

ФИЗИКА ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

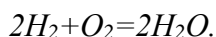
Лектор: Болегенова Салтанат Алихановна
+7 701 386 97 55
e-mail.: Saltanat.Bolegenova@kaznu.kz

ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ РАЗВЕТВЛЕННЫЕ ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Цель лекции - разветвленные цепные реакции.

Возможно, однако, и иное протекание цепной реакции, в которой каждый цикл или каждая элементарная реакция будет поставлять более чем одну активную частицу. В этом случае количество активных центров будет со временем непрерывно и самопроизвольно расти, а вместе с этим будет расти и скорость реакции; процесс становится тогда самоускоряющимся, подобно лавинному процессу. В этом случае процесс существенно нестационарен и может самопроизвольно переходить от практически незаметных изменений к бурному и мощному реагированию. Именно такого рода явления характерны для взрывных процессов. *Цепные реакции, связанные с прогрессивным увеличением числа активных центров реакции, называются разветвленными цепными реакциями.*

Примером такого рода реакции может служить широко известная реакция соединения водорода с кислородом:

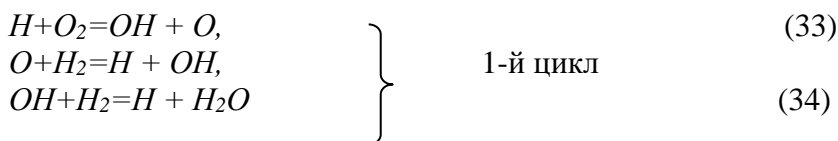


Действительный ход процесса не подчиняется этому уравнению, соответствующему тримолекулярной реакции. Наиболее вероятной схемой протекания реакции является следующая.

Начальный процесс



Представляет собой процесс обычной термической диссоциации. В дальнейшем следует серия отдельных элементарных актов:



и т.д.

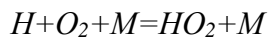
Реакция (35) является следствием (33) и (34) и фактически происходит дважды, соответственно двум образовавшимся радикалам *ОН*. После реакции (35) снова начинается последовательность тех же реакций (33), (34) и удвоенной реакции (35) и т.д. При этом число атомов водорода прогрессивно растет, ускоряется и весь цикл реакции.

*На установление содержания атмосферного водорода, при котором реакция становится заметной, затрачивается определенное время. Это время получило название **индукционного периода реакции**.*

Таким образом, в отличие от всех до сих пор рассмотренных реакций как обычных, так и цепных (неразветвленных) с ординарными цепями, в данном случае развитие реакции

таково, что сначала реакция незаметна, потом она самопроизвольно возрастает до очень больших, но конечных значений скоростей и только после этого начинает спадать в результате расходования реагирующих веществ.

На рисунке 6, дающем зависимость скорости реакции от времени, τ – время индукции. Неограниченному возрастанию концентрации атомов водорода H препятствует процесс их гибели, который вызывается рядом причин, но главным образом в результате реакции вида:



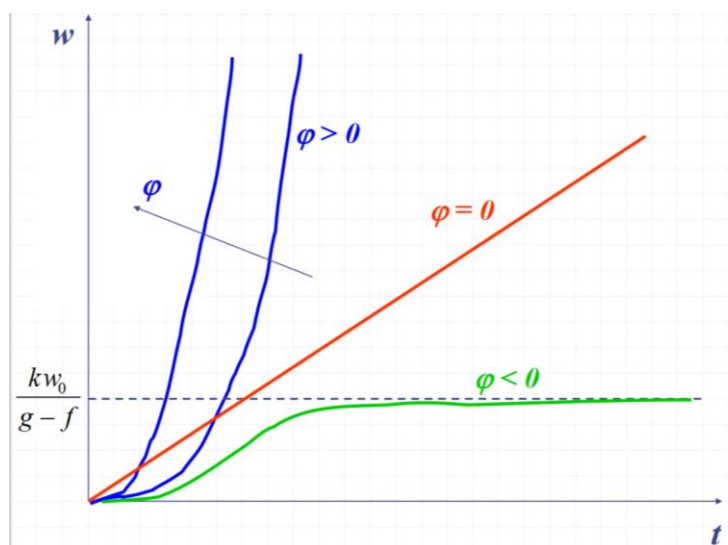
и обратной реакции (32) – рекомбинацией атомов водорода в молекулы.



Рисунок 6 – Изменение скорости реакции со временем; τ - индукционный период

Когда количество атомарного водорода становится значительным, дальнейшее его возрастание прекращается, и реакция должна приобрести стационарное течение. Одновременно прекращается возрастание количества других активных промежуточных продуктов O и OH .

В действительности скорость реакции после быстрого возрастания не остается постоянной, т.к. количество реагирующих веществ непрерывно уменьшается и соответственно уменьшается в системе содержание активных центров. Это уменьшение происходит, однако, более медленно, чем накопление центров в начале процесса, а их содержание находится в соответствии с содержанием горючих веществ в реагирующей системе; в данном случае таковыми являются водород и кислород.



Все до сих пор приводимое рассуждение по поводу хода реакции во времени относились к так называемым изотермическим реакциям. В случае, если в ходе реакции повышается температура, то картина процесса сильно осложняется и, как будет показано ниже, явление саморазгона реакции и возникновение взрывного эффекта будет иметь место и в случае обычной Ван'т-Гоффовской кинетики.

Отметим в заключение, что заслуга в создании и широкой разработке теории ценных реакции принадлежит Н.Н Семенову и группе его сотрудников. Семенов еще в 1927 году впервые непосредственно применил представления о ценных превращениях к важнейшим в практике и теории горения явлениям воспламенения.

