



Топливо и его использование

Лекция 10. Цепные химические реакции

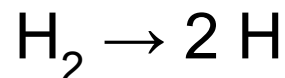
Цепные реакции в газовых смесях

- 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 HO_2 ;
 - перекиси типа H_2O_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):

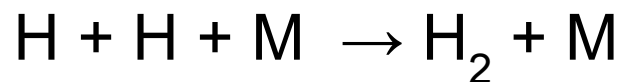


Предэкспоненциальный множитель в аррениусовой скорости такой реакции отражает **скорость перестроения химических связей в молекуле-реагенте**.

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.

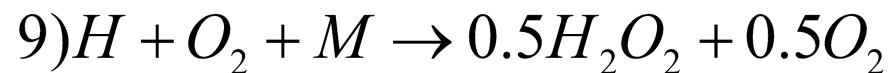
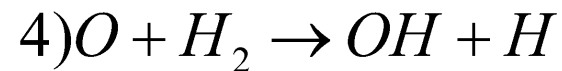
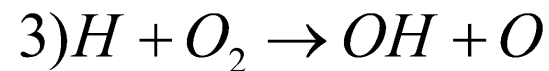
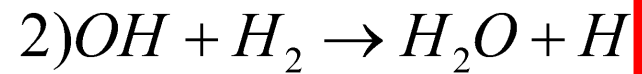
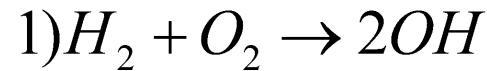
Цепной механизм горения водорода



–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).

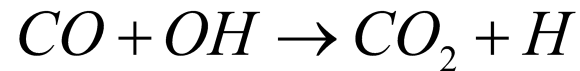
Цепной механизм горения CO

$2CO + O_2 = 2CO_2$ 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 **CO₂**:



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).

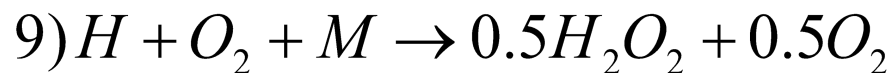
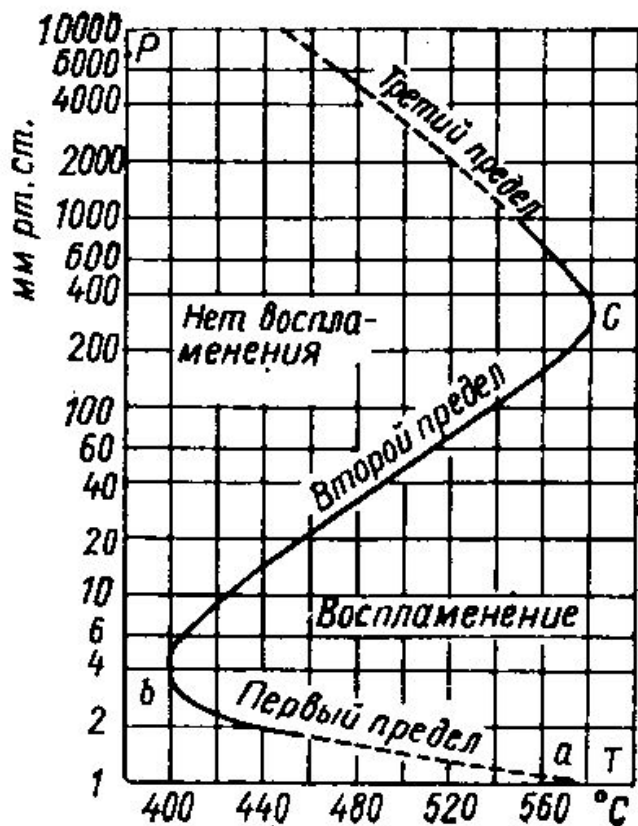
Скорость образования целевого продукта цепной реакции

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

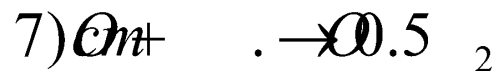
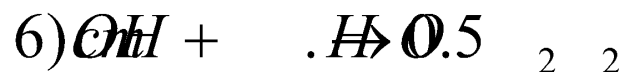
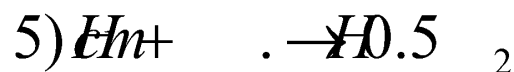
При $\varphi < 0$ скорость реакции мала, при $\varphi > 0$ – неограниченно нарастает, $\varphi = 0$ – **критическое условие цепного воспламенения.**

Пределы цепного воспламенения

(Смесь водорода и кислорода)



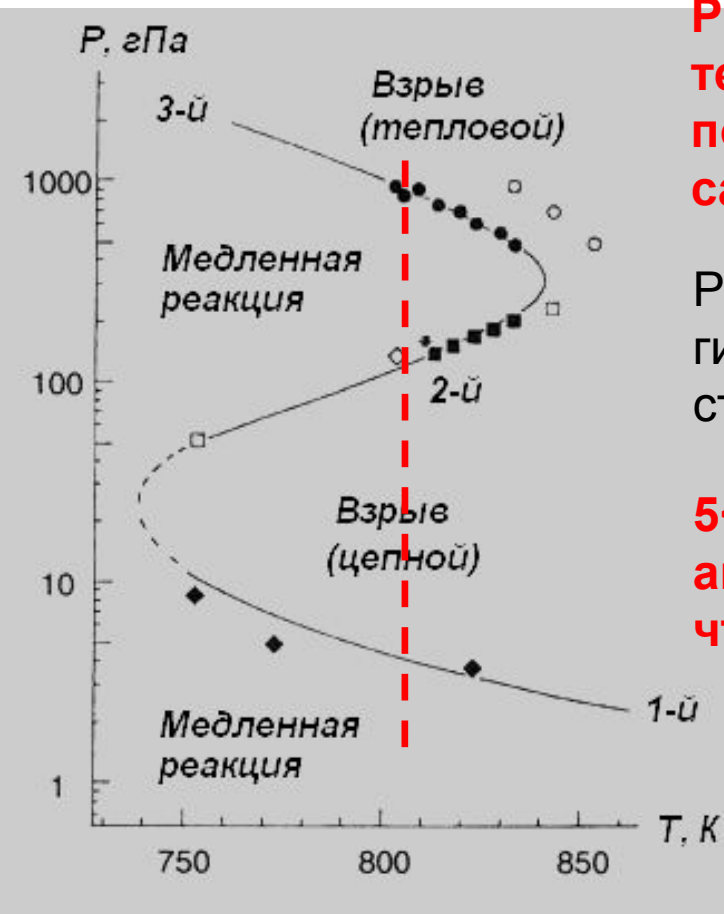
2-й (верхний) предел **bc** зависит от концентраций H_2, O_2 и ввода инертных примесей (J_2, N_2), т.е. от скорости **объёмного** обрыва



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**