

Лекция 7.

Разветвленные цепные реакции. Критические явления в разветвленных цепных реакциях.

Э.-К. стр. 380-383, 389-390.

Простое выражение для скорости образования радикалов:

$$\frac{d[A\cdot]}{dt} = r_0 + (f(p) - g(p))[A\cdot] \quad (1)$$

r_0 – постоянная скорость образования радикала на стадии зарождения цепи, $f(p)[A\cdot]$ – скорость образования радикала на стадии развития цепи, $g(p)[A\cdot]$ – скорость гибели радикала. f и g не зависят от концентрации радикалов, это функции общего давления p в системе. Получаем выражение для скорости изменения концентрации свободных радикалов:

$$\frac{d[A\cdot]}{r_0 + (f(p) - g(p))[A\cdot]} = dt$$

$$\ln \left(\frac{r_0}{f(p) - g(p)} + [A\cdot] \right) - \ln \left(\frac{r_0}{f(p) - g(p)} \right) = (f(p) - g(p))t \quad (2)$$

$$\left(\frac{r_0}{f(p) - g(p)} + [A\cdot] \right) = \left(\frac{r_0}{f(p) - g(p)} \right) e^{(f(p) - g(p))t}$$

$$[A\cdot] = \left(\frac{r_0}{f(p) - g(p)} \right) (e^{(f(p) - g(p))t} - 1)$$

Возможны три случая:

$$\text{а) } f > g; \text{ б) } f < g \quad \text{и в) } f = g. \quad (3)$$

Случай б) совпадает со случаем неразветвленной цепной реакции. Случай в) - пограничный. В случае а) концентрация радикалов со временем будет расти по экспоненте, скорость реакции в целом будет также нарастать, что в результате может привести к взрыву!

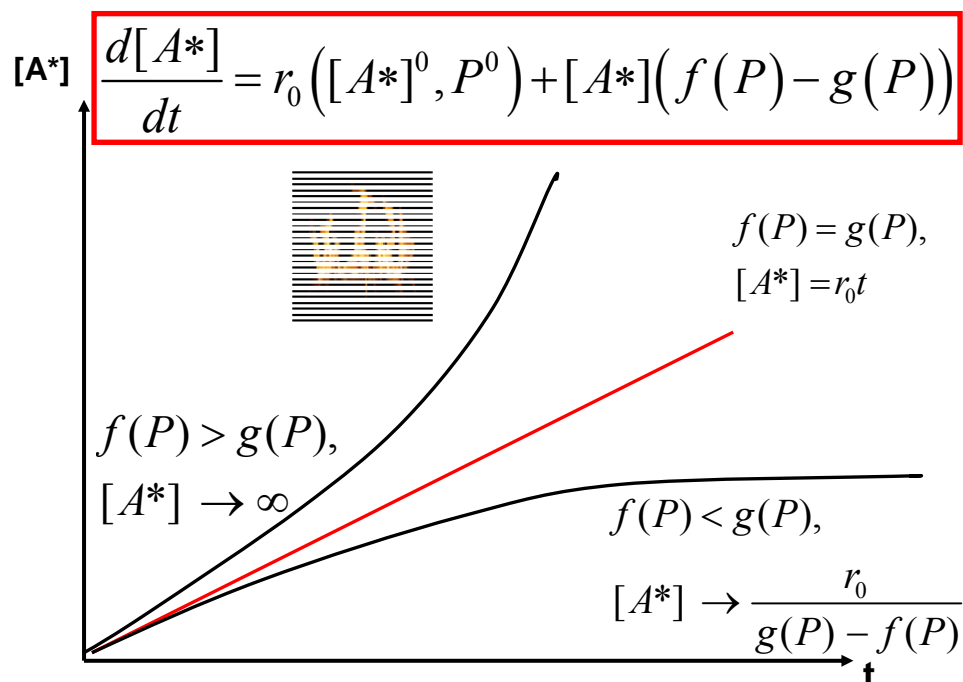


Рис.1 Зависимость концентрации свободных радикалов от времени при разветвленной цепной реакции. Три возможных режима.

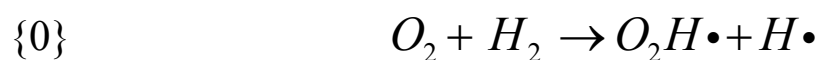
Реакция окисления водорода.

