

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

Кафедра физической химии

А.А. Кубасов

Химическая кинетика и катализ

Часть 1

**Статистически равновесная феноменологическая
кинетика**

Часть 1. Феноменологическая кинетика

Глава 8. Кинетика колебательных химических реакций.

Глава 9. Цепные реакции.

Допущено Советом УМО по классическому университетскому образованию в качестве учебного пособия для студентов химических факультетов университетов, обучающихся по специальности 011000 – Химия и направлению 510500 - Химия

(<http://www.chemnet.ru/rus/teaching/kubasov/04.pdf>)

Электронная версия подготовлена на основе издания:

А.А.Кубасов «Химическая кинетика и катализ. Часть 1»,

Москва: Изд-во Московского университета, 2004 г.

Глава 8. Кинетика колебательных химических реакций.

Параграф 1. Общие положения

Известно, что химические превращения протекают, как правило, по многостадийным схемам. Изменения концентраций исходных веществ и промежуточных продуктов во времени далеко не всегда описываются ниспадающими или восходящими кривыми - могут наблюдаться участки постоянства или очень малого изменения концентрации того или иного компонента, кривые с перегибом. Детальное исследование кинетики сложных процессов показало, что при наличии обратной связи, приводящей к нелинейным дифференциальным уравнениям в математической модели процесса, вдали от равновесия возможно возникновение колебательных режимов - периодическое возрастание или уменьшение концентрации одного из компонентов во времени. Это свойственно, например, автокаталитическим реакциям.

Одной из первых экспериментальных работ было обнаружение колебаний пероксида водорода в присутствии окислительной пары йод - йодид (Брей, 1921 г.). Наиболее известна и изучена реакция Белоусова - Жаботинского. Колебания могут возникать и в системах, когда на скорость процесса влияет диффузия. Таким примером может быть горение белого фосфора в сосуде с узким горлом: быстрое выгорание кислорода в цепной разветвленной реакции приводит к прекращению окисления. Далее в процессе довольно медленной диффузии будет нарастать концентрация кислорода, и после достижения предела воспламенения начинается снова горение фосфора - будем наблюдать вспышки. В настоящее время существует много моделей подобных режимов, колебания экспериментально обнаружены для разных гомогенных и гетерогенных систем, доказана возможность их возникновения за счет тепловых эффектов, в проточных реакторах разных типов. Для их описания разработан математический аппарат и проведено математическое моделирование.

В общем случае, кинетика многостадийного химического превращения описывается системой дифференциальных уравнений вида:

$$\frac{dx_1}{dt} = f_1(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$$

.....

$$\frac{dx_n}{dt} = f_n(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$$

Ее решение позволяет определить временные зависимости изменений концентраций всех компонентов системы. При наличии нелинейной стадии возникает возможность получения периодических решений, что объясняет наличие колебательных режимов.

Для графического отображения взаимосвязи концентраций участников реакции удобными оказались приемы, связанные с введением понятий фазовая плоскость, фазовая траектория (или просто траектория) и фазовый портрет. Эти понятия используют в теории колебаний и анализе поведения динамических систем на плоскости, а также при рассмотрении нестационарных и колебательных режимов в химической кинетике.

Для случая сложной кинетики при постоянном объеме реакционного пространства в общем виде можно написать систему дифференциальных уравнений, каждое из которых

имеет вид: $\frac{dc}{dt} = f(c, k)$, где c - вектор переменных (концентрации) и k - вектор параметров

(константы скорости).

Пространство векторов переменных называют фазовым пространством системы. По физическому смыслу значения переменных в данном случае положительны и строго мы имеем дело с полупространством. Поскольку уравнения химической кинетики имеют единственное решение, то каждому значению t будет отвечать одна точка фазового пространства. $dc/dt = f(c, k)$ - вектор концентраций и вектор констант. Фазовое пространство - пространство векторов c . Точки задаются координатами $c_1 \dots c_n$ и $c > 0$. Множество точек этого пространство отражает все возможные состояния системы, т.е. концентрации всех реагентов в любой момент времени и образует фазовую полутраекторию (по тем же соображениям о знаке переменных). Точки, соответствующие начальным концентрациям или состояниям равновесия или стационарности системы называют особыми точками. Совокупность особых точек и фазовой траектории образует фазовый портрет системы.

Построение фазового портрета производят, откладывая на осях зависимость изменения концентрации одного из участников реакции как функцию изменения концентрации другого. Самый простой случай - превращение A в B . При начальной концентрации B , равной нулю, получим прямую линию с координатами по A и B (1, 0) в начале реакции и (0, 1) в конце.

Для системы из трех компонентов (рис. 1) необходимо уже трехмерное пространство, например: $A \leftrightarrow B \leftrightarrow C \leftrightarrow A$.

Выразим концентрации через мольные

доли от суммы количества всех участников реакции, тогда относительные концентрации A , B и C в сумме дают единицу. Это позволяет использовать треугольник Гиббса для построения

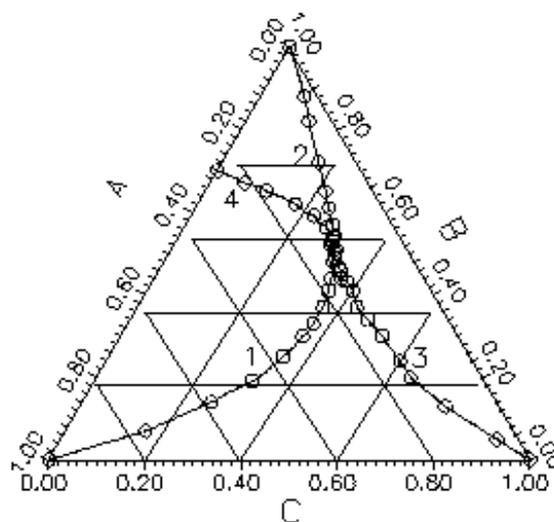


рис. 1

взаимозависимости относительного содержания каждого из веществ по мере протекания реакции. Для сложных схем построения таких фазовых портретов позволяет увидеть взаимную связь участников реакции, трудно представляемую из графиков зависимости изменения концентраций веществ от времени протекания реакции.

Параграф 2. Некоторые модели колебательных реакций.

Модель Лотки.

Рассмотрим первую колебательную модель, предложенную Лоткой в 1910 г. Им была рассмотрена гипотетическая схема последовательной реакции в потоке с одной автокаталитической стадией, причем концентрация исходного вещества A в системе поддерживается постоянной: $A \rightarrow X$, $X + Y \rightarrow 2Y$ и $Y \rightarrow P$. Условия квазистационарности для этого процесса определяются уравнениями (включаем в константу скорости первой реакции концентрацию A): $k_0 = k_1[A]$. $\frac{d[X]}{dt} = k_0 - k_2[X][Y] = 0$ и $\frac{d[Y]}{dt} = k_2[X][Y] - k_3Y = 0$. Значения

стационарных концентраций X и Y будут следующие: $[X]_{cm} = \frac{k_3}{k_2}$ - из второго уравнения и

$[Y]_{cm} = \frac{k_0}{k_3}$ - из первого уравнения. Задаем малые (много меньше стационарных значений)

отклонения от стационарных концентраций промежуточных веществ: $X = X_{cm} + x$ и $Y = Y_{cm} + y$. После подстановки этих значений в дифференциальные уравнения получаем:

$\frac{dx}{dt} = -k_3y - \frac{k_0k_2}{k_3x}x$ и $\frac{dy}{dt} = \frac{k_0k_2}{k_3x}x$ (при этом пренебрегаем слагаемыми, содержащими

произведение величин второй степени малости, xy). Введем обозначения $\frac{k_0k_2}{k_3x} \equiv 2\delta$ и

$k_0k_2 \equiv \omega_0^2$. Дифференцируя $\frac{dx}{dt}$ по t , получаем $\frac{d^2x}{dt^2} + 2\delta\frac{dx}{dt} + \omega_0^2x = 0$. Решением будет:

$x(t) = e^{-\delta t}(C_1 \cos \omega t + C_2 \sin \omega t)$, где $\omega^2 = \omega_0^2 - \delta^2$. Постоянные интегрирования можно

определить из граничных условий. В нашем случае $\delta > 0$, что означает, что при условии

$\omega_0^2 > \delta^2$, т. е. при $k_3^2 > 4k_0k_2$, отклонения от стационарных концентраций, будет совершать

затухающие колебания во времени. Чем больше будет это соотношение, тем затухание

колебаний будет меньшим. Фазовым портретом будет закручивающаяся спираль с

устойчивым фокусом.

Ниже (рис. 2 и 30) приведены результаты моделирования системы при двух наборах параметров:

$[A]_0 = 1$, $[X] = 0,9$, $[Y]_0 = 0,05$, $k_1 = 0,1$, $k_2 = 1$, $k_3 = 2$ и $k_3 = 1$, а все остальные те же.

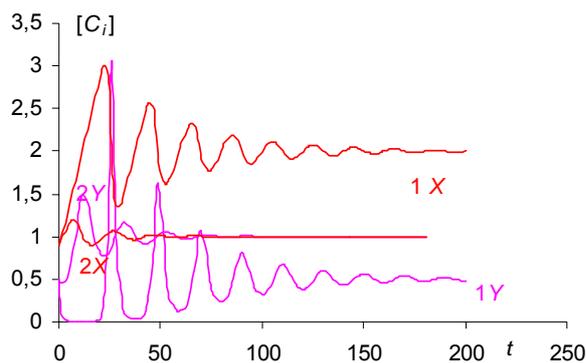


рис. 2

На рис. 3 для наглядности концентрация Y величена в 10 раз.

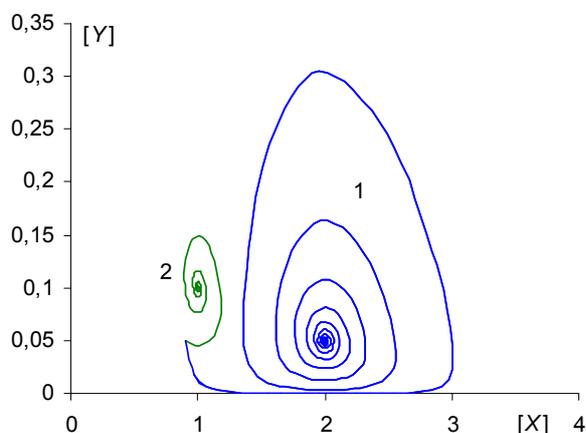


рис. 3

Видно, что уменьшение соотношения $k_3^2 > 4k_0k_2$ уменьшает время затухания колебаний и уменьшает число витков закручивающейся спирали. Подробный математический анализ рассмотрим на более поздней модели Лотки - Вольтерры.

Схема Лотки - Вольтерры.

В более поздней модели (1920) Лотка рассматривал процесс, содержащий две автокаталитические стадии. Аналогичным способом Вольтерра (1926) независимо от Лотки описывал поведение биологической системы хищник – жертва: (тунец-сардинка, рыси-зайцы).

Ниже (рис. 4) приведены результаты анализа численности рысей и зайцев, проведенный в Канаде по числу сданных охотниками шкурок.

Видна закономерная периодичность (примерно 9-10 лет) численности животных, причем пик численности рысей примерно на 1 год наблюдается позже численности зайцев. Конечно, в природе нельзя ожидать строгой закономерности.

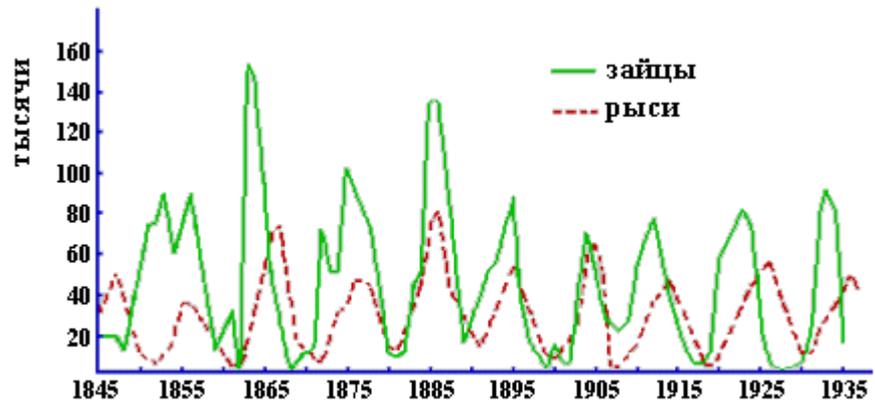


рис. 4

Схема Лотки - Вольтерры состоит из следующих стадий:



Концентрации исходных A и B принимают постоянными (система открыта по ним), а промежуточные X и Y заданы начальными концентрациями $[X]_0$ и $[Y]_0$. Кинетические уравнения будут представлять следующую систему дифференциальных уравнений

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A][X] - k_2[X][Y], \quad \frac{d[Y]}{dt} = k_2[X][Y] - k_3[B][Y].$$

Для нее возможны два стационарных состояния, определяемые решениями:

$$[X]_{cm} = 0, \quad [Y]_{cm} = 0 \text{ (тривиальное)} \text{ и } [X]_{cm} = \frac{k_3[B]}{k_2}, \quad [Y]_{cm} = \frac{k_1[A]}{k_2}.$$

Очевидно, что при значениях $[X]_0 = [X]_{cm}$ и $[Y]_0 = [Y]_{cm}$ колебания наблюдаться не будут, и концентрации веществ X и Y останутся постоянными во времени.

Рассмотрим теперь поведение системы при малых отклонениях начальных концентраций X и Y от стационарных: $[X]_0 = [X]_{cm} + x_0$ и $[Y]_0 = [Y]_{cm} + y_0$, причем $\left| \frac{x_0}{[X]_{cm}} \right|$

$\ll 1$ и $\left| \frac{y_0}{[Y]_{cm}} \right| \ll 1$. Текущие концентрации $[X] = [X]_{cm} + x$ и $[Y] = [Y]_{cm} + y$. Тогда для

зависимости текущей концентрации X от времени получим

$$\frac{d[X]}{dt} = \frac{d([X]_{cm} + x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1[A] \left(\frac{k_3[B]}{k_2} + x \right) - k_2 \left(\frac{k_3[B]}{k_2} + x \right) \left(\frac{k_1[A]}{k_2} + y \right) =$$

$$= \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_2} + k_1 [A]x - \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_2} - k_1 [A]x - k_3 [B]y - k_2 xy \text{ или } \frac{dx}{dt} = -k_3 [B]y.$$

Здесь пренебрегаем слагаемым, содержащим произведение двух малых величин x и y .

