



# Топливо и его использование

**Лекция 10. Цепные химические реакции**

## Цепные реакции в газовых смесях

- В действительности реакции протекают не напрямую между молекулами реагентов, а через *промежуточные стадии* – элементарные реакции с промежуточными активными центрами (радикалами) с низкими энергиями активации.
- В качестве активных центров могут выступать:
  - атомарные водород Н или кислород О;
  - радикалы типа ОН и  $\text{HO}_2$ ;
  - перекиси типа  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;
  - неустойчивые соединения с малой энергией образования/разрушения и т.д.

# Классификация элементарных химических реакций

*Мономолекулярные реакции*, в которых реагирует один род молекул, давая при этом одну или несколько новых молекул.

Пример мономолекулярной реакции (диссоциации):



Предэкспоненциальный множитель в аррениусовой скорости такой реакции отражает **скорость перестроения химических связей в молекуле-реагенте**.

Наиболее распространёнными являются *бимолекулярные реакции*, в которых взаимно реагируют две однородные или различные молекулы, давая одну или несколько новых молекул-продуктов; предэкспоненциальный множитель является мерой **частоты столкновения** молекул-реагентов.

Порядок мономолекулярной реакции равен 1, а бимолекулярной – 2.

## Пример *тримолекулярной реакции*



Здесь M обозначает любую молекулу, присутствующую в системе и отводящую часть энергии, которая выделяется при образовании новой химической связи, таким образом препятствуя немедленной диссоциации молекулы-продукта (водорода).

Такие элементарные реакции встречаются не очень часто, однако они являются важным механизмом **удаления** ("гашения") **активных радикалов**, которые образуются на промежуточных стадиях цепного процесса реагирования (горения).

Эти реакции часто высоко экзотермичны, а их скорость практически не зависит от температуры, т.е. энергия активации может быть принята равной нулю.

Порядок представленной реакции по отношению к атомам водорода равен 2, а общий – 3.

- Промежуточные реакции большей частью протекают в результате двойных и тройных соударений с низкими энергиями активации.
- Такой механизм реакций называется **цепным**.
- Скорость цепных реакций намного выше, чем предсказывает формальная кинетика прямой реакции, даже при более низких температурах.

Установлено, что в процессе быстрых химических реакций могут самопроизвольно возникать активные промежуточные продукты (центры), легко вступающие в дальнейшее реагирование.

В результате образуется **конечный продукт** и одновременно регенерируется некоторое количество промежуточных **активных центров**, которые вновь вступают в реакции и обеспечивают продолжение процесса до тех пор пока не прекратится их регенерация.

Такие реакции называются протекающими **по материальной цепи**.

Основной вклад в исследование механизма цепных реакций внесли научные школы под руководством акад. Н.Н. Семёнова в СССР и С.Н. Хиншельвуда в Англии (лауреаты нобелевской премии по химии 1956 г.).

На основе теории цепных реакций было выявлено ускоряющее действие на химические реакции наличия ничтожных количеств активных примесей, атомов и радикалов, возбужденных молекул конечных веществ и т.д.

Замеренные в разреженном пламени концентрации активных центров в тысячи раз превосходят их термодинамические равновесные значения, отвечающие реакциям типа  $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}$ ;  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH} + \text{H}$  и т.д.

■ Если имеет место термическая активация молекул, то такая реакция

протекает *по энергетической цепи*.

■ Если активные центры регенерируются в равном с израсходованными количестве, то такая цепная реакция называется

*неразветвленной* ;

■ если они регенерируются в бóльшем количестве, то реакция – *разветвленная*.

В цепных реакциях различают следующие процессы:

- *зарождение цепей* – образование активных центров из исходных веществ при столкновениях их активных молекул или под влиянием света или других факторов активации;
- *разветвление цепей* – процесс, при котором одна частица активного центра, реагируя с исходными веществами, вызывает наряду с конечными продуктами образование двух или нескольких активных центров;
- *обрыв цепей* – процесс, при котором активные радикалы уничтожаются безвозвратно ("гасятся").

Если скорость обрыва цепей больше скорости разветвления, то концентрация активного продукта со временем стремится к стационарному значению и далее остается неизменной;

в этом случае **реакция протекает с постоянной скоростью** при постоянных концентрациях реагирующих веществ.