Механизм этой реакции представляется уравнениями:

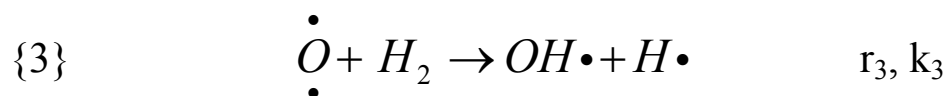
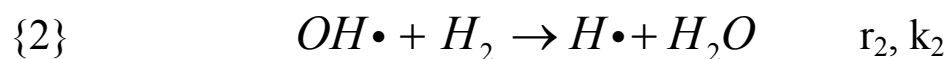
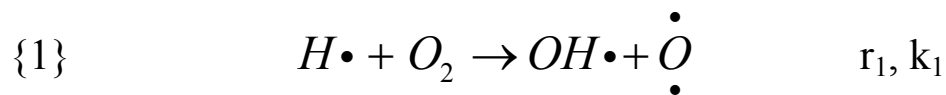
Зарождение цепи:



или



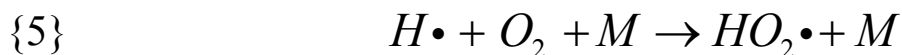
Развитие и разветвление цепи:



Уравнение для реакции гибели радикалов водорода на стенке можно записать как



Считается, что в объеме радикалы $H\cdot$ в основном гибнут в результате образования достаточно инертного радикала $O_2H\cdot$:



$$r_5 = k_5 [H\cdot][O_2][M]$$

Запишем уравнения для скорости образования всех трех свободных радикалов на стадии развития и разветвления цепи:

$$\frac{d[H\cdot]}{dt} = r_2 + r_3 - r_1$$

$$\frac{d[OH\cdot]}{dt} = r_1 + r_3 - r_2$$

$$\frac{d[\dot{O}]}{dt} = r_1 - r_3$$

(5)

Считаем, что для двух радикалов, \dot{O} и $OH\cdot$, выполняется условие квазистационарности:

$$\frac{d[OH\cdot]}{dt} = r_1 + r_3 - r_2 = 0$$

$$\frac{d[\dot{O}]}{dt} = r_1 - r_3 = 0$$

$$r_1 = r_3 ; r_1 + r_3 = r_2 \quad (6)$$

Отсюда следует, что

$$2r_1 = r_2 \quad (7)$$

На стадии развития и разветвления скорость образования $H\cdot$ пропорциональна концентрации этого радикала:

$$d[H\cdot]/dt = r_2 + r_3 - r_1 = r_2 = 2r_1 = 2k_1[H\cdot][O_2] \quad (8)$$

Для радикала водорода (считается, что радикалов водорода в системе больше всего!) следует записать полное уравнение баланса, включающее в себя и стадию инициирования $\{0\}$, и стадию гибели в двух вариантах $\{4\}$, $\{5\}$:

$$d[H\cdot]/dt = r_0 + 2k_1[H\cdot][O_2] - k_4[H\cdot] - k_5[H\cdot][O_2][M] \quad (9)$$

Условие стационарности для радикала $H\cdot$ не вводится.

Такой подход Семенов назвал методом полустационарных концентраций. Преобразуя (9), получаем

$$d[H\cdot]/dt = r_0 + [H\cdot] \{f(p) - g(p)\} \quad (10)$$

$$f(p) = 2k_1[O_2] = 2k_1\gamma p; \quad g(p) = k_4 + k_5[O_2][M] = k_4 + k_5^*\gamma p^2 \quad (11)$$

p – общее давление в системе, $\gamma = \frac{[O_2]}{p} = \frac{p_{O_2}}{RT} = \frac{1}{RT} \times \frac{p_{O_2}}{p}$ – коэффициент,

характеризующий долю кислорода в общей концентрации, в эксперименте γ остается

постоянным, $k_5^* = \frac{k_5}{RT}$, замена k_5 на k_5^* в уравнении (11) связана с переходом от

общей концентрации нейтральных молекул $[M]$ к общему давлению p .