Аналогично для промежуточного вещества Y :

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= k_2 \left(\frac{k_3 [B]}{k_2} + x \right) \left(\frac{k_1 [A]}{k_2} + y \right) - k_3 [B] \left(\frac{k_1 [A]}{k_2} + y \right) = \\ &= \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_2} + k_1 [A]x + k_3 [B]y + k_2 x \cdot y - \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_2} - k_3 [B]y = k_1 [A]x \end{aligned}$$

Дифференцируем y второй раз по t : $\frac{d^2 y}{dt^2} = k_1 [A] \frac{dx}{dt} = -k_1 k_3 [A][B]y$. Получили

уравнение вида $\frac{d^2 y}{dt^2} + \lambda y = 0$, где $\lambda = k_1 k_3 [A][B] > 0$, (уравнение маятника на пружине),

решение которого при $\lambda > 0$ имеет вид: $y = C_1 \cos(t\sqrt{\lambda}) + C_2 \sin(t\sqrt{\lambda})$. Постоянные C_1 и C_2 находим из граничного условия: при $t = 0$ $x = x_0$ и $y = y_0$, и с учетом равенств: $\sin(0) = 0$ и $\cos(0) = 1$. Получаем, что при $t = 0$ постоянная $C_1 = y_0$. Затем найдем производную

$$\frac{dy}{dt} = \frac{\sqrt{\lambda} dy}{d(\sqrt{\lambda}t)} = \sqrt{\lambda} [-C_1 \sin(t\sqrt{\lambda}) + C_2 \cos(t\sqrt{\lambda})] = k_1 [A]x. \text{ При } t = 0 \text{ получим } k_1 [A]x_0 = \sqrt{\lambda} C_2 \text{ и}$$

$$C_2 = \frac{k_1 [A]x_0}{\sqrt{\lambda}} = x_0 \frac{k_1 [A]}{\sqrt{k_1 k_3 [A][B]}} = x_0 \sqrt{\frac{k_1 [A]}{k_3 [B]}}.$$

(Если в схеме роль B выполняет A , то $C_2 = \frac{k_1 [A]x_0}{\sqrt{\lambda}} = x_0 \frac{k_1 [A]}{\sqrt{k_1 k_3 [A]^2}} = x_0 \sqrt{\frac{k_1}{k_3}}$). Тогда текущая

концентрация $[Y] = \frac{k_1 [A]}{k_2} + y_0 \cos(t\sqrt{k_1 k_3 [A][B]}) + x_0 \sqrt{\frac{k_1 [A]}{k_3 [B]}} \sin(t\sqrt{k_1 k_3 [A][B]})$. Первое

слагаемое уравнения есть стационарная концентрация Y . Зная $\frac{dy}{dt}$, из $\frac{dy}{dt} = k_1 [A]x$ находим

выражение для текущего значения X :

$$[X] = \frac{k_3 [B]}{k_2} - y_0 \sqrt{\frac{k_3 [B]}{k_1 [A]}} \sin(t\sqrt{k_1 k_3 [A][B]}) + x_0 \cos(t\sqrt{k_1 k_3 [A][B]}), \text{ где первое слагаемое}$$

уравнения есть стационарная концентрация X .

Т.е. система совершает во времени незатухающие колебания по X и Y с частотой λ ,

что соответствует постоянному периоду колебаний $\tau = \frac{2\pi}{(k_1 k_3 [A][B])^{1/2}}$. (В закрытой системе

будут наблюдаться затухающие колебания).

Примечание: Математический анализ решения.

Для нахождения периода колебаний проанализируем производную концентрации по времени. Например, $[Y] = \frac{k_1[A]}{k_2} + y_0 \cos(t\sqrt{k_1k_3[A][B]}) + x_0 \sqrt{\frac{k_1[A]}{k_3[B]}} \sin(t\sqrt{k_1k_3[A][B]})$. Представим функцию как: $d + f \cos(bx) + c \sin(bx)$ или

$$d + \sqrt{f^2 + c^2} \left(\frac{f}{\sqrt{f^2 + c^2}} \cos(bx) + \frac{c}{\sqrt{f^2 + c^2}} \sin(bx) \right), \text{ где } b = \sqrt{k_1k_3[A][B]}.$$

После преобразования: $d + \sqrt{f^2 + c^2} (\sin(\varphi) \cos(bx) + \cos(\varphi) \sin(bx)) =$

$d + \sqrt{f^2 + c^2} \sin(\varphi + bx)$, где $\varphi = \text{arctg}(f/c)$. Следовательно, период функции будет $2\pi/b$, а расстояние между минимумом и максимумом синусоидальной функции равно половине периода, π/b . Максимум функции будет достигаться в точках $\sin(\varphi + bx) = 1$, $\varphi + bx = \frac{\pi}{2} + n\pi$,

$$x = \frac{n\pi - \varphi + \pi/2}{b}.$$

Минимум функции будет достигаться в точках $\sin(\varphi + bx) = -1$, $\varphi + bx = -\frac{\pi}{2} + n\pi$,

$$x = \frac{n\pi - \varphi - \pi/2}{b}. \varphi = \text{arctg}(f/c). \text{ Вспомогательное соотношение: } \text{arctg}(x) = \pi/2 - \text{arctg}(1/x) =$$

$$\pi/2 + \text{arctg}(-x). [Y] = \frac{k_1[A]}{k_2} + y_0 \cos(t\sqrt{k_1k_3[A][B]}) + x_0 \sqrt{\frac{k_1[A]}{k_3[B]}} \sin(t\sqrt{k_1k_3[A][B]}).$$

Другой способ анализа. Производная по t в точке экстремума равна:

$-f \sin(bx) + c \cos(bx) = 0$. Обозначения: $x = t, f = -y_0, b = \sqrt{k_1k_3[A][B]}$, размерность b $1/c$,

$$c = x_0 \sqrt{\frac{k_1[A]}{k_3[B]}}. \text{ Введем новое обозначение: } a = \frac{-f}{c}. \text{ Тогда } a \cdot \sin(bx) + \cos(bx) = 0,$$

$$\frac{a}{\sqrt{a^2 + 1}} \sin(bx) + \frac{1}{\sqrt{a^2 + 1}} \cos(bx) = 0. \text{ Вспомогательная величина: } \varphi = \arccos\left(\frac{a}{\sqrt{a^2 + 1}}\right).$$

При этом $\sin(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{a^2 + 1}}$, $\cos(\varphi) = \frac{a}{\sqrt{a^2 + 1}}$, поскольку:

$\sin(\alpha + \beta) = \sin(\alpha)\cos(\beta) + \cos(\alpha)\sin(\beta)$. Тогда $\alpha = bx$, а $\beta = \varphi$.

Используем соотношение:

$$\cos(\varphi) \cdot \sin(bx) + \sin(\varphi) \cdot \cos(bx) = 0. \quad \sin(\varphi + bx) = 0.$$

$$\varphi + bx = n\pi, \quad x = \frac{n\pi - \varphi}{b}. \quad \text{Очевидно, что повторе}$$

ние экстремума будет через время

$$t = \frac{2\pi}{b} = \frac{2\pi}{\sqrt{k_1 k_3 [A][B]}}. \quad \text{Положение максимума и}$$

минимума на кинетической кривой будут отли-

чаться по времени на $\frac{\pi}{\sqrt{k_1 k_3 [A][B]}}$. Тогда, т.к.

$$\sin(\pi - b) = -\sin(-b), \quad \text{полу} \quad \text{сумма}$$

концентраций в максимуме и минимуме будет равна стационарной концентрации Y .

На рис. 5, 33 приведены зависимости изменения концентраций промежуточных веществ X и Y от времени в модельном примере в трехмерном пространстве и на плоскости.

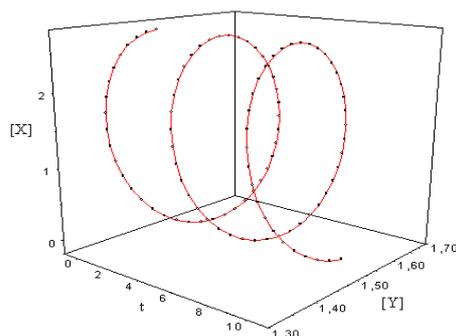


рис. 5

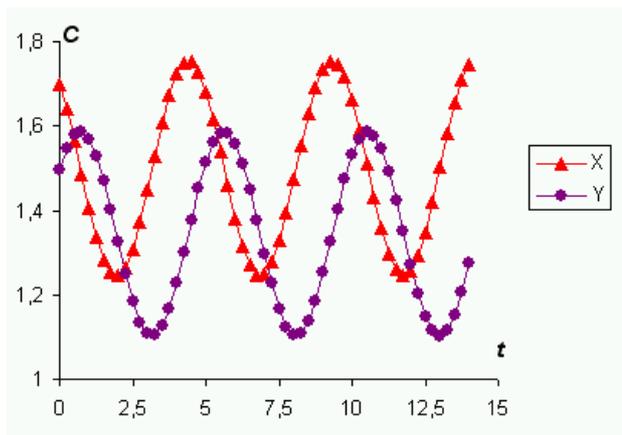


рис. 6

Безусловно, аналитическое решение является приближенным за счет пренебрежения произведением малых отклонений начальных концентраций промежуточных веществ от стационарных концентраций при выводе. На рис. 7 приведены результаты сопоставления результатов расчета по полученным формулам (пунктир) и численного моделирования (сплошные кривые).

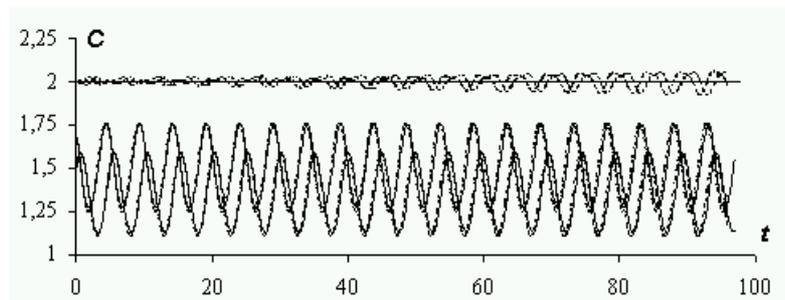


рис. 7

Для расчета были выбраны следующие параметры

$[A]_0$	$[B]_0$	x	y	k_1	k_2	k_3	$[X]_{ст}$	$[Y]_{ст}$
1,1	0,9	0,2	0,15	1,1	0,9	1,5	1,5	1,34

Расхождения полученных значений текущих концентраций не заметны на графике,

особенно при малых значениях времени. Однако если построить зависимость разницы получаемых величин от времени (на рис. 8 кривая дана со сдвигом плюс 2), то видно, что расхождения существенны и их величина растет во времени.

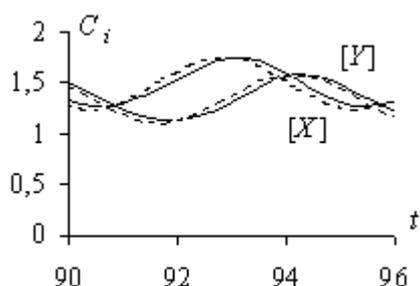


рис. 8

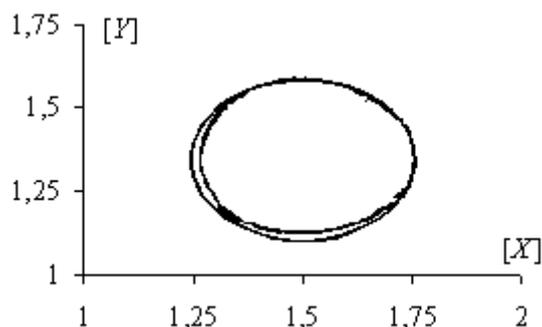


рис. 9

Особенно ярко различие проявляется при построении фазового портрета (рис. 9).

Отметим, что в ходе реакции ΔG всегда отрицательная величина. Для подтверждения был проведен следующий модельный эксперимент: использовали программу *KINET*, созданную на химическом факультете МГУ для анализа формальной кинетики А.В.Абраменковым, для схемы Лотки - Вольтерры с обратимыми стадиями, для которых были подобраны константы скорости реакций, при которых сохраняется колебательный режим в закрытой системе.

$A + X \leftrightarrow 2X$	$k_1 = 0,1 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$	$k_1 = 0,3 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$
$X + Y \leftrightarrow 2Y$	$k_2 = 100 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$	$k_2 = 3 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$
$B + Y \leftrightarrow P$	$k_3 = 0,1 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$	$k_3 = 0,003^{-1}$

Далее при начальных концентрациях (моль/л): $A_0 = 100$, $X_0 = 0,15$, $Y_0 = 0,15$, $B_0 = 100$, $P_0 = 0$ были рассчитаны текущие концентрации всех компонентов через 0,01 с. Затем в каждый

момент времени вычислили значения $\Delta G_{Tji} = -RT \ln K_{равн,i} + RT \ln \frac{\prod_i^{v_i} a_{i,прод}}{\prod_i^{v_i} a_{i,исх}}$ и

$$\Delta G_{T \text{ реакции}} = \sum \Delta \Pi_{t_i} . \quad \text{Результаты}$$

представлены на рис. 10, 38, 39. Расчет проводили при условной температуре 298 К. Константа равновесия суммарного процесса равна 370,37 и $\Delta G^0_{298} = -14,64 \text{ кДж/моль}$. В наших расчетах время проведения процесса не превышало 10,34 с, и величина ΔG_{298} при этом значении

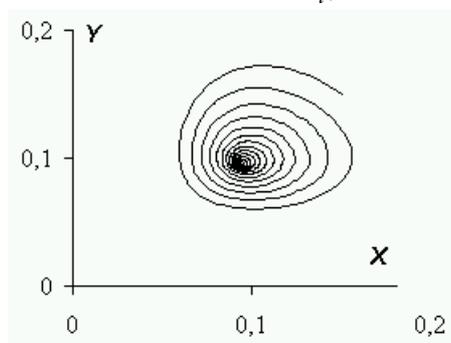


рис. 10

времени была равна $-18,5$ кДж/моль. Колебания при этом времени практически не наблюдались. При сопоставлении величин изменения изобарно-изотермического потенциала процесса следует учесть, что равновесие устанавливается примерно через $5 \cdot 10^5$ с.

