

В. С. ЛОГАЧЕВ, А. С. ДМИТРИЕВ, П. Ф. ПОХИЛ

О МЕХАНИЗМЕ ГОРЕНИЯ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 30 XII 1971)

В работе ⁽¹⁾, касающейся измерения концентрации ионов в пламени перхлората аммония (ПХА), было показано, что в реакционном слое факела пламени имеется неравновесная зона ионизации, обусловленная физико-химическими процессами разложения конденсированной фазы (к-фазы). Концентрация заряженных частиц в зоне химической реакции при относительно низкой температуре $\sim 1300^\circ\text{K}$ достигает $10^{17} - 10^{18}\text{ см}^{-3}$. Высокая степень ионизации $\beta = 10^{-2} - 10^{-3}$ указывает на то, что газ в этой зоне находится в состоянии плазмы.

Настоящая работа посвящена выяснению механизма возникновения зоны ионизации при горении ПХА и установлению количественных соотношений между кинетическими закономерностями, протекающими в к-фазе и газовой фазе при разложении (горении) неорганических окислителей. С этой целью нами были проведены измерения электропроводности к-фазы в процессе горения ПХА в интервале давлений 0,2—100 атм. Полученные результаты (рис. 1) можно представить зависимостью $\sigma = A/T \exp(-E/kT)$ ⁽²⁾, где A — постоянная.

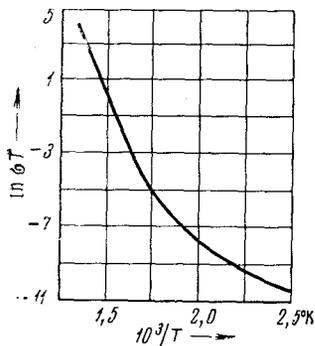


Рис. 1. Зависимость электропроводности к-фазы ПХА от температуры

Как видно из рис. 1, есть две области с различной энергией активации E — низко- и высокотемпературная, где энергия активации равна $\sim 0,7$ эв ($20-300^\circ\text{C}$) и $\sim 2,1$ эв ($300-450^\circ\text{C}$) соответственно. Майкок ⁽³⁾ провел измерения температурной зависимости электропроводности монокристаллов ПХА. Были обнаружены четыре различные области с энергией активации, колеблющейся от 45 ккал/моль при температуре $> 225^\circ$ до 4 ккал/моль при температурах ниже 92°C .

Это изменение энергии активации можно связать в низкотемпературной области с образованием аммонийного иона NH_4^+ (размер NH_4^+ мал по сравнению с ClO_4^-) и внедрением его в междоузлия решетки (дефекты по Френкелю), в высокотемпературной же области будут преобладать дефекты по Шоттки (или анти-Шоттки) ⁽⁴⁾, т. е. с образованием ионов NH_4^+ и ClO_4^- .

С точки зрения понимания механизма горения ПХА интересен следующий экспериментальный результат. Если на зонды, введенные в к-фазу ПХА ⁽¹⁾, не подавать разность потенциалов, то в момент прохождения реакционного слоя ПХА через плоскость зондов на них возникает разность потенциалов величиной 0,3—0,6 в. Таким образом, можно отметить три существенных результата, полученных в наших экспериментах: 1) энергия активации разложения ПХА растет по мере роста температуры в зоне прогрева к-фазы (михельсоновский слой); 2) в реакционной зоне возникает разность потенциалов; 3) газ, непосредственно примыкающий к поверхности горения ПХА, находится в состоянии плазмы.