Интегрируем (10):

$$[H\cdot] = \left(\frac{r_0}{f(p) - g(p)} \right) \left(e^{(f(p) - g(p))t} - 1 \right) \quad (12)$$

$$f(p) > g(p), [H\cdot] \rightarrow \infty; \quad f(p) < g(p), [H\cdot] \rightarrow \left(\frac{r_0}{g(p) - f(p)} \right) \quad (13)$$

f и g зависят от общего давления в системе, соответственно, в первой и во второй степени. При различных значениях общего давления ($f-g$) может быть как больше, так и меньше нуля. Скорость реакции образования воды пропорциональна концентрации радикалов $H\bullet$.

На рисунке в координатах «давление-температура» схематически представлена кривая, внутри которой реакция окисления водорода происходит в режиме горения и взрыва.

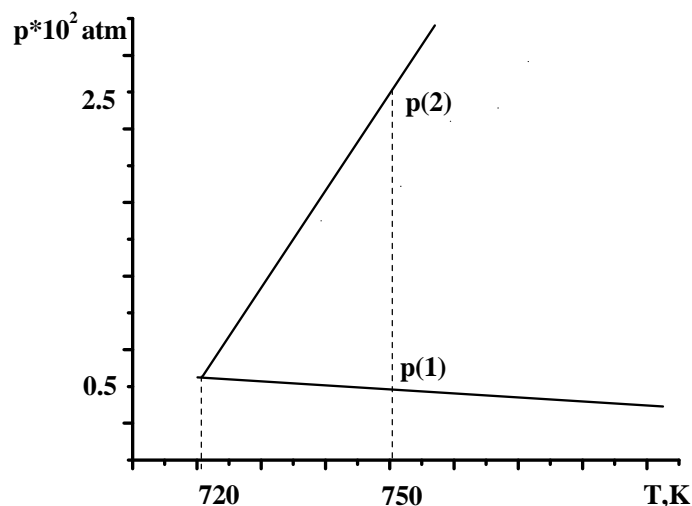


Рис.2. Полуостров воспламенения в системе $O_2 + H_2$.

При температуре 750 К и давлениях ниже $p(1)$ реакция идет весьма медленно. Она резко ускоряется вблизи критического давления $p(1)$, и между $p(1)$ и $p(2)$ при всех давлениях происходит горение. В этой области невозможно установить формальный порядок реакции по кислороду и водороду. При давлениях, выше $p(2)$ горение прекращается.

При низких давлениях самая быстрая стадия - гибель на стенках, добраться до стенок легко. С повышением давления растет скорость образования $H\bullet$ на стадии развития цепи, однако, чем выше давление, тем больше влияние реакции гибели в объеме:

$$f(p) - g(p) > 0 \text{ внутри кривой, } f(p) - g(p) < 0 \text{ "вне" кривой} \quad (14)$$

На самой кривой $f(p) - g(p) = 0$

$$2k_1\gamma p - k_4 - k_5^*\gamma p^2 = 0 \quad (15)$$

$p(1)$ и $p(2)$ определяются, как корни квадратного уравнения:

$$p_{1,2} = \frac{-2k_1\gamma \pm \sqrt{4k_1^2\gamma^2 - 4k_4k_5^*\gamma}}{-2k_5^*\gamma} \quad (16)$$

Дальнейшее упрощение состоит в том, что при расчете корней пренебрегают последовательно одним из механизмов гибели.

$$p_1 = k_4 / (2k_1\gamma), \quad k_5^*\gamma p^2 \approx 0, \quad p_2 = 2k_1/k_5^*, \quad k_4 \approx 0 \quad (17)$$

При давлениях ниже $p(1)$ условие $(f-g) < 0$ обеспечивается за счет гибели радикалов на стенке. При давлениях выше $p(2)$ реакцию сдерживает гибель в объеме. Зависимость критических давлений от температуры определяется температурной зависимостью констант скорости k_1, k_4, k_5^* . Константа скорости k_4 существенным образом зависит от отношения площади поверхности к объему системы, т.е. от формы сосуда.