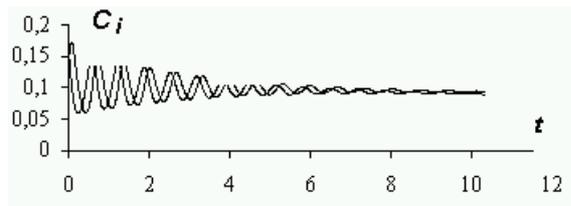


рис. 11

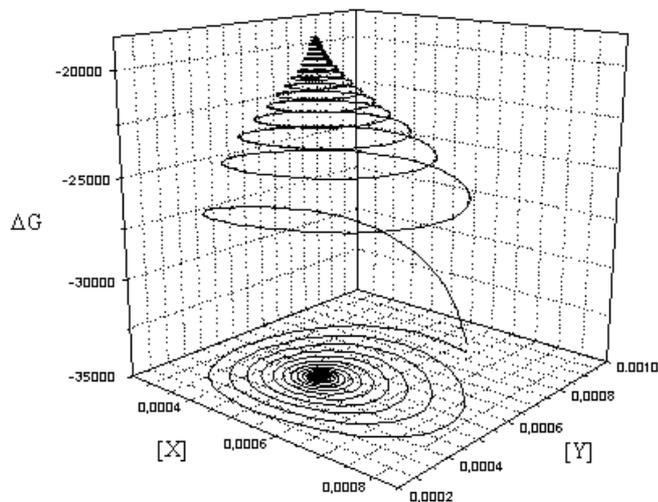


рис. 12

Для дальнейших преобразований запишем исходную систему дифференциальных уравнений в виде: $\frac{d[X]}{d[Y]} = \frac{k_1[A][X] - k_2[X][Y]}{k_2[X][Y] - k_3[B][Y]}$. Для схемы Лотки - Вольтерры это

соотношение с разделяющимися переменными имеет решение

$$k_2[X] - k_3[B] \ln[X] = k_1[A] \ln[Y] - k_2[Y] + const.$$

В координатах X, Y получаются замкнутые кривые, близкие к окружности.

Уравнения для схемы Лотки - Вольтерры, определяющие стационарные концентрации $[X], [Y]$, период колебания τ и связь X и Y , дают возможность, зная начальные концентрации веществ A и B , из зависимости концентраций X и Y от времени определить все константы скорости стадий модели. (Берем два значения $[Y]$ при постоянной $[X]$, и два значения $[X]$ при постоянной $[Y]$, что дает еще два независимых уравнения связи констант скорости).

Франк-Каменецким при изучении механизма окисления высших углеводов в области холодного пламени ($260-320^\circ\text{C}$) было обнаружено холодное свечение. Это явление объясняли образованием возбужденных молекул формальдегида при рекомбинации метоксильных радикалов и их взаимодействии с радикалами HO и CH . Нередко процесс приобретает колебательный характер.

Так, при окислении пропана при 300°C, давлении 300-500 мм.рт.ст. и соотношении $C : H = 1:1$ наблюдали до 8 вспышек пламени. Для описания процесса Франк-Каменецкий предложил следующую схему, аналогичную схеме Лотки - Вольтерры (кислорода содержится много и его в схему не включаем):



В схеме вещество A соответствует углеводороду, X и Y - пероксиду и альдегиду. Очевидно, что при условии постоянства концентрации вещества A (выгоранием углеводорода можно пренебречь) решения будут иметь аналогичный, полученному для схемы Лотки - Вольтерры вид при замене $B = A$.

Реакция Белоусова - Жаботинского.

В 1958 г. Белоусовым описана колебательная реакция в системе, содержащей лимонную (малоновую) кислоту, соединения церия и брома. Позднее она подробно изучалась Жаботинским. На рис. 13 приведены кинетические кривые при 25°C и концентрациях: малоновой кислоты (MA) 0,032М, $KBrO_3$ 0,063 М, соли церия $[Ce(NH_4)_2(NO_3)_6]$ 0,01 М, серной кислоты 0,8 М и бромида калия $1,5 \cdot 10^{-5}$ М.

Колебательная реакция Белоусова - Жаботинского является сложным, многостадийным процессом. В некоторых работах приводят до 80 стадий. В упрощенном виде она может быть представлена следующими стадиями.

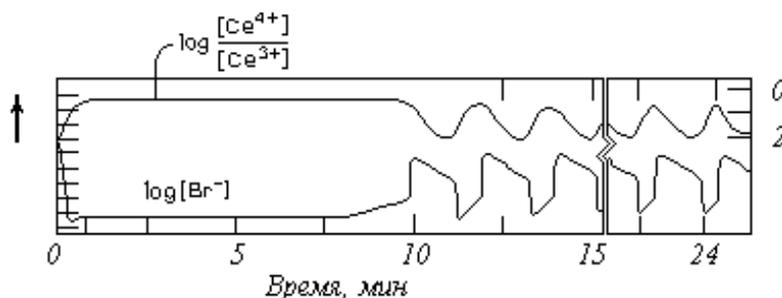
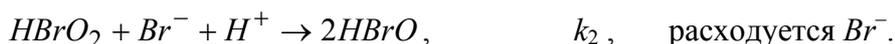


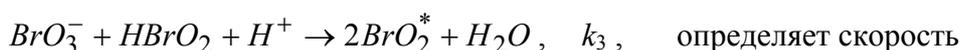
рис. 13

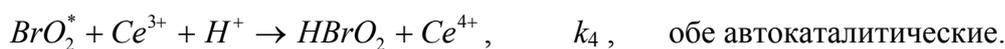
В начале бромида много (механизм 1):



Квазистационарное состояние достигается при $[HBrO_2] \approx \frac{k_1}{k_2} [BrO_3^-][H^+]$ и отношении констант скорости примерно равном 10^9 . При уменьшении концентрации бромида про-

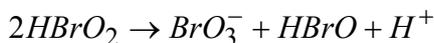
текают другие стадии (механизм 2):





Условие квазистационарности: $[HBrO_2] \approx \frac{k_3}{2k_5} [BrO_3^-] [H^+]$. $k_3 = 10^4$ моль⁻²с⁻¹ и $k_3 / k_5 \approx 10^{-4}$.

Бромат и бромид воспроизводятся следующим образом:



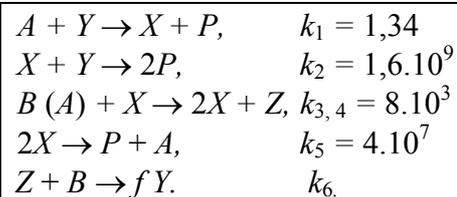
Br^- и BrO_3^- конкурируют за потребление $HBrO_2$. Автокаталитическое образование $HBrO_2$ прекращается при $k_2[Br^-] > k_3[BrO_3^-]$. Понятно, что периодически происходит смена механизмов.

При условии $[Br^-] = \frac{k_3}{k_2} [BrO_3^-] \approx 5 \cdot 10^{-6} [BrO_3^-]$ от механизма 1 процесс переходит к

механизму 2. При этом растет концентрация брома и снова включается механизм 1. Наблюдаем колебания цвета раствора (соединения церия меняют окраску с бесцветной на желтую). При постоянстве $[A]$ получаем колебания по церию и бромиду с периодом 60 - 100 с. Индукционный период возникновения колебаний в опытах продолжался до 10 мин.

Для математического описания процесса Филд, Керес и Нойес предложили схему (орегонатор). Размерность констант скорости (М.с)⁻¹.

Буквенные обозначения соответствуют: $A = [BrO_3^-]$, $X = [HBrO_2]$, $Y = [Br^-]$, $Z = [2Ce^{4+}]$, $A = [BrO_3^-]$, $B =$ [органические соединения], $P = [HBrO]$. f и k_6 - параметры моделирования. Параметр f обычно имеет значение от



½ до 1. Часто используют значение 2/3. При моделировании значения k_6 изменяли от 0 до

460. Влияние $[H^+]$ учитывали в значениях констант первых трех реакций схемы. Моделирование этой системы как открытой при $[H^+] = 0,08$ М позволило достаточно хорошо описать кинетику процесса и определить область колебаний (рис. 14). Здесь $\varepsilon = \frac{k_6[B]}{k_4[A]}$.



рис. 14

Т.е. большой, по сравнению с BrO_3^- , избыток

органических соединений, согласно модели орегонатора не будет приводить к колебаниям. На рис. 15 представлены фазовые портреты для этой системы

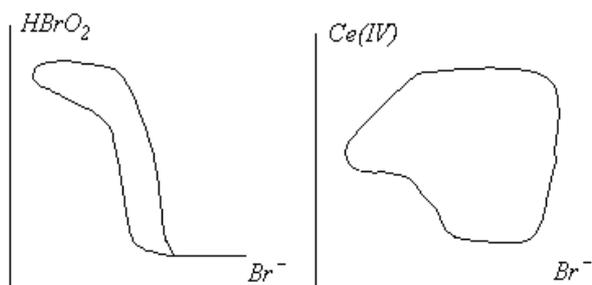


рис. 15

Позднее была предложена несколько иная схема реакции Белоусова – Жаботинского, получившая название радикалатор. Данная схема отличается от схемы орегонатора в основном тем, что здесь малоновая кислота не окисляется сразу до продуктов, а при взаимодействии с Ce^{4+} образует малоновый радикал, который затем может рекомбинировать или окислиться дальше до продуктов под действием BrO_2 .

Для математического анализа радикалатора используют схему, аналогичную орегонатору.

Значения параметров модели:

$$k_1 = 2,1[H]^2, k_2 = 2,0 \cdot 10^9[H]^2,$$

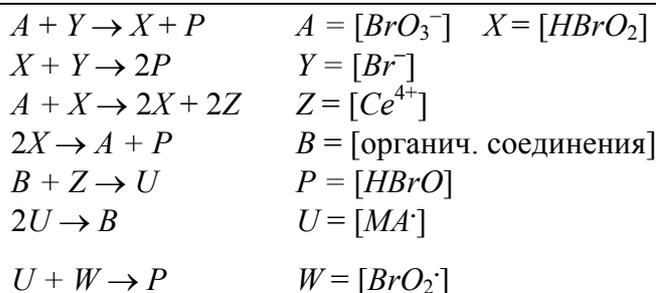
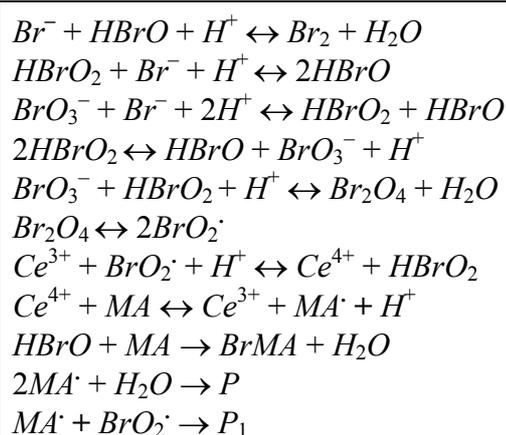
$$k_3 = 10^4[H], k_4 = 4,0 \cdot 10^7, k_5 = 0,23,$$

$$k_6 = 5,0 \cdot 10^9, k_7 = 1,1 \cdot 10^9,$$

$$[H] = 4, [BrO_3^-] = 0,04,$$

$$[MA] = 1, [HBrO_2] = 10^{-7}, [Br^-] = 10^{-3},$$

$$[MA^\cdot] = 10^{-6}, [BrO_2^\cdot] = 5 \cdot 10^{-9}, [Ce] = 10^{-4}.$$



Размерности в М/с. Было установлено, что в зависимости от соотношения начальных концентраций бромат - аниона и малоновой кислоты механизм может изменяться. Проведение математического моделирования и эксперименты показали, что при соотношении $[MA]/[BrO_3^-] \approx 1$, орегонатор предсказывает колебания, а радикалатор нет. Если значение этой величины велико, то напротив, модель орегонатора не работает, а радикалатор выдает колебательные решения. Т.е. орегонатор работает в области бромидного контроля, а радикалатор – в области радикально - контролируемого механизма с участием малоновой кислоты.

Бистабильность

Некоторые химические превращения, проводимые в поточном реакторе, могут иметь несколько стационарных состояний, отличающихся составом реагирующей смеси. Такая возможность отражена для уозрительной реакции с двумя промежуточными веществами X и Y . Составы в стационарных состояниях отражены нижней и верхней кривыми на графике зависимости Y от X (рис. 16). Из графика видно, что, если состав системы отвечает верхней кривой (концентрация Y велика), то при добавлении X концентрация Y может уменьшиться, что соответствует верхней кривой. Если же концентрация X велика, то добавление Y приведет к медленному увеличению его концентрации, что отражено на нижней кривой.

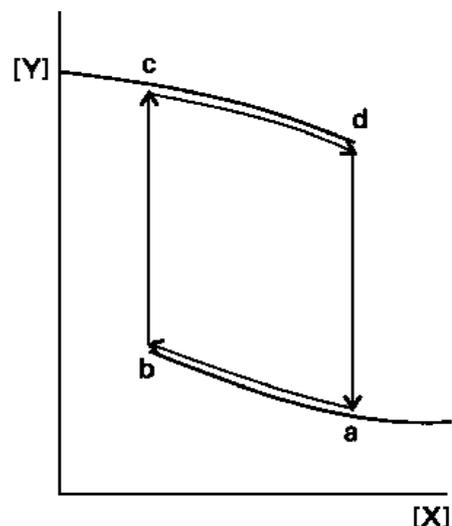


рис. 16

Однако изменение концентрации может привести к резким скачкам Y с одной кривой на другую в точках A и B (подобно кристаллизации переохлажденной жидкости). Такой скачок происходит потому, что ни одно из стационарных состояний не является термодинамически равновесным: они возникают в системе, далекой от равновесия. Концентрации X и Y устанавливаются при постоянных подаче исходных веществ в реактор и удалении из него продуктов. Такое поведение системы с двумя стабильными устойчивыми состояниями называют бистабильностью.

Рассмотрим уозрительную схему автокаталитического процесса в поточном реакторе: $A + 2B \rightarrow 3B$, для которой $d[A]/dt = -k[A][B]^2$. При анализе решения такого уравнения помимо скорости химического процесса, надо учесть скорость подачи A в реактор и скорость отвода B . Пусть $[A]_0$ концентрация на входе в реактор, а k_0 константа скорости поступления A в реактор, обратно пропорциональная времени его пребывания в реакторе (число молей в системе не меняется). Тогда $d[A]/dt = -k[A][B]^2 + k_0[A]_0 - k_0[A]$. Здесь первое слагаемое правой части уравнения соответствует химической реакции, второе – скорости подачи вещества A , а третье – скорости удаления не прореагировавшего A из реактора.