Еще в 20-х годах Иоффе ⁽⁵⁾ и Френкель ⁽⁶⁾ выдвинули и развили идею образования диссоциированных атомов и дырок внутри и на поверхности кристаллических тел. Так как положительные ионы в кристаллических

веществах обычно в 1,5—2 раза меньше по размеру отрицательных, то энергия образования одиночной вакансии в положительной подрешетке меньше, чем в отрицательной. Следовательно, вероятность образования катионной вакансии, определяемая бoльцмановским фактором, который содержит в себе энергию образования вакансии $\exp(-E/kT)$, будет больше. На поверхности кристалла будет возникать избыточный положительный заряд, а внутри кристалла — отрицательный. Однако, если вакансии обладают подвижностью, то полная энергия кристалла уменьшается, если избыточные катионные вакансии (они несут отрицательный заряд) мигрируют к поверхности, образуя дипольный слой объемного заряда Дебая с избытком положительных ионов на поверхности и нейтрализуя катионные вакансии, лежащие несколько ниже этого слоя. Образование разности потенциалов между поверхностью и массой кристалла φ_0 приведет к выравниванию энергии образования катионных E_1 и анионных E_2 вакансий. Следуя Френкелю ⁽⁶⁾, проведем оценку величины заряда Q , а также распределения дефектов решетки и потенциала φ на поверхности горящего кристалла ПХА. Из уравнения Пуассона

$$\Delta\varphi = [(2e^2n_0 / \varepsilon\varepsilon_0kT)\exp - ((E_1 + E_2) / 2kT)] \text{sh } \psi = a^2 \text{sh } \psi \quad (1)$$

с условиями $\varphi = 0$ при $x = 0$ и $d\varphi/dx = 0$; $\varphi_0 = (E_1 - E_2) / 2e$, где $\psi = -e\varphi/kT + (E_1 - E_2) / 2kT$; $\varepsilon \simeq 5$ диэлектрическая постоянная ПХА; $\varepsilon_0 = 8,84 \cdot 10^{-14}$ (а · сек / в · см) : n_0 — число узлов (ионов в единице объема (см⁻³)). Здесь полагается, что в кристалле ПХА возможны дефекты: положительные n_1 и отрицательные n_2 ионы перемещаются из массы кристалла на поверхность ⁽⁷⁾. Если принять (рис. 1) энергию «срыва» и перемещения положительных ионов из массы кристалла на поверхность $E_1 = 0,6$ эв, а отрицательных $E_2 = 1,5$ эв, то разность потенциалов между поверхностью и массой ПХА будет равна $\varphi_0 = (E_1 - E_2) / 2e \simeq 0,5$ в, т. е. по величине хорошо согласуется с полученными нами результатами. Величина $d = 1/a$ (уравнение (1)), характеризует порядок проникновения объемного заряда в кристалл ПХА (при $T \simeq 700^\circ \text{K}$ $d \simeq 1 \mu$).

Таким образом, мы видим, что условие нейтральности $n_1 = n_2$ выполняется лишь на расстояниях от поверхности кристалла ПХА, которые велики в сравнении с $1/a$. Заряд Q на единицу поверхности определяется первым интегралом уравнения (1)

$$Q = (d\varphi/dx)_{x=0} = (2\varepsilon\varepsilon_0kT a/e) \text{sh } e\varphi / 2kT.$$

Для кристалла ПХА при 700°K получаем $Q = 1,4 \cdot 10^{12}$ зарядов на 1 см^2 . Так как имеется $\sim 5 \cdot 10^{14}$ ионов на 1 см^2 поверхности, то достаточно отсутствия 0,2—0,3% отрицательных ионов, чтобы создать необходимый пространственный заряд.

Из приведенных результатов следует, что, наиболее вероятно, лимитирующей стадией горения ПХА будет образование дефектов (роль, которую играют при термическом разложении ПХА дислокации, освещена в работах ^(3, 8)) и их ассоциация, так как перенос электрона от иона ClO_4^- к иону NH_4^+ или протона от NH_4^+ к ClO_4^- ^(9, 10) должен протекать в основном на поверхности кристаллов ПХА, где до минимума сведена вероятность обратного процесса.

Проведем оценку количества ионных пар, образующихся в результате ассоциации противоположно заряженных ионов. Пусть в кристалле имеется N — узлов в единице объема; $n_{\text{н}}$ — количество ионных неассоциированных пар (оценка скорости возникновения дефектов по Шоттки приведена в работе ⁽¹⁾); n_a — количество ассоциированных ионных пар; W_a — энергия ассоциации, приходящаяся на одну пару; Z — число возможных ориентаций комплекса.