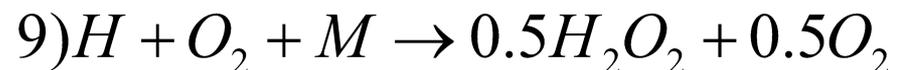
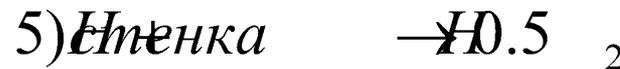
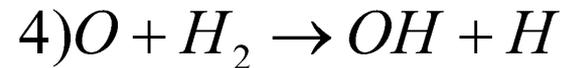
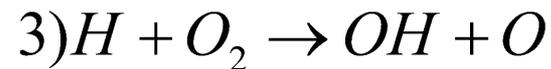
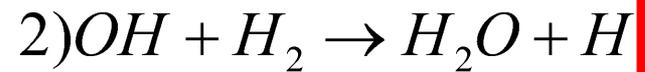
# Цепной механизм горения водорода



–зарождение радикала OH:

–продолжение цепи (+продукт):

–разветвление цепи:



Реакции обрыва цепей  
на стенках сосуда или на  
дисперсном наполнителе  
(гашение св. радикалов)

Обрыв цепи при тройном  
соударении в объёме

После воспламенения, когда цепные реакции доминируют над реакциями обрыва, скорость получения  $H_2O$  определяется промежуточной реакцией (2).

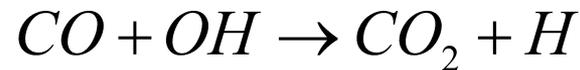
# Цепной механизм горения CO

$2CO + O_2 = 2CO_2$  Прямая реакция горения сухого CO (без водяных паров) имеет крайне низкую скорость.

Добавка к смеси небольшого количества водяных паров (что типично для условий в топочных устройствах) или водорода резко повышает скорость процесса.

Радикал **OH** и атомарные **H**, **O** служат первичными активными центрами.

Реакция продолжения цепи с получением целевого продукта **CO<sub>2</sub>**:



Реакции разветвления и обрыва цепей – те же, что и при горении водорода. **Кинетика влажного горения CO:**

$$k = 1,3 \cdot 10^{11} \left( \frac{C_{H_2O}}{M_{H_2O}} \right) \left( \frac{C_{O_2}}{M_{O_2}} \right)^{0,5} \exp \left( -\frac{15100}{T} \right)$$

## Цепное самовоспламенение

– переход от медленного стационарного протекания *цепной* химической реакции *при низкой температуре* к реагированию с нарастающей во времени скоростью.

Превращение исходных реагентов завершается за малые доли секунды, поэтому цепное воспламенение часто называют *взрывом*.

Для простоты рассмотрим реакцию с участием активных центров одного типа (например, атомарного водорода), **скорость первичного зарождения которых** в ед. объёма за ед. времени =  $W_o$ . Обозначим константы скоростей реакций **разветвления цепи  $f$**  и **обрыва цепи** на стенках (гетерогенного) и в объёме смеси (гомогенного) –  $g = g_{\text{ст}} + g_{\text{гм}}$ .

Тогда суммарная скорость образования активных центров

$$dn/dt = W_o + fn - gn$$

где  $n$  – **концентрация св.радикалов** (кол-во в ед. объёма).

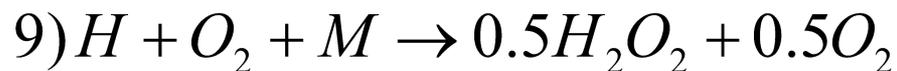
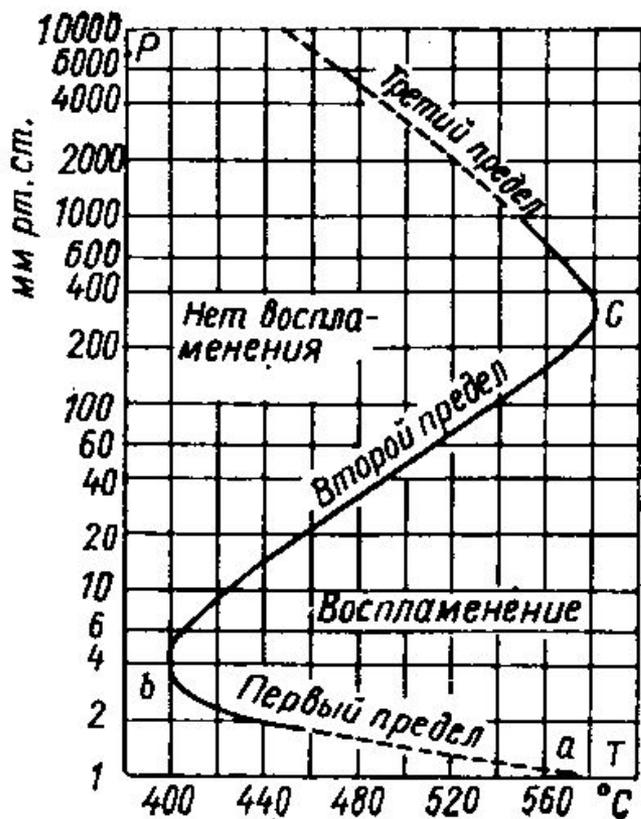
**Скорость образования целевого продукта** цепной реакции