В промежуточном режиме может достигаться стационарное состояние. Тогда после преобразования с использованием уравнения материального баланса $[B] = [A]_0 - [A]$ получим: $([A]_0 - [A])\{k_0 - k[A]([A]_0 - [A])\} = 0$. Корнями этого уравнения будут две стационарные концентрации A , которые обозначим как $[A]_{cc}$. В промежуточном режиме может достигаться стационарное состояние. Поскольку уравнение является кубическим, то должно быть три

корня, что указывает на возможность нескольких стационарных состояний, но при этом надо учесть, что значение корня должно иметь физический смысл. Первый корень $[A]_{cc} = [A]_o$, т.е. отсутствие реакции. Остальные корни определим, полагая $k_o - k[A]([A]_o - [A]) = 0$. Отсюда

$$k[A]^2 - k[A]_o[A] + k_o = 0. \text{ Корни уравнения равны: } [A]_{cc} = \frac{1}{2}[A]_o \pm \frac{(k[A]_o^2 - 4k_o)^{1/2}}{2k}.$$

Корни будут иметь физический смысл, если их значения действительны и положительны, что выполняется при условии $k[A]_o^2 > 4k_o$. Следовательно, в системе возможны три стационарные состояния, если начальная скорость значительно превышает скорость подачи вещества в реактор. Отсюда понятно, что многие автокаталитические реакции, проводимые в поточном реакторе, могут иметь множественные стационарные состояния.

Поведение системы, отображенное на предыдущем рисунке, не будет колебательным, поскольку отсутствует обратная связь, которая могла бы привести скачку с резким уменьшением концентрации X из точки A в точку B . Поэтому рассмотрим поведение системы при добавлении вещества Z , реагирующего как с X , так и с Y . $Y + Z \rightarrow X$ и $X + Z \rightarrow Y$.

В отсутствие Z поток веществ может соответствовать стабильному состоянию на верхней кривой следующего рисунка. Однако, по мере взаимодействия Z с Y с образованием X , состояние системы движется вдоль кривой (направо, поскольку Y уменьшается, а X растет) вплоть до внезапного перехода на нижнюю кривую. Затем в реакции Z с X образуется Y , благодаря чему состав изменяется влево по нижней кривой. При этом достигается точка, соответствующая такому уменьшению концентрации X , что Y резко увеличивается, т.е. происходит переход скачком на верхнюю кривую и процесс начинается вновь.

Прыжок из одного стабильного состояния в другое проявляется как внезапный пик или падение концентрации соответствующего промежуточного соединения. Итак, при добавлении обратной связи, бистабильная система может стать колебательной (рис. 17).

Другими кинетическими схемами, для которых реализуется бистабильный режим, например, являются реакция Николиса – Пуля и автокаталитический триггер Пригожина.

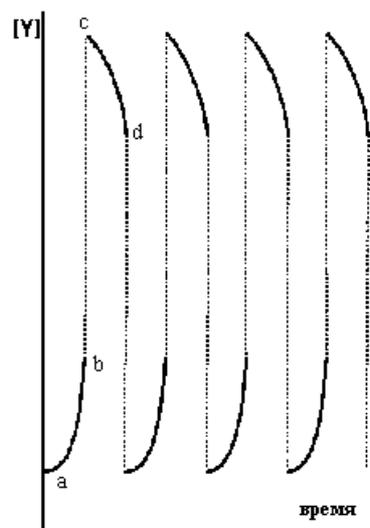
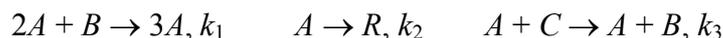


рис. 17

Реакция Николиса – Пуля



При постоянной концентрации C и $k_2 = k_3$ можно объединить 2 и 3 реакции $A + C \rightarrow R + B, k_2$.

Детальное математическое моделирование в проточном реакторе позволило определить области бистабильного режима этого автокаталитического процесса.

Автокаталитический триггер Пригожина.

$A + X \leftrightarrow 2X, X + E \leftrightarrow C, C \leftrightarrow E + B$. Суммарная реакция $A \leftrightarrow B$. Принимается, что $E + C = E_t$ – величина постоянная. При моделировании все константы берутся равными 1. Тогда уравнения скорости имеют вид: $dX/dt = AX - X^2 - XE + C, \quad dE/dt = -XE - BE + 2C$.

При условии $E + C = E_t$ и стационарности вещества $E, E_{стац} = \frac{2E_t}{X + B + 2}$, получаем:

$C_{стац} = E_t \frac{X + B}{X + B + 2}$. Принимая стационарность по веществу X , после подстановки

стационарной концентрации C получаем выражение для стационарной концентрации X :

$X^3 + (2 + B - A)X^2 - [E_t - A(2 + B)]X - BE_t = 0$. Здесь A, B – переменные. Из кубического уравнения находим X .

Химические примеры бистабильного режима:

1. твердофазная полимеризация мономера, одержащего металл, в дву- и трехмерное стекловолокно,
2. реакции в проточном реакторе с перемешиванием при наличии диффузионных осложнений,
3. окисление индол-3-уксусной кислоты, ускоряемое пероксидазой и ингибируемое фенолом,
4. колебательная реакция в системе $MnSO_4 - KBrO_3 -$ диацетон – H_2SO_4 ,
5. окисление CO на Pt .

Глава 9. Цепные реакции

Параграф 1. Общие положения.

Одним из наиболее интересных примеров сложных реакций являются цепные процессы. Они состоят из большого числа простых последовательных и параллельных стадий и их отличительным признаком является то, что превращение исходных веществ в продукты происходит через ряд повторяющихся стадий, образующих повторяющиеся циклы, в которых участвуют активные промежуточные частицы (или несколько частиц). В конце

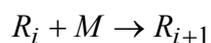
цикла исходная для него активная частица (частицы) восстанавливается. В принципе, цепная реакция может продолжаться до полного расходования исходного вещества. Однако, в реальных системах через какое-то время происходит обрыв цепи с исчезновением активных частиц. Причины этого разнообразны. Активные частицы могут взаимодействовать с участниками превращения, примесями или со стенками реактора, давая стабильные соединения и не обязательно продукты, а в радикальных процессах это и рекомбинация радикалов.

Наиболее распространены цепные процессы с участием образующихся в реакционной смеси атомов и радикалов, имеющие свободные валентности и обладающие вследствие этого повышенной реакционной способностью. В стадии образования новой активной частицы свободная валентность сохраняется (правило свободной валентности Семенова). Но возможны процессы, в которых превращение протекает через стадии взаимодействия с энергетически возбужденными, но валентно насыщенными молекулами - энергетические цепи. Возможны сочетания этих двух типов цепей. По цепному механизму протекают реакции горения и неполного (парциального) окисления, разложения органических соединений, особенно углеводородов, многие процессы полимеризации, некоторые фотохимические и радиационно-химические реакции, ядерные реакции.

Рассмотрим в качестве примера свободнорадикальную полимеризацию. Природа стадии образования активной частицы (инициирование) может быть различной. Так, для этилена это термическое воздействие, для винилацетата - облучение светом, часто это катализатор. Продолжение цепи включает присоединение радикала по двойной связи с образованием нового радикала. Общая схема превращения выглядит следующим образом:



.....



S - источник радикала (мономер, посторонняя частица), M - мономер.

В одной из стадий продолжения цепи должна восстановиться активная первичная частица.

Цепным процессам присущи некоторые общие особенности.

Высокая чувствительность, особенно при малых значениях давления, к присутствию примесей, способных как замедлять, так и ускорять течение реакции.

Влияние геометрии (отношение величины поверхности стенок к объему, S/V , и свой-

ств материала реактора на скорость реакции, особенно при небольших значениях давления).

Изменение давления или температуры может привести к резкому увеличению скорости превращения, приобретающий взрывной характер. Например, для реакции горения водорода график зависимости давления, при котором начинается взрывной процесс (воспламенение), от температуры выглядит следующим образом (рис. 18).

Для данной реакции быстрое протекание процесса наблюдается только справа от кривой, причем в этой области сначала происходит его медленное развитие – существование периода индукции.

Объяснения всех таких явлений дает теория цепных процессов, развитая Семеновым¹ и Хиншельвудом, Нобелевскими лауреатами, хотя понятие цепной реакции введено Боденштейном еще в 1913 г.

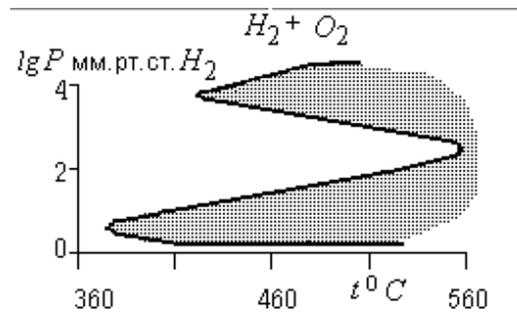


рис. 18

Параграф 2. Основные определения.

В общей кинетической схеме цепного процесса простые различные стадии играют разную роль и имеют соответствующие названия.

Реакции зарождения (инициирования) цепи.

На этой стадии превращения образуются активные частицы – переносчики цепи. Образование активных частиц может происходить при:

1. внутримолекулярных взаимодействиях – мономолекулярный распад исходной молекулы на радикалы под действием тепла (крекинг этана и других парафинов),
2. в бимолекулярной реакции, $H_2 + O_2 \rightarrow 2OH^\bullet$ или $CH_3CHO + O_2 \rightarrow CH_3C^\bullet O + HO_2^\bullet$,
3. при взаимодействии со стенками реактора, $Cl_2 + \text{стенка} \rightarrow 2Cl^\bullet$,
4. под внешним воздействием, например, облучение светом (фотохимическое инициирование), $Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl^\bullet$; скорость процесса при этом будет пропорциональна интенсивности поглощаемого света: $r = const I_0$, и не зависит от температуры.

Для веществ, плохо поглощающих свет, используют явление фотосенсибилизации, в котором посторонняя молекула или атом после поглощения энергии света передают ее на превращающуюся молекулу. Например, поглощение света парами ртути: $Hg + h\nu \rightarrow Hg^\bullet$.

¹ Академик Н.Н.Семенов, основатель кафедры химической кинетики химического факультета МГУ.

Далее активируется этилен: $Hg^{\bullet} + C_3H_8 \rightarrow C_3H_7 + H^{\bullet} + Hg$. Инициирование может быть вызвано и любым другим типом энергетического воздействия (радиационная химия, механохимия).

Роль инициаторов могут играть также различные химические соединения, легко образующие радикалы. Например, пероксиды или азосоединения, (пероксид бензоила, азоизобутиронитрил), активные молекулы, имеющие не спаренный электрон (NO , NO_2) или легко распадающиеся на атом и радикал ($NOCl \rightarrow NO + Cl^{\bullet}$). Инициатором может быть и молекула (частица), сама по себе не распадающаяся на радикалы, но способная реагировать с одним из участников превращения с образованием радикала. Например, при окислении углеводородов (RH) такую роль выполняют ионы кобальта: $RH + Co^{3+} \rightarrow R^{\bullet} + Co^{2+} + H^+$. Отметим также, что образование радикала в первичной реакции не всегда дает частицу, определяю-

щую продолжение цепи. Так, при крекинге этана $C^{\bullet}H_3 + C_2H_6 \rightarrow C_2^{\bullet}H_5 + CH_4$ первичным радикалом является $C^{\bullet}H_3$, а в продолжении $C_2^{\bullet}H_5 \rightarrow C_2H_4 + H^{\bullet}$ участвуют радикалы, образующиеся в результате $H^{\bullet} + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2^{\bullet}H_5$ вторичных реакций.

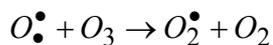
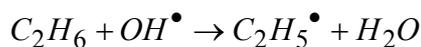
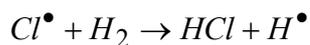
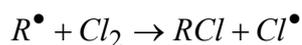
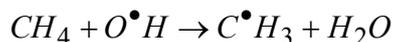
Реакции продолжения цепи.

В стадиях продолжения цепи происходит превращение исходных веществ в продукты реакции. При этом возможны четыре типа реакций.

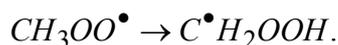
1. Взаимодействие свободного радикала R или атома с молекулой исходного вещества с образованием нового радикала, причем образование продукта не обязательно:



2. Взаимодействие свободного радикала R или атома с молекулой исходного вещества с образованием не только нового радикала или атома, но и молекулы продукта:



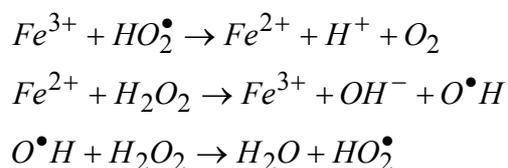
3. Изомеризация радикала с возможным образованием продукта:



4. Мономолекулярный распад радикала с образованием продукта превращения и нового радикала или атома: $CH_3CO^\bullet \rightarrow C^\bullet H_3 + CO$ или $C_2^\bullet H_5 \rightarrow C_2H_4 + H^\bullet$.
5. Мономолекулярный распад радикала с образованием продукта превращения $CH_3CO^\bullet \rightarrow C^\bullet H_3 + CO$, или стабильного вещества, не являющегося продуктом превращения, и нового радикала или атома $C_2^\bullet H_5 \rightarrow C_2H_4 + H^\bullet$.

Молекулы исходных веществ расходуются в реакциях 1 и 2 типов, а продукты образуются в превращениях типа 3, 4. В любом цепном процессе должны присутствовать хотя бы по одной (могут быть и обе) из стадий расхода исходного вещества и образования продукта.

В реакциях продолжения цепи свободные валентности могут переноситься и с участием ионов металлов переменной степени окисления. Пример (справа) - участие ионов железа в разложении пе-



роксида водорода. Значения констант скорости реакций этой схемы близки по величине к константам скорости радикальных реакций.

Реакции разветвления.