3.3 Суммарная кинетика сложных реакций

Для практики сжигания и расчета процесса необходимо знание суммарного или итогового кинетического уравнения химического процесса, то есть необходимо знание эффективной константы скорости реакции (ее зависимость от температуры) и порядка процесса для каждого из участвующих в реакции исходных веществ.

Как показывают примеры расчета цепных реакций, суммарная скорость реакции, по крайней мере с неразветвленной цепью, всегда представлена посредством обычного кинетического уравнения.

В конечном счете только эти эффективные суммарные кинетические закономерности должны учитываться в сложных процессах взаимодействия физических и химических факторов, которые составляют основу физики горения, поскольку только суммарной скоростью определяется выход продуктов реакции и связанное с этими выделение тепла.

Итак, будем в дальнейшем достаточно часто пользоваться приближенным эмпирическим уравнением, определяющим скорость химической реакции в виде:

$$W = W_T(T)W_C(C) = -dc/dt, \quad (36)$$

причем

$$W_T = k(T) = k_0 e^{-E/RT}. \quad (37)$$

k_0 в первом приближении считается независимым от температуры.

Мы уже говорили выше о смысле величин k_0 и E (k_0 отвечает числу столкновений, E – минимальной величине энергии молекулы, обеспечивающей эффективность столкновения – осуществление реакции). Однако в дальнейшем мы будем рассматривать их как некоторые приведенные эмпирические константы, приближенно отражающие суммарную зависимость скорости реакции от температуры.

Остановимся подробнее на количественной стороне этой зависимости, чрезвычайно важной для дальнейшего. При обычных для простых химических реакций значениях энергии активации (ориентировочно порядка $8 \cdot 10^4 \div 16 \cdot 10^4$ кДж/моль) исключительно резкое влияние температуры на скорость реакции видно из следующей таблицы 1.

Таблица 1

Значения энергии активации для различных температур

Температура T, K	Значение $k/k_0 = e^{-E/RT}$			
	$E = 8 \cdot 10^4$ кДж/моль		$E = 16 \cdot 10^4$ кДж/моль	
500	$2 \cdot 10^{-9}$	1	$4 \cdot 10^{-18}$	1
1000	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^8$
2000	$6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{13}$

Как видно из этой таблицы, увеличение температуры вдвое приводит при $E=8 \cdot 10^4$ кДж/моль и при переходе от 500 K до 1000 K к возрастанию функции $e^{-\frac{E}{RT}}$ в 20 тыс. раз и в 500 млн раз при $E=16 \cdot 10^4$ кДж/моль и тех же значениях температуры. Аналогичный рост температуры (от 1000 K до 2000 K) вызывает увеличение константы скорости реакции $k(T)$ в 150 раз при первом и в 20 тыс. раз при втором значении энергии активации. Приведенный пример показывает, как велико влияние температуры на скорость химической реакции. Он показывает так же возможность пренебрежения в количественных расчетах более слабыми (степенными) зависимостями от температуры по сравнению с экспоненциальной (если они входят множителем при $e^{-\frac{E}{RT}}$).

Из таблицы видно также, что с увеличением абсолютной температуры влияние фактора $e^{-\frac{E}{RT}}$ на скорость реакции ослабевает.

Остановимся вкратце также на зависимости скорости реакции от концентрации. Для простейших реакций функцию $W_C(c)$ в уравнении (36), согласно формальной кинетике, можно представить в виде степенной зависимости от концентрации исходных веществ.

Мы ранее отмечали, что для реакции ν -го порядка ($\nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots$ - стехиометрические коэффициенты) $W_C(c) = c_A^{\nu_1} c_B^{\nu_2} c_C^{\nu_3} \dots$. Но если вещества в смеси находятся в стехиометрическом соотношении, то $c_A \sim c_B \sim c_C \dots$ и, следовательно, $W_C(c) \approx c^\nu$, где ν - приведенный порядок реакции.

Необходимо подчеркнуть, что уравнение

$$W_C(c) \approx c^\nu, \quad (38)$$

которое будет нами использоваться в дальнейшем в своем простейшем виде ($\nu = 1$), не передает действительного механизма химической реакции. Оно отражает, однако, как это видно из формулы:

$$W = k_0 c e^{-\frac{E}{RT}} \quad (39)$$

общее и весьма существенное для всего последующего свойство простых химических реакций, а именно: убывание скорости реакции при постоянной температуре по мере выгорания исходного продукта и, следовательно, падения вероятности столкновения между реагирующими молекулами. Из уравнения (38) следует также, что при учете выгорания исходной смеси скорость реакции в конечной стадии неизбежно падает, стремясь в пределе - при полном исчезновении исходных продуктов - к нулю. Именно это свойство существенно для исследования теплового режима горения.

Итак, выражение для скорости реакции, отражающее основные для исследования теплового режима свойства процесса горения запишем с учетом выражений (36) - (38) в виде:

$$W = k_0 c^\nu e^{-\frac{E}{RT}} \quad (40)$$

и для простейшего и поэтому наиболее удобного для качественных расчетов случая $\nu = 1$ - в виде (39).

В обычных условиях воспламенения, когда начальная температура невелика, и концентрации реагирующих веществ имеют максимальные значения, адиабатическая реакция всегда имеет взрывной характер. С этой точки зрения адиабатическая реакция, какой бы она не была медленной вначале, с некоторого момента времени станет заметной.

Рассмотренные интересные свойства адиабатических реакций имеют самое непосредственное отношение к случаю горения, поскольку для этого процесса основным условием является большая экзотермичность превращений и мощный саморазогрев реагирующей системы. Реально надо, однако, всегда считаться с той или иной степенью теплоотвода.

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?