Тогда свободную энергию F можно представить

$$F = -n_a W_a + kT \ln P_1 P_2, \quad (2)$$

где $\ln P_1 P_2$ — конфигурационная энтропия; $P_1 = Z^{n_a} N! / n_a! (N - n_a)!$ — число различных способов размещения ассоциированных ионных пар в решетке; $P_2 = (N - n_a)! / 2(n_{\text{ш}} - n_a)! (N - 2n_{\text{ш}} + n_a)!$ — число способов размещения оставшихся неассоциированных ионов в $(N - n_a)$ узлах решетки.

Подставляя P_1 и P_2 в уравнение (2) и учитывая формулу Стирлинга, из условия минимума свободной энергии $(\partial F / \partial n_a)_{T, n_{\text{ш}}, v} = 0$ при $N \gg n_a; n_{\text{ш}}$, получаем

$$n_a N / (n_{\text{ш}} - n_a)^2 = Z \exp W_a / kT, \quad (3)$$

обозначая степень образования дефектов $\mu = n_{\text{ш}} / N$, а степень ассоциации $\alpha = n_a / n_{\text{ш}}$, выражение (3) можно представить в виде

$$\alpha / (1 - \alpha)^2 = \mu Z \exp W_a / kT. \quad (4)$$

При выводе (4) мы пренебрегли взаимодействием дефектов между собой и узлами решетки. Известно, что энергия образования ионных пар W_a составляет $\sim 0,7$ от энергии решетки ⁽¹¹⁾.

К сожалению, энергия образования решетки ПХА не известна, но если исходить из данных для таких солей, как NH_4Cl , то она должна быть порядка 100—150 ккал/моль. Поэтому при $\mu = 10^{-2} - 10^{-3}$ ⁽¹⁾ и $Z = 6 - 10$ правая часть выражения (4) $\mu Z \exp W_a / kT \gg 1$. Следовательно, образующиеся внутри кристалла ПХА анионные и катионные вакансии, кроме миграции к поверхности, будут ассоциировать с образованием ионных пар, так как с энергетической точки зрения это выгодно.

Суммируя приведенные результаты, можно следующим образом представить возможный механизм горения ПХА.

1) В зоне прогрева κ -фазы происходит образование дефектов отрицательных и положительных ионов, которые в реакционном слое ПХА образуют объемный заряд; 2) ввиду того, что в приповерхностном слое обменные реакции затруднены, происходит ассоциация ионов с образованием ионных пар; 3) при выходе ассоциатов на поверхность кристалла ПХА происходит их диссоциация с образованием радикалов типа ClO_4^{\cdot} , NH_4^{\cdot} , продуктов HClO_4 , NH_3 ⁽⁷⁻¹⁰⁾ и зоны ионизации в газовой фазе (химической плазмы) ⁽¹⁾, которая хорошо видна при горении ПХА в условиях вакуума ($P = 200$ мм рт. ст.) (рис. 2).

Рассмотрим теперь, каким образом скорость горения ПХА может зависеть от физико-химических процессов, протекающих в κ -фазе кристалла ПХА. Следуя работам Зельдовича и Франк-Каменецкого ⁽¹²⁾, предположим, что образование дефектов и дальнейшее протекание химических реакций с выделением тепла происходит в узкой зоне около и на поверхности горения ПХА при температуре $T_{\text{ш}}$. Применяя метод баланса вещества ⁽¹³⁾ и принимая, что реакция идет с образованием одного промежуточного продукта (дефектов по Шоттли), можно записать