В некоторых превращениях протекают реакции, в которых число активных частиц увеличивается: $H^\bullet + O_2 \rightarrow OH^\bullet + O^\bullet$ или $NCl_3 + NCl_2^\bullet \rightarrow N_2 + Cl_2 + 3Cl^\bullet$ (суммарный процесс). После нескольких стадий продолжения восстанавливается активная частица, которая начинает цепочку превращений в цикле. Реакции разветвления могут быть свойственны самой системе (горение водорода) или же вызываться посторонним воздействием. Так, например, Шульпин и Козлов изучали жидкофазное окисление алканов (RH) при низких температурах. Для RH со слабой $C-H$ связью превращение идет с низкой, но заметной скоростью (тетралин, декалин, кумол). При этом образуются радикалы гидроксила и алкоксила, и при температуре $\leq 100^\circ C$ протекает неразветвленная цепная реакция, ключевой стадией которой является $RH + ROO^\bullet \rightarrow R^\bullet + ROOH$. Превращение тетралина или кумола на 10% при $100^\circ C$ проходит за 0,6 ч, а циклогексана или метана за 26 и 120 дней, соответственно. Но по оценке для превращения метана на 10% при $30^\circ C$ в неразветвленной цепной реакции потребуется 88000 лет. Если же в системе станет возможным разветвление ($ROOH \rightarrow RO^\bullet + HO^\bullet$ или $2ROOH \rightarrow RO^\bullet + ROO^\bullet + H_2O$), то скорость окисления резко увеличивается. Такие реакции ускоряются ионом металла в комплексе (каталитическая реакция образования гидроксила из H_2O_2). Однако такой путь будет невозможным, до тех

пор, пока $ROOH$ будет единственным продуктом превращения. В таких условиях радикал гидроксила вызывает окисление алкана только в стехиометрическом отношении.

$$RH + HO^\bullet \rightarrow R^\bullet + H_2O, R^\bullet + O_2 \rightarrow ROO^\bullet, ROO^\bullet + e^- + H^+ \rightarrow ROOH.$$

Реакции обрыва цепи

Обрыв цепей происходит при захвате свободного радикала или атома (переносчиков цепи) стенкой реактора, металлом переменной степени окисления, в результате взаимодействия с валентно-насыщенными молекулами или при взаимодействии двух радикалов. Различают линейный (первый порядок по концентрации активных частиц) и квадратичный (второй порядок) обрыв цепи. По первому порядку относительно концентрации активных частиц (линейный обрыв) будет проходить обрыв при взаимодействии с примесями, не участвующими в превращении, или образующимися малоактивными радикалами (M). Например: $O^\bullet + CO + M \rightarrow CO_2 + M$ или $H^\bullet + O_2 + M \rightarrow HO_2^\bullet + M$. Реакция будет иметь первый порядок по активной частице, и прямо пропорциональна общему давлению (M). Линейный обрыв будет и при гибели активной частицы на стенке (S) $2Cl^\bullet + S(M) \rightarrow Cl_2$, т.к. кинетику описываем уравнением первого порядка по радикалу хлора: $Cl^\bullet + S(M) \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2$. В таких реакциях S и M поглощают выделяющуюся при рекомбинации энергию.

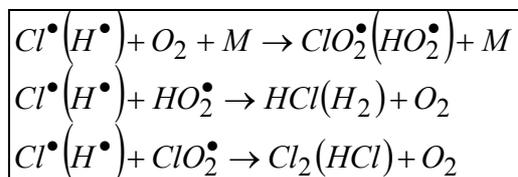
При квадратичном обрыве происходит соударение двух частиц: $R_1 + R_1 + M \rightarrow 2R_1$. Скорость будет пропорциональна квадрату концентрации активных частиц и общему давлению (приблизленно полагаемому равным M , т.к. количества активных частиц малы).

При перекрестном обрыве $R_1^\bullet + R_2^\bullet + M \rightarrow R_1R_2 + M$, реакция будет иметь первый порядок по каждой активной частице, но суммарный по активным частицам - второй. Эти реакции, в сущности, являются обратными образованию активных частиц: например, $H^\bullet + OH^\bullet + M \rightarrow H_2O + M$.

Линейный обрыв преобладает при малых давлениях в газо-фазных реакциях, когда длина свободного пробега соизмерима с размерами реактора. Понятно, что скорость этого процесса будет пропорциональна частоте ударов о стенку, т.е. общему давлению в первой степени (реакция первого порядка). Реакция обрыва на стенке является гетерогенной стадией. Очевидно, что в таком процессе можно выделить две стадии: диффузию частиц к поверхности и превращение на поверхности. Соответственно, в зависимости от того, какая стадия будет протекать медленнее, различают диффузионную (более медленной стадией

с участием атомов водорода: $2H^\bullet + M \rightarrow H_2 + M$, $H^\bullet + Cl^\bullet + M \rightarrow HCl + M$. Кроме того, реакционно-способные радикалы водорода успевают реагировать в реакциях 2 и 3. Не учтена и реакция обрыва за счет рекомбинации радикалов хлора на стенке, т.к. рассматриваем реакцию при достаточно больших концентрациях и свободный пробег частиц мал - радикалы сталкиваются в объеме и не достигают стенки.

В реальных условиях в реакционной системе всегда присутствуют посторонние примеси и возможны реакции, приводящие к обрыву цепей. Например, в присутствии следов кислорода: $Cl^\bullet(H^\bullet) + O_2 + M \rightarrow ClO_2^\bullet(HO_2^\bullet) + M$. Эту реакцию можно рассматривать как обрыв, т.к. образующиеся радикалы мало активны (константа скорости мала), мала и их концентрация, т.е. и скорость реакций их превращения по сравнению с рассматриваемыми в основной схеме мала. Причем, поскольку прямое образование радикала водорода мало вероятно, то реакции с участием радикалов (в скобках на схеме) еще менее вероятны.



При протекании цепных превращений часто отмечают индукционный период, т.е. отсутствие образования продуктов. В разобранным случае причиной может быть наличие примесей кислорода, обрывающего цепи. Вещества, добавление которых вызывает обрыв цепей, называют ингибиторами.

Число циклов от зарождения (образования активной частицы) до ее обрыва цепи называют длиной цепи. Введем в начале понятие средней длины цепи, как среднее число актов продолжения цепи от появления активной частицы на стадии зарождения до обрыва. Обозначим число актов продолжения цепи как ν_1 , и число актов обрыва цепи как ν_2 .

Вероятность продолжения цепи равна $\alpha = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2}$, а вероятность обрыва цепи $\beta = \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2}$.

При стационарности процесса $\alpha + \beta = 1$, и $\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\nu_1}{\nu_2}$. Вероятность, (p), того, что цепь состоит

из s звеньев продолжения и одной стадии обрыва, рассчитываем по формуле

$p_s = \alpha^s (1 - \beta) = (1 - \beta)^s \beta$. Среднюю длину цепи, $\langle s \rangle$, тогда определим как математическое ожидание случайной величины s с вероятностью p_s :

$$\langle v \rangle = \sum_0^{\infty} s p_s = \sum_0^{\infty} s \beta (1 - \beta)^s = \beta (1 - \beta) \sum_0^{\infty} s (1 - \beta)^{s-1} = \beta (1 - \beta) \sum_0^{\infty} \left[-\frac{d}{d\beta} (1 - \beta)^s \right] =$$

$$-\beta (1 - \beta) \frac{d}{d\beta} \sum_0^{\infty} (1 - \beta)^s = -\beta (1 - \beta) \frac{d}{d\beta} \left[\frac{1}{1 - (1 - \beta)} \right] = -\beta (1 - \beta) \left(-\frac{1}{\beta^2} \right) = \frac{1 - \beta}{\beta}.$$

Если вероятность обрыва, α , мала, то $\langle s \rangle = \frac{1}{\beta}$. Прологарифмируем p_s и продифференцируем по s : $\frac{\partial \ln p_s}{\partial s} = \ln \alpha < 0$. Т.к. значение $\alpha \leq 1$, то наиболее вероятны (Семенов) короткие цепи. А максимальная длина цепи равна $1/s_{\text{макс}} = -\ln \alpha$. Но известны реакции, длина цепи в которых составляет $10^5 - 10^6$ (взаимодействие хлора в водороде или с CO). Длина цепи зависит от различных факторов, в том числе и от концентрации исходного вещества (увеличение скорости квадратичного обрыва). Так при пиролизе этана при исходном давлении 57 мм.рт.ст. средняя длина цепи равна 9,8, а при 454 мм.рт.ст. 4,1.

Как отмечалось выше, в стадиях продолжения неразветвленных цепных реакций количество радикалов не меняется. Если в каждом звене образуется одна молекула продукта, то цепь дает s молекул продукта. Обозначим число активных частиц, образующихся в единицу времени, как r_0 . Тогда при малой вероятности обрыва цепи скорость неразветвленной цепной реакции равна $r = \frac{r_0}{\beta}$ и будет определяться характеристиками стадий зарождения и обрыва цепей.

Анализ вышесказанного позволяет сделать ряд выводов:

1. скорость реакции можно повысить за счет увеличения скорости зарождения цепей малыми добавками веществ, способных давать свободные радикалы;
2. скорость реакции существенно возрастает при внешних воздействиях, способствующих образованию свободных радикалов (свет, ионизирующие облучения и т.п.);
3. скорость реакции зависит от геометрии реактора, материала стенок и присутствия на них посторонних веществ, особенно это сказывается при малых давлениях в газовой фазе, поскольку при этом длина свободного пробега велика и молекулы легко достигают стенок, где может произойти обрыв цепи;
4. скорость реакции резко уменьшается в присутствии добавок, способствующих гибели активных частиц (ингибиторов, уменьшающих длину цепи), это свойство часто используют для доказательства протекания цепного механизма процесса.

Таким образом, если было бы возможным определить длину цепи и число активных частиц, образующихся в единицу времени, то вычисление скорости реакции не составило бы труда.

В связи с этим рассмотрим такой частный случай. Предположим, что зарождение осуществляется только светом, стадии разветвления отсутствуют, давление мало и происходит только линейный обрыв цепей (на стенке). Тогда для изменения концентрации

активных частиц " n ", поскольку в стадиях продолжения цепи число активных частиц не меняется, будет справедливо уравнение $\frac{dn}{dt} = r_o - gn$, где r_o – скорость зарождения, а g – удельная скорость обрыва цепи при $n = 1$. В результате его интегрирования при начальном условии $n = 0$

при $t = 0$ получим $n = \frac{r_o}{g}(1 - e^{-gt})$. Тогда скорость реакции определяется как $r = an = \frac{ar_o}{g}(1 - e^{-gt})$,

где a – удельная скорость стадии образования продуктов. Отсюда следует, что скорость неразветвленной цепной реакции может быть только ниже предела, определяемого

$$\text{соотношением } r = \frac{ar_o}{g}.$$

Далее проанализируем возможность определения скорости обрыва на стенке, и рассмотрим только линейный обрыв (малые значения p). Основное уравнение $r = kn'$, где n' – концентрация активных частиц на стенке. В условиях стационарности скорость реакции на поверхности равна поступлению частиц в приповерхностный слой в результате диффузии $q = k_D(n - n')$, где k_D – константа скорости диффузионной стадии, q – скорость поступления активных частиц в приповерхностный слой. Тогда $kn' = k_D(n - n')$. Откуда следует $n' = \frac{k_D}{k + k_D}n$ и скорость обрыва $r = \frac{kk_D}{k + k_D}n = k^*n$, где k^* – эффективная константа скорости обрыва. Если константа скорости диффузии мала, то скорость обрыва будет определяться скоростью диффузии и $k^* = k_D$ (величина k сократится), т.е. $r = k_D n$. При малой величине k на поверхности, $k^* = k$, и скорость обрыва определяется стадией химического взаимодействия у поверхности: $r = kn$.

Таким образом, получены уравнения для расчета скоростей цепных реакций для диффузионной и кинетической областей обрыва цепей.

Далее рассмотрим вопрос о стационарности. Если скорость поверхностной реакции мала, то концентрации в объеме реактора и в поверхностном слое выравниваются, скорость диффузии будет стремиться к нулю и сравняется со скоростью поверхностной реакции. Если скорость диффузии мала, то концентрация у поверхности будет падать, скорость реакции будет стремиться к нулю и скорости реакции и диффузии выровняются и, очевидно, установится стационарность. Для квадратичного обрыва $kn'^2 = k_D(n - n')$. Как решение

квадратного уравнения можно найти n' : $n' = \frac{\sqrt{k_D + 4k_D kn} - k_D}{2k}$. Очевидно, что

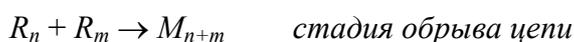
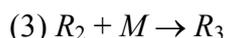
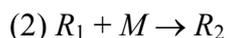
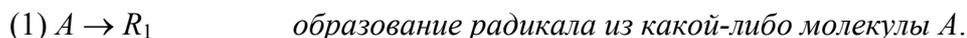
отрицательный корень не имеет физического смысла.

При $k \gg k_D n'$ стремится к нулю, и скорость реакции обрыва будет равна $k_D n$.

При $k \ll k_D n'$ стремится к n , и скорость реакции будет равна kn^2 . Т.е. в данном случае можем получить переменный порядок скорости обрыва цепи.

Радикальная полимеризация

По механизму неразветвленного процесса протекает радикальная полимеризация.



В приближении квазистационарности: $r_1 - k_p[R_1][M] - k_t[R_1]\sum[R_n] = 0$, где r_1 – скорость иницирования, k_p и k_t – константы скорости продолжения и обрыва цепи соответственно. Для R_n подобным образом получаем:

$k_p[R_{n-1}][M] - k_p[R_n][M] - k_t[R_n]\sum[R_n] = 0$. Суммирование таких уравнений дает:

$r_1 - k_t(\sum[R_n])^2 = 0$ и $\sum[R_n] = \left(\frac{r_1}{k_t}\right)^{1/2}$. Скорость расходования мономера:

$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[M]\sum[R_n] = k_p\left(\frac{r_1}{k_t}\right)^{1/2}[M]$. Если зарождение цепи происходит при

взаимодействии двух молекул мономера, то $-\frac{d[M]}{dt} = k_p\left(\frac{k_1}{k_t}\right)^{1/2}[M]^2$. Такое уравнение

хорошо описывает полимеризацию стирола в газовой фазе и в растворах. Если зарождение радикала происходит при взаимодействии с катализатором, C , то скорость первой стадии равна $r_1 = k_1[C][M]$. Подстановка в уравнение скорости расходования мономера дает:

$-\frac{d[M]}{dt} = k_p\left(\frac{k_1}{k_t}\right)^{1/2}[M]^{3/2}[C]^{1/2}$. Такое уравнение хорошо описывает полимеризацию

стирола и винилацетата в присутствии пероксида бензоила. Если скорость первой стадии не

зависит от концентрации M , то получаем: $-\frac{d[M]}{dt} = k_p\left(\frac{k_1}{k_t}\right)^{1/2}[M][C]^{1/2}$. Таким уравнением

описывается полимеризация d -втор-бутил- α -хлоракрилата. При фотохимическом иницировании скорость первой стадии: $r = I$, где I – количество поглощенных квантов, а

скорость равна: $-\frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{I}{k_t} \right)^{1/2} [M]$. Это уравнение описывает полимеризацию этилена при облучении светом с длиной волны 186 нм.

Параграф 4. Разветвленные цепные реакции.

