

ФИЗИКА ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Лектор: Болегенова Салтанат Алихановна

+7 701 386 97 55

e-mail.: Saltanat.Bolegenova@kaznu.kz

ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ НЕРАЗВЕТВЛЕННЫЕ ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Цель лекции - Неразветвленные цепные реакции и разветвленные цепные реакции.

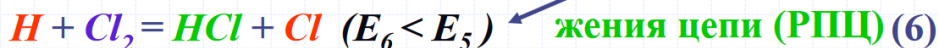
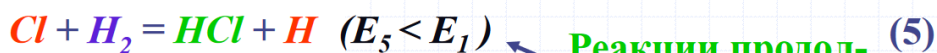
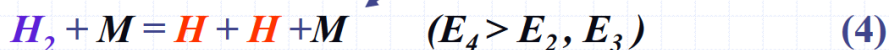
Опыт показывает, что существуют химические реакции, которые не нуждаются для своего развития в заметном предварительном разогреве. Эти реакции возникают внезапно, протекают изотермически при низких температурах и вместе с тем отличаются довольно значительными скоростями. К числу таких химических реакций относятся, например, явления холодного пламени при низкотемпературном окислении паров эфира, фосфора и различных углеводов.

Среди других особых свойств некоторых химических процессов были обнаружены также следующие:

- явление сильного тормозящего или ускоряющего действия ничтожных количеств примесей;
- явление ускоряющего действия на реакцию конечных продуктов этой реакции;
- явление фотохимических реакций, особенно фотохимических реакций взрывного типа, как, например, реакция $H_2 + Cl_2$.

Все эти явления показали, что в этом случае активация не может происходить посредством обычного механизма термической активации, предполагающего, что активные молекулы поставляются тепловым движением, а их число определяется законом Максвелла. Имелась, очевидно, другая причина и другой эффективный источник активации, который возникал в ходе самой реакции и который не требовал обязательного предварительного значительного разогрева реагирующей системы.

Неразветвленные цепные реакции



H, Cl – промежуточные продукты реакции – играют роль катализаторов – **активные центры**

Разработка кинетики реакций с этой точки зрения привела к созданию кинетики нового типа – кинетики цепных реакций и автокатализа.

Молекулы могут активироваться не только за счет богатых энергией частиц в «хвосте» максвелловского распределения. То же может быть осуществлено за счет подвода к ним энергии света. Каждый квант света, поглощенный молекулой сообщает ей свою энергию $h\nu$. Если энергия кванта достаточна (а это определяется его частотой), то молекула активируется и вступает в реакцию. В этом случае мы говорим не о термической, а о фотохимической реакции. Таким образом, каждый квант дает один акт превращения, или, как говорят, в этом случае квантовый выход равен единице.

Однако, это не всегда так. Вследствие разных потерь энергии квантовый выход может быть и меньше единицы.

В 1913 году Боденштейн, изучая квантовый выход реакции образования хлористого водорода из газообразных хлора и водорода, неожиданно обнаружил парадоксальный факт. В этом случае квантовый выход достигал 10^5 и даже более. Иначе говоря, поглощение одного кванта приводит к сотням тысяч реакций, дающих сотни тысяч молекул продукта – хлористого водорода. Из этого открытия следовало, что после того, как возбужденная светом молекула Cl_2 прореагировала с H_2 , возникла длинная цепь превращений, идущих уже без участия света. Отсюда впервые и возник термин «цепная реакция». Но как это может быть?

Обычная реакция $H_2 + Cl_2$, казалось бы по аналогии с реакцией $H_2 + J_2$, должна будет следовать бимолекулярному механизму и скорости этих реакций должны быть близки. В действительности скорость первой реакции оказывается во много тысяч раз больше второй. Необходимый для реакции атомарный хлор образуется довольно легко в результате диссоциации молекул хлора при поглощении кванта света или при повышении температуры и столкновении молекул хлора с любой достаточно быстрой молекулой M :



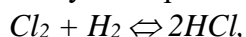
или



Атомарный хлор легко затем реагирует с молекулой водорода по реакции



Энергия активации этого процесса оказывается небольшой, порядка 24000 Дж/моль , и поэтому она протекает намного быстрее, чем обычная реакция



для которой $E \approx 16000 \text{ Дж/моль}$.

