцию $U(P)$, нетрудно рассчитать значение коэффициента давления ν в каком угодно узком интервале

$$\nu = \frac{\ln(U_2/I_1)}{\ln(P_2/P_1)}$$

и построить зависимость $\nu(P)$.

Для смесевых композиций на основе ПХА в большинстве случаев наблюдается зависимость $\nu(P)$, показанная на рис. 20.3.2 для состава ПХА с полистиролом. При давлении ~ 20 атм имеется максимум, а при 60 атм появляется минимум на кривой. Анализ экспериментальных данных показал, что под действием таких факторов, как размер частиц окислителя, соотношение между горючим и окислителем, природа горючего, добавки катализаторов и другие, может происходить трансформация кривых, показанная в виде схемы на рис. 20.3.3. Она проявляется в следующих формах: сдвиг кривой по абсциссе, в результате чего пропадает один из экстремумов в наблюдаемом диапазоне давлений и получается кривая с одним только максимумом или с одним только минимумом, или постепенное выравнивание "ямы" (минимума) и превращение ее в плато или участок с ростом ν .

Логично предположить, что максимум на кривых $\nu(P)$ обусловлен механизмом горения ПХА, его сложным химическим превращением в конденсированной и газовой фазах, который в этих условиях управляет процессом горения. Природа минимума с последующим ростом ν (назовем его "хвост") и его трансформация, по-видимому, связаны с процессами взаимодействия между окислителем и горючим в так называемом углеводородном пламени диффузионно-кинетической природы. На это указывают следующие факты:

1. Появление "хвоста" и его усиление вызывают факторы, интенсифицирующие взаимодействие окислителя и горючего: высокая дисперсность окислителя, относительная термостабильность и трудная летучесть горючего, которые способствуют частичному, но очень эффективному для увеличения скорости горения окислению на ранних стадиях горения, например битума (рис. 20.3.2).

2. Ослабление "хвоста" или его исчезновение, т.е. переход к перхлоратной зависимости, адекватны ослаблению химического взаимодействия компонентов и увеличению относительной роли окислителя. Это типично для систем с крупным ПХА, с легколетучими горючими, например ПММА (рис. 20.3.2, кривая 1), а также с катализаторами, ускоряющими разложение ПХА (хромат меди, металлоорганические катализаторы на основе металлов переменной валентности).

Следовательно, можно сделать вывод о том, что степень выраженности "хвоста" соотносится с мерой влияния химического взаимодействия горючего и окислителя,

Таблица 20.2

Скорости горения при 40 атм

Характеристика	Хлорид гидразиния	Нитрат аммония	Перхлорат аммония	Перхлорат гидроксил-аммония	Нитрат гидразиния	Перхлорат метил-аммония
U_p , см/с	0,11	0,20	0,12	0,44	0,64	6,2
U_z , см/с	0,12	0,42 * ¹	0,50	0,5 * ²	0,70	4,2
U_p/U_z	0,91	0,48	0,25	0,89	0,91	1,47

Примечание. Обозначения: "р" – расчет, "з" – эксперимент.

*¹ С 5% нитрата натрия.

*² Экстраполировано.

зависящего, в первую очередь, от дисперсности и реакционной способности компонентов.

На основании рассмотренных моделей горения и сопоставления их с экспериментом сделаем следующие выводы.

1. Механизм горения смесевых твердых топлив не может быть удовлетворительно сформулирован и понят без предварительного объяснения механизма горения окислителей, в котором определяющую роль играют экзотермическое разложение и сублимация (испарения) вещества. Последняя зависит от сублимации (испарения) вещества, оказывающей регулирующее и стабилизирующее влияние на характеристики горения. Газофазные реакции воздействуют на процесс горения в смешанном режиме, внося дополнительный вклад в тепловой баланс на поверхности горения.

Таблица 20.2 показывает, что скорости горения соединений, рассчитанных на основе этого механизма, не только удовлетворительно согласуются с экспериментом, но и подчиняются одной и той же последовательности, что и в эксперименте, по уровню скорости горения. Расхождение скорости для ПХА может быть объяснено, как уже упоминалось, влиянием жидкой фазы на скорость разложения при горении.

Из этого механизма вытекает, что изменение скорости горения может быть достигнуто не только ускорением разложения окислителя с помощью неорганических и металлоорганических катализаторов, но и понижением летучести окислителя путем введения добавок солей щелочных металлов.

В рамках рассмотренного механизма находят объяснение сложные и специфичные закономерности горения: зависимость скорости горения от давления [максимум на кривой $\nu(P)$], от начальной температуры [минимум на кривой $\beta(P)$], существование области нестабильного горения или наличие нескольких пределов устойчивого горения.