Кинетические закономерности

Началом исследований школы Семенова в этой области послужили работы по изучению воспламенения фосфора (Харитон и Волта, 1928 г). В 1956 г. Н.Н. Семенову и С.Н. Хиншельвуду за работы по цепным реакциям и создание теории горения была присуждена Нобелевская премия. В ходе превращений такого типа в звене цепи увеличивается число активных частиц (например, $H^\bullet + O_2 \rightarrow OH^\bullet + O_2^\bullet$), что приводит к характерному явлению - существованию предельных условий, когда даже незначительные изменения параметров процесса (температура, концентрация или общее давление) приводят к резкому изменению скорости вплоть до взрывного характера. Такие реакции характеризуются индукционным периодом. По механизму цепной разветвленной реакции протекают окисление водорода, фосфора и СО молекулярным кислородом, взаимодействие водорода и фтора.

Рассмотрим в качестве примера реакции, инициированные светом. Кинетическое уравнение для активных частиц в разветвленном процессе, подобно рассмотренному ранее для неразветвленной реакции, запишется в виде: $\frac{dn}{dt} = r_o + fn - gn$, где f и g - удельные скорости разветвления и обрыва соответственно. Введем константу нарастания активных центров $\varphi = f - g$, тогда $\frac{dn}{dt} = r_o + \varphi n$ и $n = \frac{r_o}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1)$ при условии $n = 0$ и $t = 0$. Скорость реакции пропорциональна концентрации активных частиц: $r = an = \frac{ar_o}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1)$, где a - удельная скорость продолжения цепи.

Если $f < g$, т.е. скорость обрыва больше скорости разветвления, то при больших значениях времени экспонента будет малой величиной и $\varphi = f - g < 0$, $r = \frac{ar_o}{g - f}$. Следовательно, установится квазистационарное состояние и данный случай в пределе ($f = 0$) будет аналогичен неразветвленным цепным реакциям.

Если $f > g$, а $\varphi = f - g > 0$, то значение экспоненты растет со временем и при больших значениях времени $r = \frac{ar_o e^{\varphi t}}{\varphi}$.

Это соответствует экспоненциальному нарастанию числа активных частиц (рис. 19) и, тем самым, скорости цепной реакции вплоть до взрыва; т.е. скорость становится практически бесконечной величиной. Условием смены режима протекания процесса определим равенством скоростей разветвления и обрыва: $f = g$. При этом уравнение

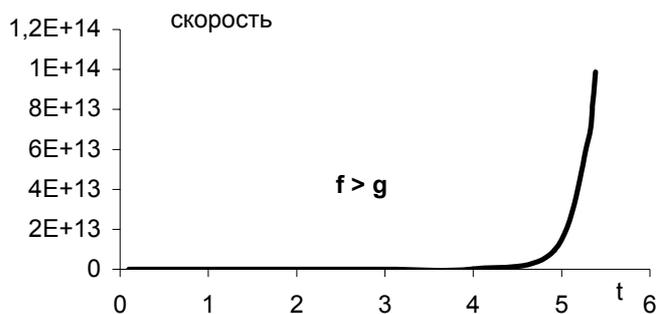


рис. 19

скорости будет иметь вид (раскрывая неопределенность по Лопиталю) $r = ar_0 t$.

Рассмотрим влияние соотношения величин f и g на количество прореагировавшего вещества. Если концентрацию превратившихся частиц в единице объема (n) считать по формуле $n = \int_0^t r dt$, то получим три интегральных уравнения.

1) При $f - g < 0$, $n = \frac{ar_0}{f - g} t$.

2) При $f - g = 0$, $n = \frac{ar_0}{2} t^2$.

3) При $f > g = 0$ $n = \left[\frac{ar_0}{(f - g)^2} \left[e^{(f-g)t} - 1 \right] - \frac{ar_0}{f - g} t \right]$.

Положим $ar_0 = 5 \cdot 10^3$. При давлении 0,01 мм. рт. ст. в одном см³ при температуре опыта содержится примерно 10^{14} молекул.

Допустим, что f велико (500), а $f - g$ меняется от -5 до $+5$, (рис. 46, 47).

Если разветвление происходит в каждом звене (для простоты расчетов), то в первом случае ($g > f$) r составит 10^3 молекул.см⁻³с⁻¹, т.е. скорость практически не наблюдаема (рис. 20). Если $f - g$ равно $+5$ (рис. 46), то по

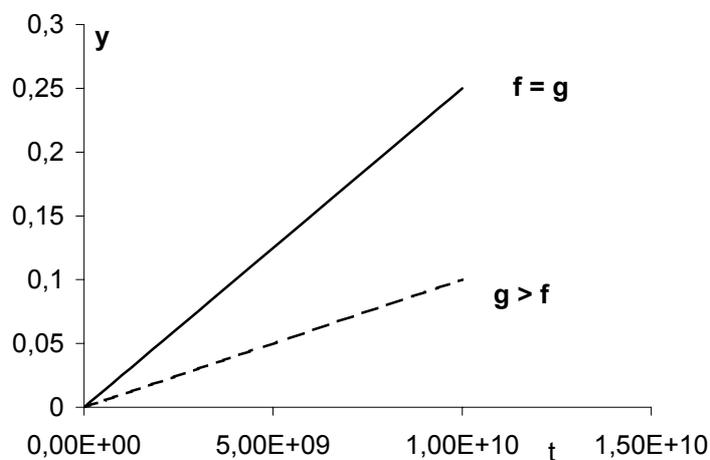


рис. 20

уравнению $r = \frac{ar_0 e^{\varphi t}}{\varphi}$ скорость

будет равна

$10^3 e^{5t}$, т.е. при времени 5 с достигнет величины 10^{14} молекул/с и будет соизмерима с количеством частиц. Расчет числа частиц по уравнению 3 показывает, что к 4-ой секунде прореагирует только 10^{11} молекул, т.е. только 0,1 % исходного вещества. К 5-ой секунде прореагирует $1,35 \cdot 10^{13}$ молекул (14%), а ко времени 5,35 с - 80%.

Таким образом, реакция на деле проходит за время менее 1с (за время 0,35 с прореагирует 66%), и воспринимается как вспышка. Если $f - g$ равно + 10, то $1,44 \cdot 10^{13}$ молекул прореагирует за 2,5 с. А ко времени 2,7 с. прореагируют все молекулы. Из приведенных оценок понятен физический смысл периода индукции, т.е. того периода времени, когда мы не можем заметить протекание процесса. Очевидно, что его величина зависит от точности определения концентрации или давления. Число частиц n будет примерно равно нулю до тех пор, пока достаточно точным будет разложение экспоненты, $\exp(-\phi t)$, в уравнении 3 в ряд. Чем больше значение $f - g$, тем при меньших значениях времени это допустимо.

Получим теперь уравнение, позволяющее связать время индукции с точностью измерения давления. Общее выражение для скорости реакции: $r = \frac{ar_0}{f-g} (e^{(f-g)t} - 1)$.

Решение этого уравнения приводит к выражению: $\Delta p = p_0 - p = L [e^{\phi t} - (1 - \phi t)]$, где p_0 и p - давления в моменты времени 0 и t , L - параметр, зависящий от температуры, r_0 , ϕ и удельных скоростей стадий обрыва цепей на стенках и в объеме. Поскольку при положительном значении ϕ и не очень малом значении t можно принять $(1 - \phi t) \ll e^{\phi t}$, то период индукции определится как: $t_{инд} = \frac{1}{\phi} \ln \frac{\Delta p_{мин}}{L}$, где $\Delta p_{мин}$ - минимально измеримое изменение давления.

Попробуем объяснить теперь зависимость скорости от давления, приведенную на рис. 21, и форму кривых на графике p/T , (рис. 49), (полуостров воспламенения).

При значениях давления, соответствующих переходам (пределам воспламенения), скорость меняется скачком, хотя в реальном процессе это происходит более плавно. Разветвленные цепные реакции характеризуются наличием пределов воспламенения.

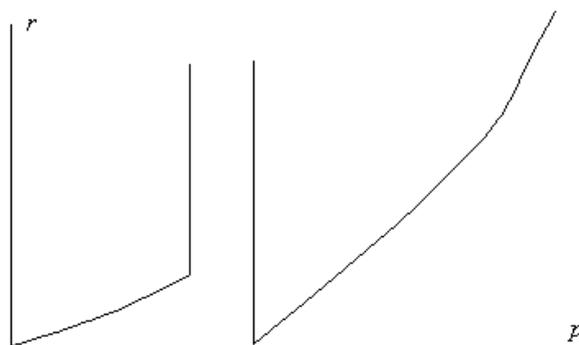


рис. 21

На рис. 22 приведены экспериментальные данные (полуостров

воспламенения) для окисления водорода.

Для определения формы полуострова воспламенения рассмотрим упрощенную схему окисления водорода (значения теплоты реакции в ккал указаны в скобках, а величины энергии активации в выражении для константы скорости в кал):

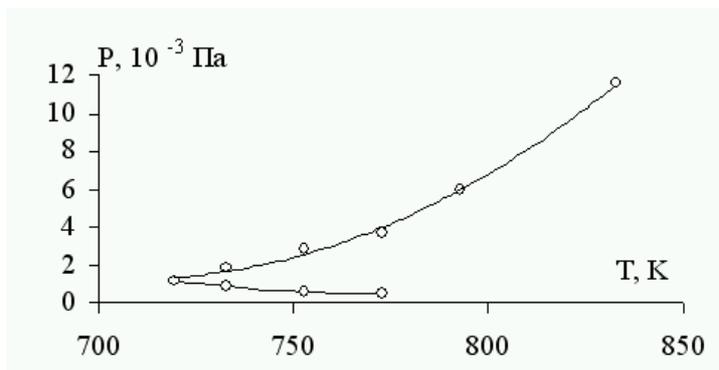
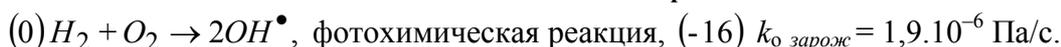
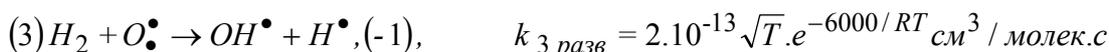
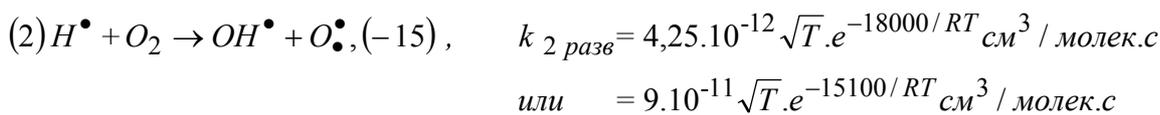


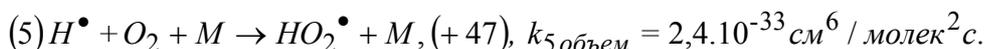
рис. 22



Возможна и термическая реакция, причем весьма вероятно, что она протекает на стенках реактора, поскольку показано, что обработка стенок *KCl* уменьшает в этом случае скорость цепной реакции. В таком случае $k_{0 \text{ зарож}} = 4,2 \cdot 10^{-12} e^{-39000/RT}$ см³молек⁻¹с⁻¹ или по другим данным $1,2 \cdot 10^{-10} e^{-43000/RT}$ см³молек⁻¹с⁻¹



и две стадии обрыва :



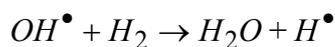
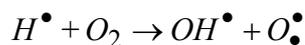
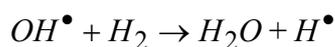
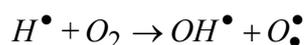
В реакции (5) роль *M* вначале выполняют кислород и водород, а по мере образования продуктов – вода, являющаяся более эффективным участником гибели радикалов.

По физическому смыслу понятно, что стадии обрыва не требуют энергии активации.

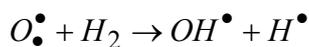
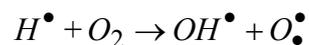
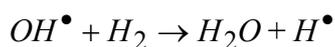
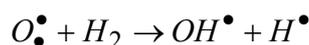
Следует отметить, что значения кинетических параметров в различных условиях могут отличаться. Это связано с тем, что процесс достаточно сложен, при обработке данных используют различные схемы, пренебрегая теми или иными стадиями, и получаемые результаты во многом зависят от условий опыта, материала реактора.

Здесь можно выделить как бы две цепи:

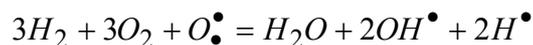
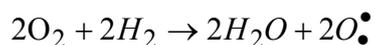
цепь I



цепь II

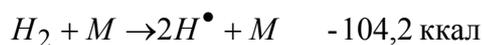


В сумме:

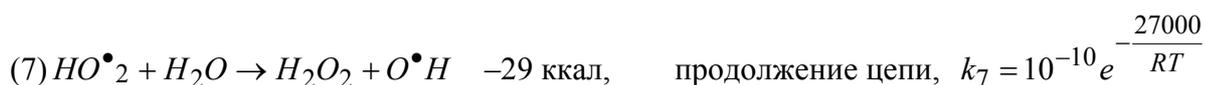
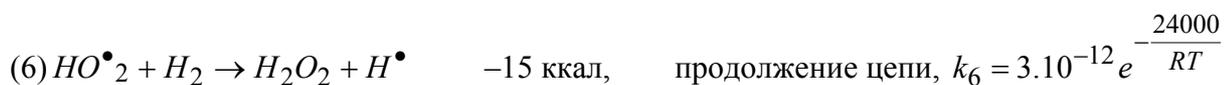


Первая цепь, в сущности, неразветвленная, а вторая приводит к увеличению числа активных частиц. С учетом стадий 0 и 1 до обрыва получаем реакцию $6H_2 + 2O_2 = 4H_2O + 4H^\bullet$ (для сокращения радикалов O_2^\bullet и $O^\bullet H$ стадия (1) должна иметь стехиометрическое число 4). Поэтому к этим радикальным частицам можно применять приближение квазистационарности. Из уравнений 2 и 3 схемы следует, что в ходе реакции концентрация H^\bullet возрастает. Для всех трех частиц (H^\bullet , OH^\bullet , O_2^\bullet) характерна высокая реакционная способность и большие величины констант скоростей, однако, суть приближения квазистационарности является равенство скоростей образования и расходования промежуточной частицы. Поэтому в данной реакции для частиц H^\bullet нельзя применять приближение квазистационарности («принцип» частичной квазистационарности Семенова).