Благодаря тому, что концентрация атомов хлора вообще невелика, а энергия активации реакции (30) равна 24000 Дж/моль , атомарный хлор должен был бы быстро израсходоваться. Этому препятствует, однако, следующее звено реакции, идущее с еще большей скоростью, в результате чего вновь возникает атом хлора:



и реакция продолжается при практически неизменном и притом малом содержании Cl . Такой механизм позволяет идти реакции с большой скоростью. Надо заметить в результате каждой элементарной реакции образуется молекула HCl и воссоздается свободный атом H или Cl . Процесс продолжается до тех пор, пока не произойдет обрыв цепи в результате соединения $Cl + Cl = Cl_2$ или $H + Cl = HCl$, или взаимодействия со стенкой.

Промежуточные продукты реакции – атомы хлора и водорода, которые ускоряют образование конечного продукта HCl и играют роль катализаторов, называются активными центрами.

Из рассмотрения этого цепного процесса видно, что при его протекании количество активных центров остается неизменным. *Химические реакции, протекающие по цепному механизму, в ходе которых концентрация активных центров остается постоянной, называются неразветвленными цепными реакциями.*

Поскольку активные центры образуются в ходе самой реакции и играют роль катализаторов, то такие химические реакции называют **автокаталитическими**.

Цепные реакции – это сложные превращения реагентов в продукты. Особенностью цепных реакций является их цикличность. Эта цикличность обусловлена регулярным чередованием реакций с участием активных центров. Этими активными центрами могут быть атомы и свободные радикалы с высокой реакционной способностью, а также ионы и возбуждённые молекулы.

Различают реакции с энергетическими и материальными цепями в зависимости от природы активных центров. В первом случае происходит возбуждение молекулы без разрыва связей. Во втором – гомолитический распад молекулы с образованием частиц с неспаренными электронами.

Примеров цепных реакций можно привести множество: взаимодействие водорода и углеводородов с хлором и бромом, термическое разложение озона, крекинг углеводородов, реакции полимеризации и поликонденсации, ядерные реакции.

Любая цепная реакция трёхстадийна. На первой стадии образуются исходные активные центры, т.е. происходит зарождение цепи. Эти активные центры взаимодействуют со стабильными молекулами с образованием одной или нескольких активных частиц. Эта стадия имеет название стадии развития или продолжения цепи. Наконец, две активные частицы могут рекомбинировать в стабильную молекулу, в результате чего цепь обрывается, поэтому эта стадия – стадия обрыва цепи.

Первая стадия – наиболее энергоёмкая и, как правило, инициируется квантом света, участием фотосенсибилизатора, либо неустойчивыми соединениями типа пероксидов и азосоединений, а также парами легколетучих металлов (натрий, ртуть и др.) и многими неорганическими соединениями.

Стадия развития цепи может включать в себя реакции продолжения и развития цепи. Энергии активации этих элементарных стадий невелики, поэтому они протекают со значительными скоростями. К этим реакциям относятся:

1. Взаимодействие атома или свободного радикала с молекулой реагента с образованием новых свободных радикалов;
2. Взаимодействие атома или свободного радикала с молекулой реагента с образованием нового радикала и продукта реакции;
3. Мономолекулярная изомеризация радикала;
4. Мономолекулярный распад свободного радикала с образованием нового радикала и продукта;
5. Взаимодействие свободных радикалов с образованием нового радикала и продукта.

Если на стадии развития цепи протекают реакции, в результате которых число активных центров вырастает, то говорят о разветвлении цепей.

И, наконец, стадия обрыва цепи, это элементарные стадии, приводящие к исчезновению свободной валентности. Обрыв цепи может быть гомогенным (с участием инертной частицы) или гетерогенным (взаимодействие радикалов со стенкой реактора). Следует иметь в виду, что рекомбинация радикалов в объёме без участия третьей частицы невозможна, т.к. образованная молекула будет находиться в возбуждённом состоянии и требуется «отбор» лишней энергии для стабилизации молекулы, полученной рекомбинацией радикалов.

Контрольные вопросы:

- 1 Какие реакции называются цепными?
- 2 Что такое разветвленные цепные реакции? В чем их отличие от неразветвленных цепных реакций?
- 3 Что такое автокаталитические цепные реакции?
- 4 Что называют индукционным периодом реакции?
- 5 Как изменяется скорость реакции со временем?