2. Для смесевых топлив важную роль в механизме горения играет кинетический фактор: соотношение скоростей разложения окислителя и окисления горючего на ранних стадиях горения. В случае достаточно термостабильного окислителя (например, ПХА) труднолетучее горючее успевает частично окислиться в конденсированной зоне и внести соответствующий вклад в тепловой баланс, обеспечив тем самым стабильность горения и повышения скорости горения по сравнению с чистым окислителем. В случае легкоразлагающегося окислителя и достаточно термостабильного

горючего соотношения скоростей превращения обоих компонентов может оказаться таким, что окисление горючего в конденсированной зоне не произойдет, и из-за затрат тепла на его нагрев и газификацию и из-за недостаточного теплового потока из газовой зоны скорость горения смесового состава уменьшится по сравнению с чистым окислителем. Это же является причиной "аномального" характера зависимости скорости горения от размера частиц такого окислителя: увеличение U при повышении d . Отсюда следует эффективный способ увеличения скорости горения путем использования достаточно термостабильных горючих и иных компонентов, но содержащих активные функциональные группы, окисляющиеся быстро и с высоким тепловым эффектом.

3. Тепло- и массообмен компонентов на всех стадиях горения смесового топлива влияет как на уровень скорости горения, так и на характер зависимости ее от внешних условий горения и внутренних параметров топлива (размер частиц компонентов, реакционная способность). В результате совместного действия этих явлений и реакционной кинетики возможно протекание горения в кинетическом, диффузионно-кинетическом, теплообменном и автономном режимах горения. Способы воздействия на эти режимы состоят не только в изменении дисперсности компонентов (например, ультрадисперсный перхлорат аммония, ультрадисперсный алюминий), но и в усилении степени гомогенизации топлива путем совмещения в одном компоненте или одной фазе свойств окислителя и горючего (например, перхлорат метиламмония, раствор перхлората лития в акриламиде), окислителя, горючего и катализатора (перхлорат производных феррицина), а также в использовании пленочных покрытий частиц окислителя, обладающих каталитическими, ингибирующими или высокоэнергетическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Струнин В.А., Манелис Г.Б. // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15, № 5. С. 24–33.
2. Manelis G.B., Strunin V.A., Dyakov A.P. // Joint meeting of the Soviet and Italian sections of the Combustion Institute. Pisa: Tacchi, 1990. N 7.4.
3. Andersen W.H., Bills K.W., Mishuck E. et al. // Combust. and Flame. 1959. Vol. 3, N 3. P. 301–318.
4. Рыбалин С.С., Струнин В.А. // Материалы V Всесоюз. конф. по тепло- и массообмену. Минск, 1976. Т. 2. С. 30–39.
5. Дьяков А.П., Струнин В.А., Манелис Г.Б. // Материалы IV Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву. М., 1977. С. 244–248.
6. Струнин В.А., Фирсов А.Н., Шкадинский К.Г., Манелис Г.Б. // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, № 5. С. 25–32.
7. Strunin V.A., Firsov A.N., Shkadinskii K.G., Manelis G.B. // Flame structure. Novosibirsk: Nauka, 1991. Vol. 1. P. 258–261.
8. Бахман Н.Н., Беллев А.Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. М.: Наука, 1967. 226 с.
9. Ермолаев Б.С., Коротков А.И., Фролов Ю.И. // Физика горения и взрыва. 1970. Т. 6, № 3. С. 277–285.
10. Струнин В.А., Дьяков А.П., Манелис Г.Б. // Там же. 1981. Т. 17, № 1. С. 19–23.
11. Новиков С.С., Потулков В.Ю., Чуйко С.В. // Горение конденсированных систем. Чернологоловка: ОИХФ, 1977. С. 56–58.
12. Струнин В.А., Фирсов А.Н., Шкадинский К.Г., Манелис Г.Б. // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 5. С. 36–42.
13. Price E.W., Sambamurthi J.K., Sigman R.K., Panyam R.R. // Combust. and Flame. 1986. Vol. 63, N 3. P. 381–413.
14. Korobeinichev O.P., Tereschenko A.G., Shvartsberg V.H. et al. // Flame structure. Novosibirsk: Nauka, 1991. Vol. 1. P. 262–267.
15. Петухова Л.Б., Перегудова Т.В., Струнин В.А., Манелис Г.Б. // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, № 3. С. 36–39.
16. Струнин В.А., Петухова Л.Б., Манелис Г.Б. // Там же. 1993. Т. 29, № 2. С. 68–72.
17. Strunin V.A., Petukhova L.B., Manelis G.B. // XXV Symp. (Intern.) on combustion. Irvine: Univ. of Calif., 1994. Poster Session 5.0.428.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
<i>Глава 1</i>	
Введение. Кинетические проблемы разложения взрывчатых веществ и порохов	5
Литература.....	10
<i>Глава 2</i>	
Общие закономерности термического разложения высокоэнергетических соединений.....	11
2.1. Реакции в газовой фазе	12
2.2. Реакции в жидкой фазе.....	13
2.3. Разложение в твердом состоянии	16
Литература.....	30
<i>Глава 3</i>	
Алифатические нитросоединения	31
3.1. Разложение в газовой фазе по молекулярному механизму.....	31
3.2. Разложение в газовой фазе по радикальному механизму	36
3.3. Конкуренция радикального и молекулярного механизмов	43
3.4. Реакции в конденсированном состоянии	44
Литература.....	47
<i>Глава 4</i>	
Ароматические нитросоединения.....	49
4.1. Разложение в газовой фазе по радикальному механизму	49
4.2. Молекулярный механизм разложения.....	52
4.3. Разложение в жидком состоянии	53
4.4. Реакции в твердом состоянии	56
Литература.....	57
<i>Глава 5</i>	
Вторичные нитрамины.....	59
5.1. Первая стадия разложения.....	59
5.2. Вторичные реакции.....	60
5.3. Кинетические данные	63
Литература.....	68
<i>Глава 6</i>	
Органические азиды	70
6.1. Алифатические азиды	71
6.2. Ароматические и гетероциклические азиды	73
Литература.....	75
<i>Глава 7</i>	
Органические дифторамносоединения.....	76
Литература.....	81
<i>Глава 8</i>	
Гетероциклические соединения	82
8.1. Термическое разложение фуразанов и фуруксаинов.....	82
8.2. Стабильность тетразолов.....	87
Литература.....	91
<i>Глава 9</i>	
Нитроэфиры	92
Литература.....	96

