

Разветвленные цепные

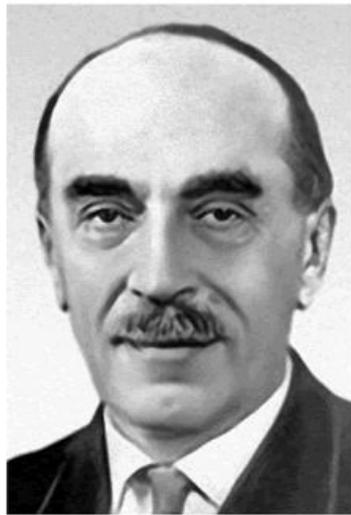
реакции

- Н.Н. Семенов открыл цепные реакции нового типа, названные им разветвленными.
- С **ростом температуры или давления** скорость таких реакций возрастала не постепенно, а **скачком** - от практического отсутствия до вспышки, самовоспламенения. Такой переход происходил при малом изменении температуры или давления, изменении отношения поверхности сосуда к его объему, добавках инертного газа. Эти явления были названы **критическими или предельными** и описываются уравнениями Семенова вида:

$$w = Ae^{jT}$$

Ученые

Советский физико-химик,
один из
основоположников
химической физики.
Академик АН СССР,
единственный советский
лауреат Нобелевской
премии по



Николай Николаевич
СЕМЁНОВ
(1896-1986)

Сирил Норман Хиншелвуд
Английский физико-химик,
лауреат Нобелевской премии
по химии 1956 года.
(1897 - 1967 г. (70 лет))



Цепные разветвленные реакции.

- Все известные цепные разветвленные реакции экзотермичны:

ΔH , кДж/моль



Константы скорости стадий горения водорода



№	Реакция	A , л/(моль x с) или л ² / (моль ² x с)	E , кДж/моль
0	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{k_0} 2\dot{\text{O}}\text{H}$	$2,5 \times 10^9$	163
1	$\text{H}_2 + \dot{\text{O}}\text{H} \xrightarrow{k_1} \text{H}_2\text{O} + \dot{\text{H}}$	$2,2 \times 10^{10}$	22
2	$\dot{\text{H}} + \text{O}_2 \xrightarrow{k_2} \dot{\text{O}}\text{H} + \text{O}$	$1,5 \times 10^{11}$	70
3	$\text{H}_2 + \text{O} \xrightarrow{k_3} \text{H}\dot{\text{O}} + \dot{\text{H}}$	$2,5 \times 10^{10}$	41
4	$\dot{\text{H}} + \text{стенка} \xrightarrow{k_4} 0,5\text{H}_2$	-	-
5	$\dot{\text{H}} + \text{O}_2 + \text{M} \xrightarrow{k_5} \text{H}\dot{\text{O}}_2 + \text{M}$	$3,6 \times 10^9$	0

Цепные разветвленные реакции.

• Используя МКСК по радикалам для данного механизма напишите выражение для скорости реакции образования H_2O



S - стенка; **HO₂•** - неактивный радикал; **M** - инерт

Цепной характер реакции

- Имеем две цепи:



Активность радикальных частиц



Концентрация радикальных частиц

$\text{OH}\cdot < \text{O}\cdot < \text{H}\cdot$ Вывод в системе
накапливаются радикалы $\text{H}\cdot$

Метод полустационарных концентраций

- $W_O = r_3 - r_4 = 0 \square r_3 = r_4$;
- $W_{OH} = 2r_1 - r_2 + r_3 + r_4 = 0 \square 2r_1 - r_2 + 2r_3 = 0$
 $r_2 = 2r_1 + 2r_3$
- Для W_H нельзя применять **МКСК** $\square W_H \neq 0$
- $W_H = r_2 - r_3 + r_4 - r_5 - r_6 = r_2 - r_5 - r_6$
 $W_H = 2r_1 + 2r_3 - r_5 - r_6 =$
 $W_H = 2 k_1 C_{O_2} C_{H_2} + 2k_3 C_H C_{O_2} - k_5 C_H C_S - k_6 C_H C_{O_2} C_M$
- $W_H = 2 k_1 C_{O_2} C_{H_2} + (2k_3 C_{O_2} - k_5 C_S - k_6 C_{O_2} C_M) C_H$

- **Введем обозначения**

- $$\frac{dC_H}{d\tau} = 2 k_1 C_{O_2} C_{H_2} + (2k_3 C_{O_2} - k_5 C_S - k_6 C_{O_2} C_M) C_H$$

$$W_{ин} + (W_{разв} - W_{обр}) C_H$$

$$\frac{dC_H}{d\tau} = a + (f - g) * C_H$$

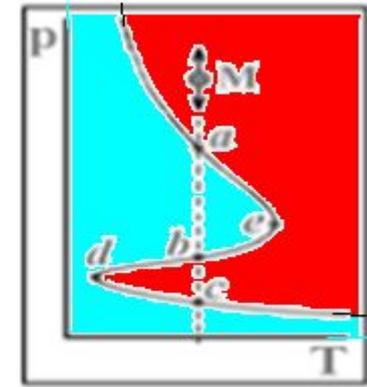
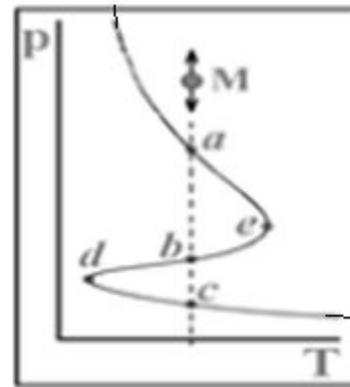
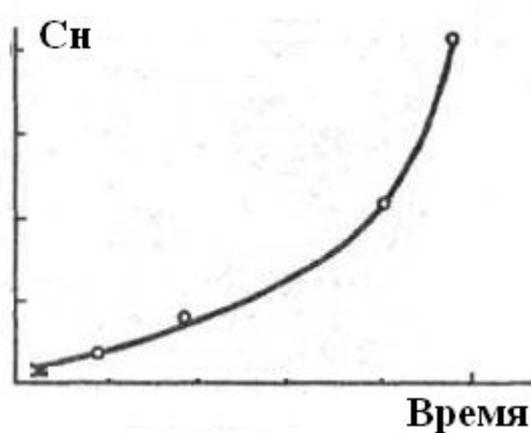
$$\int_0^{C_H} \frac{dC_H}{a - (f-g)*C_H} = \int_0^{\tau} d\tau ;$$

$$C_H = \frac{W_{ин}}{(f-g)} [e^{(f-g)\tau} - 1]$$

Если **g > f** и реакция практически не наблюдается и если **f > g** реакция идет со взрывом

Полуостров воспламенения

- Полуостров воспламенения (взрыва) для стехиометрической смеси водорода с кислородом для случая $f > g$



Влияние различных факторов



S -стенка; **HO₂•** - неактивный радикал; **M** - инерт

- Выводы: Скорость цепной разветвленной реакции зависит от формы сосуда **S** и природы инертной молекулы в реакционной смеси **M**.

- Для всех этих реакций характерно наличие нижнего и верхнего пределов самовоспламенения. Их происхождение определяется переходами через граничное условие $f = g$.
- В случае газофазных реакций при низком давлении r диффузия переносчиков цепи к стенке и их гибель обуславливает неравенство $g > f$ и реакция практически не наблюдается.
- Рост давления препятствует диффузии, при этом g уменьшается, а f растет. При переходе через граничное условие $f = g$ и достижении $f > g$ происходит самоускорение реакции и