$$un_1 = \int_0^{\infty} n_0 Z_1 \exp - (E_1/kT) dx, \quad (5)$$

где u — скорость горения; n_0, n_1 — число молекул ПХА и дефектов в см^{-3} ; Z_1 — предэкспоненциальный множитель мономолекулярной реакции. Необходимо остановиться на одном существенном обстоятельстве — зависимости энергии E_1 от объема кристалла V , а следовательно от давления, температуры и концентрации растворителей, образующихся в конечных продуктах горения (например, вода может при определенных условиях конденсироваться на поверхности горения ПХА ⁽¹⁴⁾). Тогда при изменении V в не слишком широких пределах можно представить E_1 соотношением

$$E_1 = E_0 - V_0 \beta \alpha T + V \beta P / K - \gamma C^{1/2} T. \quad (6)$$

Здесь E_0, V_0 — энергия и объем, приходящийся на одну молекулу при

$P = 0$; α — коэффициент теплового расширения; K — модуль сжимаемости кристалла; β , γ — коэффициенты пропорциональности; C — концентрация растворителя.

Применяя метод разложения экспонента (12) и подставляя (6) в (5), получим $n_1 = n_0 Z_1 \exp -$

$$- \left(\frac{E_0 + V_0 \beta P / K}{RT_{II}} \right) \exp \left(\frac{V_0 \beta x + \gamma C^{1/2}}{R} \right) \kappa / u^2 \theta_1, \quad (7)$$

κ — коэффициент температуропроводности,

$$\theta_1 = \frac{E_0 + V_0 \beta P / K}{RT_{II}^2} (T_{II} - T_0).$$

Так как по предположению реакция протекает около или на поверхности горения кристалла ПХА, то можно положить коэффициент диффузии равным нулю. Тогда скорость горения можно найти из уравнения баланса исходного вещества n_0 , полагая концентрацию промежуточного продукта равной ее максимальному значению n_1 . В случае бимолекулярной реакции

$$u n_0 = \int_0^{\infty} n_1^2 Z_2 \exp - (E_2 / RT) dx, \quad (8)$$

E_2 , Z_2 — энергия активации и предэкспоненциальный множитель бимолекулярной реакции.

Подставляя (7) в (8) и опять проводя разложение экспоненты, получаем

$$u = \left(\frac{n_0 Z_1 Z_2}{\theta_1^2 \theta_2} \right)^{1/6} \kappa^{1/2} \exp - \left(\frac{E_0 + V_0 \beta P / K + E_2 / 2}{3RT_{II}} \right) \exp \left(\frac{V_0 \beta x + \gamma C^{1/2}}{3R} \right),$$

$$\theta_2 = E_2 (T_{II} - T_0) / RT_{II}^2.$$

Как видим, скорость горения ПХА будет определяться физико-химическими процессами, протекающими в ж-фазе кристалла.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. С. Логачев, А. С. Дмитриев, П. Ф. Похил, ДАН, 199, 646 (1971).
- ² Н. Мотт, Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, М., 1950.
- ³ J. Mauscock, V. Verneker, Proc. Roy. Soc., A307, 303 (1968). ⁴ К. Хауффе, 72, 461 (1923). ⁵ А. I. Ioffe, Ann. Phys., 35, 652 (1926); Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945. ⁶ W. Schottky, Zs. Phys. Chem., 29, 335 (1935).
- ⁷ Г. Б. Манелис и др., Физика горения и взрыва, 6, 3 (1970). ⁸ A. Galvey, P. Jacobs, J. Chem. Soc., 40, 33 (1959). Farad. Soc., 56, 581 (1960). ⁹ P. Jacobs et al., Chem. Rev., 69, 551 (1969). ¹⁰ Э. А. Мелвин-Хьюз, Физическая химия, ИЛ, 1962. ¹¹ Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», 1967. ¹² Я. Б. Зельдович, Кинетика и катализ, 2, 305 (1961). ¹³ В. К. Боболов, А. П. Глазкова, Журн. прикл. мех. и техн. физ., 5, 121 (1963); 3, 153 (1964).



Рис. 2. Горение ПХА ($P = 200$ мм рт. ст.). 1 — зона химической плазмы; 2 — ПХА; 3 — слой горючего