При рассмотрении более полной схемы включают стадии зарождения цепи



Из-за больших энергетических затрат их роль, очевидно, мала, т.к. энергия активации этих реакций будет велика. Роль в общей кинетике процессов и стадий с участием радикала HO_2^\bullet , который мало активен, на первом и втором пределах, будет незначительна:



При таких значениях энергии активации роль этих стадий будет заметна только при больших значениях температуры и давления. В полную схему включают также реакции гибели HO_2^\bullet на стенке: (8) $HO_2^\bullet \rightarrow \frac{1}{2}H_2O_2 + \frac{1}{2}O_2$. При высоких значениях давления с

заметной скоростью начинает протекать реакция (9) $OH^\bullet + O_2^\bullet \rightarrow O_2 + H^\bullet$, приводящая к

уменьшению числа переносчиков цепи – отрицательное взаимодействие цепей.

Безусловно, приведенные выше реакции не включают многие другие превращения, которыми пренебрегают вследствие меньшей, по сравнению с приведенными, скоростью. Отметим, что на ранних этапах исследования наличие радикалов только предполагалось. Позднее их существование было доказано с использованием метода ЭПР (Кондратьев, Воеводский). В ходе превращения могут существенно меняться свойства системы. В первую очередь это касается стадии гибели радикалов водорода на стенке. За счет химического модифицирования поверхности увеличивается константа скорости обрыва на стенке. Кроме того, показано, что хемосорбированный атом водорода может взаимодействовать с молекулярным кислородом, образуя радикал гидроксила, тем самым стадия обрыва превращается в стадию продолжения: $H_s + O_2 \rightarrow HO^{\bullet}_2$ и $HO^{\bullet}_2 + H^{\bullet} \rightarrow 2O^{\bullet}H$. Но с другой стороны, при не очень больших значениях давления образование HO_2^{\bullet} является обрывом.

Приведенная, как основа для обсуждения, схема из шести стадий является упрощенной. Но она позволяет достаточно точно описать наблюдаемые предельные явления. Более точные подходы требуют расширения схемы. Так приведенная в монографии В.Н. Кондратьева и Е.Е. Никитина «Химические процессы в газах» схема содержит 30 простых реакций. Полная схема включает более чем 100 реакций.

Рассмотрим теперь особенности кинетики для предложенной схемы. В соответствии с основным постулатом химической кинетики, скорость разветвления, r_f , и удельная скорость обрыва, g , будут равны: $r_f = k_2[O_2][H^{\bullet}] + k_3[O^{\bullet}][H_2]$, и $g = k_4 + k_5[O_2][M]$ (поскольку константы k_4 и k_5 не зависят от температуры, то и удельная скорость обрыва не зависит от температуры). Поскольку радикал O^{\bullet} - реакционно-способная частица, то скорость ее превращения велика, и можно использовать приближение квазистационарности. Т.е.

$$\frac{d[O^{\bullet}]}{dt} = k_2[H^{\bullet}][O_2] - k_3[O^{\bullet}][H_2] = 0, \text{ а скорость разветвления определим, как}$$

$r_f = 2k_2[H^{\bullet}][O_2]$. Тогда удельная скорость разветвления равна $f = 2k_2[O_2]$, и ее зависимость от температуры определяется энергией активации взаимодействия радикала водорода с кислородом. Запишем суммарное уравнение скорости изменения числа радикалов

$$H^{\bullet} \frac{d[H^{\bullet}]}{dt} = k_1[OH^{\bullet}][H_2] - k_2[O_2][H^{\bullet}] + k_3[H_2][O^{\bullet}] - k_4[H^{\bullet}] - k_5[O_2][M][H^{\bullet}].$$

Используя приближение стационарности, найдем концентрацию (индексы соответствуют номеру реакции в схеме превращения) OH^{\bullet} :

$\frac{d[OH^\bullet]}{dt} = r_o - r_1 + r_2 + r_3$ и $[OH^\bullet] = \frac{r_o + 2k_3[O_2^\bullet][H_2]}{k_1[H_2]}$. Здесь использовано показанное ранее

равенство скоростей 2 и 3-й реакций. Подставляя концентрацию атомов кислорода из

уравнения для стационарной скорости, $[O_2^\bullet] = \frac{k_2[H^\bullet][O_2]}{k_3[H_2]}$, получаем:

$$[OH^\bullet] = \frac{r_o + 2k_2[H^\bullet][O_2]}{k_1[H_2]} \text{ и } \frac{d[H^\bullet]}{dt} = r_o + k_2[O_2] + k_3[H_2][O_2^\bullet] - k_4[H^\bullet] - k_5[O_2][M][H^\bullet].$$

Из равенства 2 и 3-го слагаемых получим $r_f = 2k_2[H^\bullet]r_f = 2k_2[H^\bullet][O_2] = f[H^\bullet]$. А 4-ое и 5-ое соответствуют $g[H^\bullet]$. Т.е. в уравнении скорости разветвленной реакции, введенном

ранее, $\frac{dn}{dt} = r_o + fn - gn$, для данной схемы, где n соответствует радикалу H , $f = 2k_2[O_2]$ и

$g = k_4[H^\bullet] + k_5[O_2][M]$. Соответственно $\frac{d[H^\bullet]}{dt} = r_o + (2k_2[O_2] - k_4 - k_5[O_2][M])[H^\bullet]$. Это

уравнение можно получить, если использовать соображение о том, что при стационарной концентрации OH^\bullet скорость образования радикалов H равна скорости инициирования.

Тогда $\frac{d[H^\bullet]}{dt} = r_o + (f - g)[H^\bullet]$ и после подстановки выражений для f и g , получаем записанное выше уравнение. При этом мы принимаем $n = [H^\bullet]$, так как концентрации частиц O_2^\bullet и (по аналогичным соображениям) OH^\bullet малы по сравнению $[H^\bullet]$.

Рассмотрим теперь, как предложенная модель объясняет существование предельных явлений. При $g > f$ будет иметь место неразветвленный процесс и скорость с течением времени стремится к предельной величине (стационарное состояние), а при $g < f$ скорость растет по экспоненте вплоть до взрыва. Условие смены режима:

$(2k_2[O_2] - k_4 - k_5[O_2][M]) = 0$. Заменив $[M]$ на p и $[O_2]$ на αp , имеем:

$k_5\alpha p^2 - 2k_2\alpha p + k_4 = 0$. В стехиометрической смеси O_2 и H_2 величина α равна 0,33. Не

строго, но при малых p можно использовать $c = \frac{p}{RT}$.

Как мы уже обсуждали выше, возможны два варианта обрыва на стенке: в кинетической или диффузионной областях.

Если справедливо отношение $\varepsilon \cdot d/\lambda \ll 1$, где ε - вероятность захвата стенкой, d - диаметр реакционного сосуда, λ - длина свободного пробега активной частицы, то обрыв протекает в кинетической области. Тогда для стадии 4 схемы после решения задачи о

диффузии частиц константа скорости равна $k_4 = B \frac{\varepsilon \langle v \rangle}{d}$. Здесь B - характеристика формы сосуда и равна 1 для цилиндра и 3/2 для сферы, $\langle v \rangle$ - средняя скорость движения частиц.

Аналогично для диффузионной области при значении $\varepsilon \cdot d / \lambda \gg 1$ константа $k_4 = A \frac{D}{d^2}$, где D - коэффициент диффузии, обратно пропорциональный давлению, A - постоянная характеристика геометрии, равная 23,2 для цилиндра и 39,3 для сферы, d - диаметр реактора.

Величина ε может меняться в широких пределах. Например, для данной реакции меняется от 1 (*Pt*, графит) до очень малых величин на инертной стенке: 10^{-2-3} и даже 10^{-5} (стекло, обработанное раствором $Na_4B_2O_7$).

Теперь получим условие смены режима.

В кинетической области, после решения квадратного уравнения, введя величины $a = \frac{k_2}{k_5}$ и $b^2 = \frac{k_4}{\alpha k_5}$, получим два корня уравнения $p^2 - 2ap + b^2 = 0$: $p_1 = a - \sqrt{a^2 - b^2}$ и $p_2 = a + \sqrt{a^2 - b^2}$, дающие значения давлений на нижнем и верхнем пределе воспламенения соответственно.

Очевидно, что при малых значениях p (условия изучения формы полуострова воспламенения) можно пренебречь величиной p^2 и $p_1 \approx b^2 / 2a$. Т.к. $p_1 + p_2 = 2a$, то, при малых p_1 , $p_2 = 2a - b^2 / 2a$.

Подставив значения констант скорости (размерность концентрации при численном выражении констант в молекул/см³ и время в с), получаем значения $2a$ и $b^2/2a$:

	a	b^2	$2a$	$b^2/2a$
500 К	$2,1 \cdot 10^{17}$	$1,26 \cdot 10^{34}$	$4,21 \cdot 10^{17}$	$1,5 \cdot 10^{16}$
700 К	$1,91 \cdot 10^{19}$		$3,83 \cdot 10^{19}$	$1,65 \cdot 10^{14}$

Обычно процесс изучают при температурах выше 700К (рис. 22), т.е. с достаточно большой точностью можно пренебречь вторым слагаемым и тогда: $p_2 \approx 2a$. Подставим теперь в полученные выражения для b^2 и a . Получаем выражения для давления перехода на

1 - м и 2 - м пределах: $p_1 = \frac{k_4}{2\alpha k_2} = \frac{B\varepsilon \langle v \rangle}{2\alpha d k_2} = const \cdot T^{1/2} e^{-E_2/RT}$, поскольку $\langle v \rangle = f(T^{1/2})$.

Очевидно, что рекомбинация радикалов и их диффузия, процессы, не требующие энергии активации (рекомбинация), а для диффузии энергия активации мала. Получили зависимость давления от константы скорости только реакции 2 схемы, соответствующей разрыву связи в молекуле O_2 и, очевидно, требующей заметной энергии активации. Действительно,

$$k_2 = 4,25 \cdot 10^{-12} T^{1/2} e^{-18000/RT} \text{ см}^3/\text{молекул} \cdot \text{с} \text{ (по более поздним данным } 9 \cdot 10^{-11} T^{1/2} e^{-15100/RT} \text{)}.$$

Согласно полученной формуле с ростом температуры давление на первом пределе воспламенения будет уменьшаться. С другой стороны, в выражение для давления на первом пределе в знаменатель входит α - доля кислорода в смеси. Отсюда следует, что при разбавлении инертным газом величина α станет меньше, и при том же значении общего давления взрывное протекание процесса будет наблюдаться при меньших значениях парциальных давлений водорода и кислорода.

Для второго предела получаем формулу: $p_2 = \frac{2k_2}{k_5} = \text{const.} \cdot e^{-(E_2 - E_5)/RT}$. Стадия 5

схемы, протекающая с большим выделением тепла, отражает присоединение радикала H к O_2 и, как большинство тримолекулярных реакций такого рода, не должна требовать значительной энергии активации. Опытным путем было найдено $k_5 = 2,4 \cdot 10^{-33} \text{ см}^6/\text{молекул}^2 \cdot \text{с}$. Очевидно, что разность энергий активации в полученном для давления на втором пределе уравнении всегда отрицательна и с ростом температуры давление перехода будет расти. Более строго: $p_2 = 2a - b^2/2a = 2k_2/k_5 - k_4/2\alpha k_2$. Константа скорости (рекомбинация радикалов на стенке) будет менее сильно зависеть от температуры и с ростом давления p_2 будет все равно увеличиваться. Интересно, что константа скорости обрыва в объеме зависит от природы M .

$M =$	H_2	O_2	N_2	CO_2	H_2O
k_i	1,00	0,35	0,43	1,43	5,00

В таблице значение k_i нормировано к константе реакции с участием водорода.

Очевидно, что продукт превращения, вода, будет более эффективно, чем водород или кислород обрывать цепи. Т.е. по мере накопления воды, цепная реакция будет замедляться и станут возможны случаи, когда обрыв цепей начнет преобладать. При этом значение ϕ из положительной величины может стать отрицательной. Т.е. воспламенения не произойдет: такое явление Семенов предложил называть вырожденным взрывом.

Сравнение экспериментальных значений констант скоростей показывает обоснованность пренебрежения стадиями продолжения цепи с участием радикала HO_2^\bullet . Результаты моделирования процесса при небольших давлениях без учета влияния этой активной частицы также подтверждают возможность такого упрощения. Такие реакции, очевидно, будут играть роль при высоких температурах и давлениях выше второго предела, что и было показано на опытах. Для оценки зависимости изменения давления пределов от температуры в области малых p , что мы и проделали, эти реакции не важны. Отсюда очевидно, что значение p_1 будет уменьшаться с ростом температуры, а p_2 расти, что

соответствует опыту.

В диффузионной области обрыва учитываем, что $D = D_0/p$ и $k_4 = k_4^0/p$. Подобно разобранным выше случаям: $p^3 - 2ap^2 + b_0^2 = 0$, где $b_0^2 = k_4^0/\alpha k_5$. Строго уравнение дает три корня, но одно значение отрицательно и не имеет физического смысла, т.е. получаем условия для двух пределов. (Для заданного уравнения $p_1 p_2 p_3 = -b_0^2 < 0$ и очевидно, что $p_3 < 0$).

Рассмотрим решение при малых значениях p . Пренебрегая слагаемым p^3 , получим: $p_1 = \frac{b_0}{\sqrt{2a}} = \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{AD}{k_2}} = const \cdot e^{E_2/2RT}$, приняв при этом, что $D \neq f(T)$. Энергия активации диффузии мала, и она не намного уменьшит показатель экспоненты. При более высоких значениях p можно пренебречь величиной b_0^2 (члены, содержащие давление будут больше) и получим выражение для второго предела: $p_2 = 2a = const \cdot e^{-E_2/RT}$. Видно, что независимо от области обрыва цепи выражения для давления предельных явлений практически тождественны по температурной зависимости. В выражение для p_2 в последнем случае не входит величина E_5 , но она, как показывают рассуждения и опыт, практически равна нулю.

Из приведенных выражений можно получить и точку пересечения температурного хода давления двух пределов - точку мыса: из свойств квадратного уравнения следует, что при смене режима $k_5 a p^2 - 2k_2 a p + k_4 = 0$. В точке мыса $p_1 = p_2$ и корень в решении

квадратного уравнения должен быть равен нулю: $p_{1,2} = \frac{2k_2}{k_5} \pm \sqrt{4\left(\frac{k_2}{k_5}\right)^2 - 4\frac{k_4}{\alpha k_5}}$, и отсюда

$k_2^2 \alpha^2 = k_4 k_5 \alpha$ или $k_4 k_5 / k_2^2 \alpha = 1$. Получаем простой результат: $p_1 = p_2$ и $a^2 = b^2$, что и дает нужное равенство. Конечно, в силу принятых допущений эти уравнения скорее дают только возможность провести оценку величины. Таким образом, мы смогли объяснить существование двух пределов и форму полуострова воспламенения.