$$W \approx kn = kW_o [\exp(\varphi t) - 1]/\varphi, \quad \varphi = f - g.$$

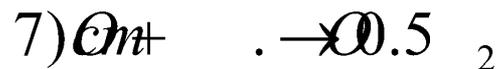
При  $\varphi < 0$  скорость реакции мала, при  $\varphi > 0$  – неограниченно нарастает,  $\varphi = 0$  – **критическое условие цепного воспламенения.**

# Пределы цепного воспламенения

(Смесь водорода и кислорода)



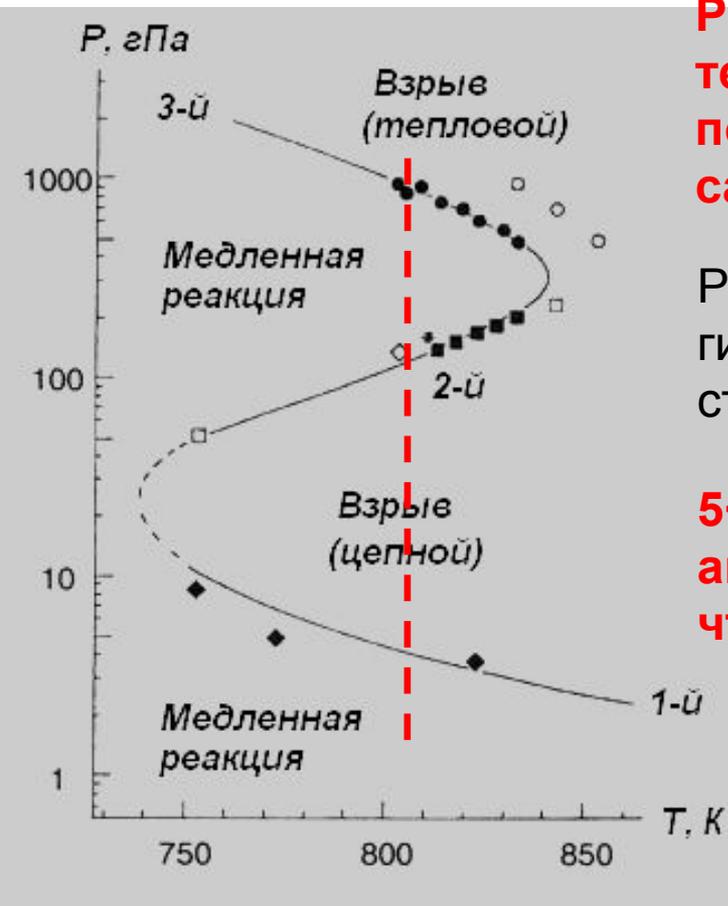
2-й (верхний) предел **bc** зависит от концентраций  $H_2, O_2$  и ввода инертных примесей ( $J_2, N_2$ ), т.е. от скорости **объёмного** обрыва



1-й (нижний) предел **ab** зависит **от размера сосуда и материала стенок**, т.е. определяется равенством скоростей разветвления и **гетерогенного** обрыва цепей на стенках

# "Полуостров" воспламенения – физика

(1 гектоПаскаль = 100 Па = 0,001 атм)



$P > 1000$  гПа – рост  $P$  увеличивает выделение тепла реакции в ед. объёма при неизменных потерях, создаются условия для теплового самовоспламенения

$P > 100$  гПа – рост  $P$  увеличивает вероятность гибели активных радикалов в ходе тройных столкновений молекул (объёмный обрыв цепей)

$5 < P < 100$  гПа – рост  $P$  замедляет диффузию активных радикалов к стенке,  $D \sim 1/P$ ;  $D \sim T^2$ , что подавляет гетерогенный обрыв цепей

$T \approx 800$  К,  $P < 5$  гПа – реакция медленная, тепловыделение мало по сравнению с потерями; акт. радикалы свободно диффундируют к стенкам сосуда, где "гасятся"

- 1-й (нижний) предел – **прекращается** гетерогенный обрыв цепей;
- 2-й (верхний) предел – **начинается** объёмный обрыв цепей;
- 3-й (тепловой) предел – **цепной** механизм сменяется **тепловым**