Глава 10	
Соединения со смешанными функциями.....	97
Литература.....	100
Глава 11	
Общие закономерности термического разложения ониевых солей. Азотная и хлорная кислоты	101
11.1. Общие закономерности.....	101
11.2. Азотная кислота.....	104
11.3. Хлорная кислота.....	110
Литература.....	115
Глава 12	
Нитрат аммония	116
12.1. Общие закономерности.....	116
12.2. Влияние воды, кислоты и аммиака на скорость разложения	118
12.3. Теплота и макрокинетические закономерности разложения	119
12.4. Термическое разложение ниже температуры плавления	121
12.5. Влияние добавок на скорость разложения.....	122
Литература.....	125
Глава 13	
Перхлорат аммония.....	126
13.1. Кинетика низкотемпературного разложения.....	126
13.2. Высокотемпературное разложение	130
13.3. Влияние избыточных кислот и оснований.....	132
13.4. Топохимические особенности термического разложения.....	133
13.5. Влияние предварительного облучения и некоторых добавок	137
13.6. Термическое разложение смесевых систем на основе перхлората аммония	142
Литература.....	148
Глава 14	
Соли гидразиния и гидроксиламмония	150
14.1. Нитрат и хлорид гидразиния.....	150
14.2. Иодид гидразиния	152
14.3. Азид гидразиния	153
14.4. Перхлорат и дилерхлорат гидразиния	154
14.5. Сульфат и фосфат гидроксиламмония	155
14.6. Хлорид гидроксиламмония	157
14.7. Перхлорат гидроксиламмония и его комплекс с гидроксиламином	158
14.8. Нитрат гидроксиламмония.....	159
Литература.....	160
Глава 15	
Перхлораты и нитраты металлов.....	161
15.1. Перхлораты металлов	161
15.2. Нитраты металлов	164
Литература.....	166
Глава 16	
Основные аспекты механизма горения.....	167
Глава 17	
Горение индивидуальных веществ: реакции в конденсированной фазе.....	170
17.1. Модель с диспергированием твердого вещества.....	170
17.2. Модель со вспениванием реагирующего вещества.....	172
17.3. Модель с испарением или сублимацией.....	173
Литература.....	184
Глава 18	
Горение индивидуальных веществ: реакции в газовой фазе.....	185
Литература.....	190

<i>Глава 19</i>	
Горение индивидуальных веществ: реакции в конденсированной и газовой фазах	191
Литература.....	197
<i>Глава 20</i>	
Горение конденсированных смесевых систем	198
20.1. Квазигомогенные смеси.....	198
20.2. Слоевые системы.....	202
20.3. Смесевые топлива	213
Литература.....	218

CONTENTS

Preface	3
<i>Chapter 1</i>	
Introduction. The kinetics problems of decomposition of explosives and propellants	5
Literature	10
<i>Chapter 2</i>	
The general laws of thermal decomposition of high energetic compounds	11
2.1. Reactions in the gas phase.....	12
2.2. Reactions in the liquid phase.....	13
2.3. Decomposition in the solid state.....	16
Literature	30
<i>Chapter 3</i>	
Aliphatic nitrocompounds	31
3.1. Decomposition in the gas phase by molecular mechanism	31
3.2. Decomposition in the gas phase by radical mechanism	36
3.3. Competition of radical and molecular mechanisms	43
3.4. Reactions in the condensed state	44
Literature	47
<i>Chapter 4</i>	
Aromatic nitrocompounds	49
4.1. Decomposition in the gas phase by radical mechanism	49
4.2. Molecular mechanism of decomposition.....	52
4.3. Decomposition in the liquid state.....	53
4.4. Reaction in the solid state.....	56
Literature	57
<i>Chapter 5</i>	
Secondary nitroamines.....	59
5.1. The first stage of decomposition.....	59
5.2. Secondary reactions.....	60
5.3. The kinetic data.....	63
Literature	68
<i>Chapter 6</i>	
Organic azides	70
6.1. Aliphatic azides	71
6.2. Aromatic and heterocyclic azides.....	73
Literature	75