Сразу после второго предела воспламенения скорость реакции ничтожно мала, т.к. реакция обрыва цепи $H^\bullet + O_2 + M \rightarrow HO_2^\bullet + M$ (5-я реакция) преобладает над разветвлением. При этом обрыв на стенке мало вероятен, а скорость обрыва в объеме быстро растет с давлением. При дальнейшем повышении давления p растет вклад реакции $HO_2^\bullet + H_2 \rightarrow H_2O_2 + H^\bullet$ и скорость снова растет, т.к. начинается разветвление по реакции $H^\bullet + O_2 \rightarrow OH^\bullet + O^\bullet$.

(2). Скорость разветвленной цепной реакции выражается как: $r = \frac{ar_0}{f-g} (e^{(f-g)t} - 1)$, и может

неограниченно возрастать во времени, если $f > g$. В действительности, за счет сложности реальных процессов, присутствия примесей за счет образования продуктов, ограниченности исходных веществ в реакторе с постоянным объемом, правильнее говорить о быстром росте и конечно на границе пределов будут не скачки, а более или менее быстрый рост.

Интересно также и то, что при таком "взрыве" (горение водорода в частности) не обязателен рост температуры, и взрыв можно назвать изотермическим. Изотермический характер воспламенения в случае горения водорода при малых давлениях показан Ковальским. Для разветвленной реакции: $r = \frac{ar_0}{\varphi} e^{\varphi t}$ и если температура не меняется, то скорость реакции должна быть только функцией времени, т.е. опытные данные должны ложиться на прямую линию: $\lg \Delta p = \varphi t + const$. Такие зависимости были получены Ковальским при разных начальных давлениях (5 - 8 мм.рт.ст.) и температурах 758 - 833К.

Однако чаще наряду с изотермическим воспламенением происходит одновременно и тепловой взрыв, к рассмотрению которого мы перейдем ниже, а сейчас рассмотрим взаимодействие цепей.

При обсуждении природы реакций разного типа в общей схеме цепных реакций мы отмечали, что обрыв цепи может происходить при рекомбинации двух радикалов, что часто влечет за собой обрыв сразу двух цепей (их отрицательное взаимодействие).

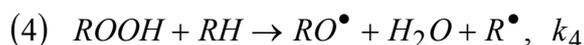
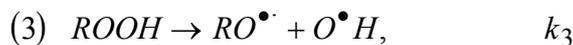
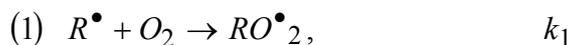
Но возможны случаи, когда тепло, выделяющееся при развитии двух цепей достаточно велико, чтобы вызвать генерацию новой частицы (энергетические цепи). При этом вместо двух образуются три или четыре частицы (положительное взаимодействие цепей).

Примером такого процесса является взаимодействие хлора и водорода. Наиболее экзотермическая стадия $H^\bullet + Cl_2 \rightarrow HCl^\bullet + Cl^\bullet + 45$ ккал, где HCl^\bullet - молекула, концентрирующая энергию. Тогда редка, но возможна реакция $2HCl^\bullet + Cl_2 \rightarrow 2HCl + 2Cl^\bullet$, соответствующая дополнительному образованию активных центров цепной реакции.

К таким процессам взаимодействия активных частиц близко явление, обозначаемое как вырожденное разветвление цепей. Было отмечено, что многие цепные реакции подчиняются закону экспоненциального возрастания скорости во времени, но протекают медленно. Семенов предположил, что наряду с развитием цепей протекают процессы, в которых в результате первичной реакции образуется некий относительно стабильный промежуточный продукт, который накапливается и независимым путем дает продукты, но с малой скоростью. Активные центры первичной реакции могут снова возникать с небольшой долей вероятности. Подобные явления часто наблюдают при реакциях окисления

органических соединений.

В качестве примера рассмотрим окисление углеводорода.



Здесь 0 - стадия зарождения цепи, 1 и 2 - продолжение цепи, при этом образуется относительно стабильное соединение – гидропероксид, а стадии 3 и 4 являются стадиями вырожденного разветвления. Новые цепи возникают за счет гидропероксида, причем в стадии 4 образуется активная первичная частица R . Рассмотрим кинетику этого процесса.

Скорость изменения концентрации радикалов равна $\frac{dn}{dt} = r_o + fp - gn$, где p - концентрация

$ROOH$. По методу стационарности имеем $n_{cm} = \frac{r_o + fp}{g}$. Изменение концентрации $ROOH$

подчиняется кинетическим закономерностям реакции первого порядка. $\frac{dp}{dt} = an - cp$, где a -

удельная скорость продолжения цепи, c - расхода $ROOH$. После подстановки выражения для n_{cm} получим:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{ar_o}{g} + \left(\frac{af}{g} - c \right) p. \text{ Введем величину } \nu \text{ (длину цепи), } \nu = \frac{an}{gn} = \frac{a}{g}. \text{ Тогда}$$

$$\frac{dp}{dt} = \nu r_o - (c - f\nu)p = (c - f\nu) \left(\frac{r_o\nu}{c - f\nu} - p \right). \text{ После интегрирования: } p = \frac{r_o\nu}{c - f\nu} \left[1 - e^{-(c-f\nu)t} \right],$$

которое при $f\nu > c$ приводит к автоускорению, а при $f\nu < c$ - к стационарному и медленному процессу.

Вернемся опять к модельной реакции горения водорода. Мы объяснили два предела воспламенения, но наблюдается и третий. Природа третьего предела пока еще окончательно неясна. Предполагают, что возможной причиной может быть цепной механизм третьего предела, но чаще его связывают с тепловым взрывом, вызываемым тем, что при больших концентрациях протекание реакции сопровождается большим выделением тепла, которое не успевает отводиться и система само разогревается. Строго говоря, тепловой взрыв не обязательное свойство только цепных процессов. Само разогрев может возникать в любой экзотермической реакции, и тогда будем наблюдать экспоненциальное возрастание скорости, характерное для цепных процессов. Предположим, что тепло выделяется равномерно по

всему объему реактора (нет градиентов концентрации по объему). Тогда можно считать, что нет и градиента температуры по объему. Скорость изменения температуры и теплоемкость

системы можно связать уравнениями:
$$\begin{cases} \frac{dT}{dt} = \frac{dQ}{cdT} \\ C = c\rho V \end{cases}$$
 Здесь C - удельная теплоемкость, V -

объем системы, ρ - плотность. Очевидно, будет происходить два процесса: выделение тепла за счет реакции и тепло отвод. Выразим количества тепла в этих процессах с учетом $p = nRT/V$.

$Q_+ = V \sum q_i r_i$, q_i - теплота реакции i , а т.к. $r_i = k_i^o p_i^{n_i} e^{-E_i/RT(t)}$, то в единице объема

выделится $q_+ = \sum q_i k_i^o p_i^{n_i} e^{-E_i/RT(t)}$. Строго говоря, замена величины концентрации

давлением ($p = C/(RT)$) должна привести к появлению в знаменателе температурного параметра, но влияние его, по сравнению с изменением экспоненты, пренебрежимо мало.

Отводимое тепло в единице объема (при равномерном тепло отводе) выразится уравнением

$q_- = \alpha(T - T_o) \frac{S}{V}$, где α - коэффициент тепло отвода, T_o - температура стенок, S - площадь

поверхности стенок.

Отсюда следует, что выделение тепла с ростом температуры возрастает экспоненциально, а количество отводимого тепла - линейно.

На рис. 23 прямая 1 соответствует тепло отводу, кривые 2, 3 и 4 - выделению тепла при увеличении давления. Если сравнить кривую 4 с прямой 1, то понятно, что до температуры 500К тепловыделение больше тепло отвода и система будет разогреваться. В точке пересечения кривых тепла отводится столько же, сколько и выделяется, т.е. установится стационарность протекания реакции.

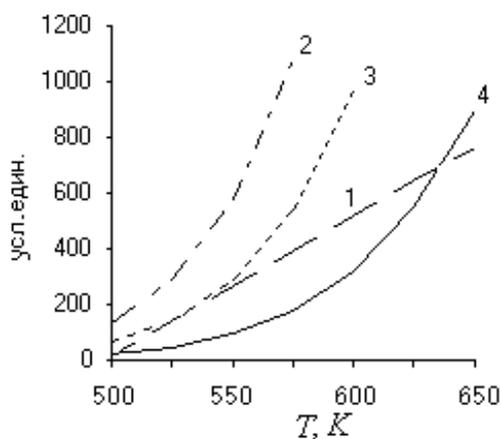


рис. 23

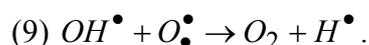
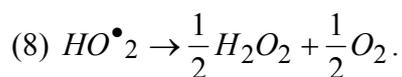
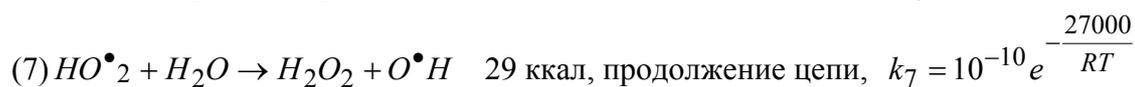
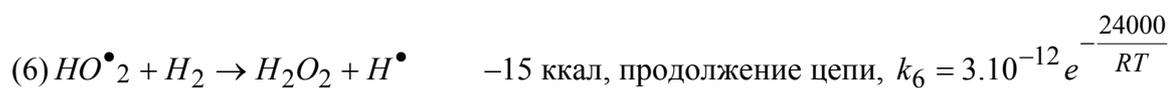
Можно представить несколько гипотетический случай, когда мы проводим реакцию при температурах выше второй точки пересечения, тогда снова пойдет разогрев системы. При росте давления (кривая 2) тепловыделение всегда больше тепло отвода, т.е. реакция не стационарна и при этом будем наблюдать вспышку. Кривая 3 отвечает пограничному случаю и соответствует критическому давлению перехода от стационарного протекания реакции к вспышке. Отсюда понятно, что условия воспламенения определяются равенством скоростей тепловыделения и тепло отвода и равенством производных этих функций по температуре.

Основываясь на указанных ограничениях можно вычислить давление взрыва и показать, что оно определяется уравнением: $\ln \frac{p}{T_0} = \frac{A}{T_0} + B$, где T_0 - температура стенки, $A = \frac{E}{2R}$, B -

функция ряда констант: $B = 0.5 \ln \left(\frac{\alpha SR}{qek_o VE} \right)$, α - коэффициент тепло отвода, k_o - константа в

выражении для скорости $r = k_o p^n e^{-\frac{E}{RT}}$. С ростом теплоты реакции, т.е. с ростом температуры скорость уменьшается. Понятна теперь температурная зависимость третьего предела воспламенения при его тепловом характере.

Условия третьего предела при цепном характере процесса были выведены Воеводским и Налбалдяном. В рассмотрение были включены стадии 6 - 9, которые не принимали во внимание при рассмотрении первого и второго пределов, поскольку вклад этих реакций в скорость превращения при малых давлениях незначителен.



Принимая стационарность по радикалам OH^{\bullet} , H^{\bullet} , O^{\bullet} и HO^{\bullet}_2 (до воспламенения - медленное окисление, можно принимать стационарность и по радикалам водорода), получим

уравнение скорости реакции: $r = 2r_o \frac{\frac{3}{2} + \frac{k_6 p_{H_2} + k_7 p_{H_2O}}{k_8}}{1 - \frac{2k_2}{k_5 p} \left(1 + \frac{k_6 p_{H_2} + k_7 p_{H_2O}}{k_8} \right)}$. При малом количестве

паров воды выражение упрощается до: $r = 2r_o \frac{\frac{3}{2} + \frac{k_6 p_{H_2}}{k_8}}{1 - \frac{2k_2}{k_5 p} \left(1 + \frac{k_6 p_{H_2}}{k_8} \right)}$. Стационарность

процесса будет наблюдаться до тех пор, пока знаменатель больше нуля. С ростом давления (учтем, что в диффузионной области $k_8 = k_8^0/p$), температуры и накопления паров воды второе слагаемое знаменателя растет и в определенный момент будет равно единице. Тогда будет

рост скорости - воспламенение. Условие смены режима: $1 = \frac{2k_2}{k_5 p} \left(1 + \frac{k_6 p_{H_2} + k_7 p_{H_2O}}{k_8} \right)$.

Давление водорода выразим через общее давление и коэффициент α : $p_{H_2} = p(1 - \alpha)$.

Подставив $k_8 = k_8^0/p$ и полагая отсутствие паров воды, получим квадратное уравнение $\frac{k_6(1-\alpha)}{k_8^0} p^2 - \frac{k_5}{2k_2} p + 1 = 0$. Корни этого уравнения соответствуют второму (p_2) и третьему (p_3) пределам воспламенения.

Решениями этого квадратного уравнения, определяющими условия смены режима, с учетом очевидного для данной задачи условия $p_3 \gg p_2$, будут:

$$p_3 = \frac{k_5 k_8^0}{2k_2 k_6} \frac{1}{1-\alpha} \text{ и } p_2 = \frac{2k_2}{k_5}.$$

Как и следовало ожидать, получили значение давления перехода на втором пределе, совпадающее с полученным для более простой кинетической схемы. Для зависимости давления третьего предела от температуры, т.к. стадии 5 и 8 не требуют энергии

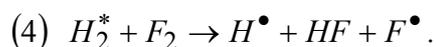
активации, получим формулу $p = \text{const.} e^{\frac{E_2+E_6}{RT}}$. В показателе экспоненты большая положительная величина и давление на третьем пределе с ростом температуры уменьшается сильнее, чем на первом.

Параграф 5. Энергетические цепи.

В реакциях такого типа зарождение новых активных частиц может происходить за счет тепла промежуточных стадий. Рассмотрим взаимодействие фтора и водорода:



HF^* имеет избыток энергии и может передать ее молекуле водорода H_2 . Теплота 2-ой стадии больше энергии диссоциации фтора и возможны реакции



Реакция 4 является стадией разветвления за счет колебательно возбужденных молекул H_2^* (не радикальный механизм, т.к. для радикальной диссоциации водорода надо 104,2 ккал/моль). Если реагируют хлор и водород, то такое взаимодействие маловероятно, т.к. реакция $Cl_2 + H^\bullet \rightarrow HCl + Cl^\bullet$ дает выделение только 45 ккал/моль и стадия, аналогичная 3-й для превращения фтора, маловероятна.