

Основные представления теории цепных реакций

Лекция 3. Теория горения и
взрыва БДЖ-09

Сущность тепловой цепной теории горения:

- инициированная химическая реакция приводит к образованию активных центров;
- активные центры вызывают химические превращения, которые вновь создают активные центра;
- возникает цепная реакция

Ионная теория искрового зажигания:

механизм и эффективность зажигания газовых смесей зависит от силы тока в сети перед ее размыканием;

основная роль в процессе зажигания принадлежит активным частицам, которые инициируют реакцию горения

Тепловая теория зажигания

зажигающая способность искры

пропорциональна квадрату силы тока, так как количество тепла, выделяющееся в электрической цепи, пропорционально квадрату силы тока: $Q=I^2 \cdot R \cdot t$;

критерием зажигания является условие распространения фронта пламени;

критическая энергия зажигания – мощность электрической искры.

Основные закономерности кинетики цепных процессов

Простая цепная реакция:

$$dn/dt = n_0 - n\beta/t_{cp}$$

Стационарное состояние простой
цепной реакции $dn/dt=0$

$$n_{ст} = n_0 t_{cp} / \beta$$

$$v_{ст} = n_0 / \beta$$

Реакция с разветвляющимися
цепями:

$$dn/dt = n_0 - n\beta/t_{cp} + n\delta/t_{cp}$$

Стационарное состояние реакции с
разветвляющимися цепями
возможно только при $\beta > \delta$:

$$n_{ст} = (n_0 t_{cp} \cdot \exp((\delta - \beta) \cdot t / t_{cp})) / (\delta - \beta)$$

$$v = (n_0 \cdot \exp((\delta - \beta)t / t_{cp})) / (\delta - \beta)$$

Начальное инициирование активных центров

Начальное инициирование осуществляют с помощью:

электрический разряд;

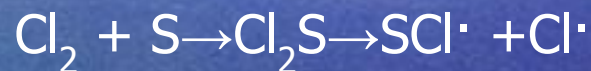
облучение;

присутствие инициаторов – веществ, в молекулах которых энергия разрыва химических связей меньше, чем в молекулах исходных веществ (это органические пероксиды и гидропероксиды).

Переносчики цепи образуются при последующих реакциях с молекулами реагентов:



В газофазных системах инициирование может протекать на стенке сосуда в результате хемосорбции реагента:



Энергия активации этой реакции меньше, чем реакции в объёме на величину адсорбции $Cl\cdot$ и Cl_2 .

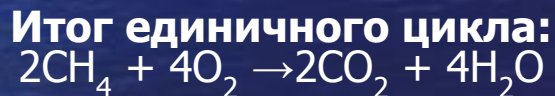
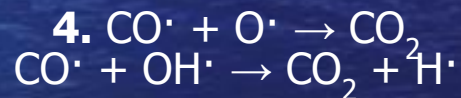
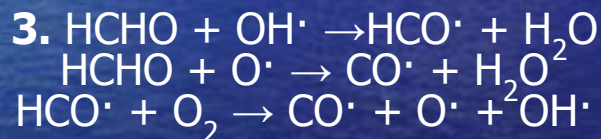
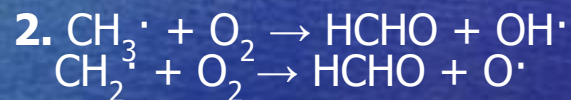
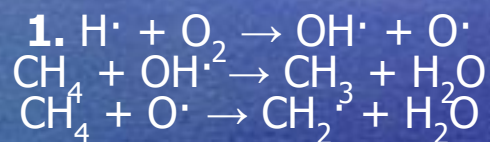
Инициатором многих цепных реакций служит реактив $H_2O_2 + FeSO_4$: активной частицей является $OH\cdot$

Инициаторы ускоряют образование активных частиц, но в отличие от катализаторов химических реакций расходуются в процессе цепных реакций

Кинетика цепных реакций водорода с кислородом, окисление углерода и углеводородов

Водород	$\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$	286,06	242,90	141 900	120 080
Оксид углерода	$\text{CO} + 0,5\text{O}_2 = \text{CO}_2$	283,17	283,17	10 090	10 090
Метан	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	880,90	800,90	55 546	49 933
Этан	$\text{C}_2\text{H}_6 + 0,5\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1560,90	1425,70	52 019	47 415
Пропан	$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{H}_2\text{O} = 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	2221,40	2041,40	50 385	46 302
<i>n</i>-Бутан	$\text{C}_4\text{H}_{10} + 6,5\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$	2880,40	2655,00	51 344	47 327
Изобутан	$\text{C}_4\text{H}_{10} + 6,5\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$	2873,50	2648,30	51 222	47 208
<i>n</i>-Пентан	$\text{C}_5\text{H}_{12} + 8\text{O}_2 = 5\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	3539,10	3274,40	49 052	45 383
Этилен	$\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1412,00	1333,50	50 341	47 540
Пропилен	$\text{C}_3\text{H}_6 + 4,5\text{O}_2 = 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	2059,50	1937,40	48 944	46 042
Бутилен	$\text{C}_4\text{H}_8 + 6\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	2720,00	2549,70	48 487	45 450

Высокотемпературное горение углеводородов имеет весьма сложный характер и связано с образованием активных частиц в виде атомов и радикалов, а также промежуточных молекулярных соединений. В качестве примера приводятся реакции горения простейшего углеводорода — метана:



Механизм действия ингибиторов цепных реакций

При введении ингибитора In возникает канал гибели переносчиков цепи и скорость цепной реакции принимает вид:

$$v' = k \cdot v[A] / (k_0 + k_{In}[In]) \quad v/v' = 1 + (k_{In}[In]/k_0)$$

Расход ингибитора будет происходить со скоростью меньше v , так как начальная концентрация $[In]$ существенная величина и в ходе реакции уменьшается не существенно

Если константа скорости k_{In} достаточно велика, то в течение некоторого времени скорость образования продукта реакции будет ничтожно мала по сравнению со скоростью цепной реакции в отсутствие ингибитора.

По мере расходования In, протекающего со скоростью инициирования, скорость цепной реакции в присутствии ингибитора достаточно быстро достигает скорости цепной реакции.

Условия ускорения реакций и обрыв цепи

Причиной самоускорения реакций является накопление в системе тепла химической реакции и тепла активных молекул. Цепной механизм осуществляется за счет перераспределения избыточной энергии – запас химической энергии передается одной из реагирующих молекул, которая переходит в химически активное состояние

Цепные реакции протекают в зависимости от того сколько активных вторичных центров образуется на каждый израсходованный активный центр

Если образуется один активный центр, то реакция протекает с постоянной скоростью – стационарно

Если число активных центров непрерывно возрастает, то цепная реакция самоускоряется

Если число активных центров уменьшается, то происходит обрыв цепи