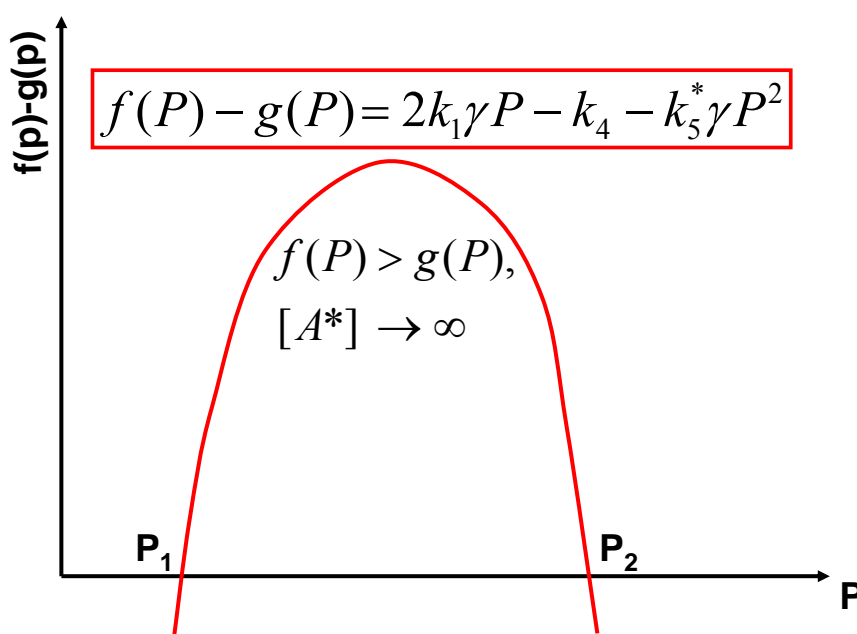


Рис.3. Функция $f(P) - g(P)$ (см. уравнение 15)

Реакторы идеального смешения и идеального вытеснения.

Проточный реактор – это открытая система. Реагенты подаются в реактор непрерывно с постоянной скоростью, продукты с постоянной скоростью - выводятся. Это может быть газовый поток, состоящий из инертного газа - носителя и вещества – реагента или поток жидкости, состоящий из инертного растворителя и растворенного в нем реагента.

Внутри системы в каждой точке происходит химическая реакция с участием A , вещество A передвигается внутри реактора с постоянной скоростью V_A , концентрация A непрерывно меняется вдоль реактора по координате l :

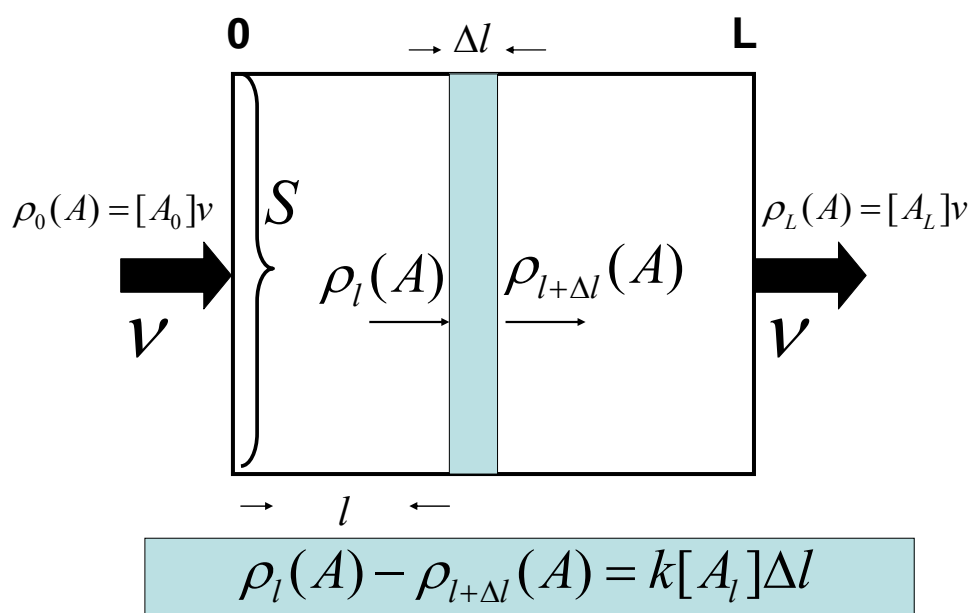


Рис. 4. Стационарное состояние в проточном реакторе. Реактор идеального вытеснения, в котором протекает необратимая реакция первого порядка.

Рассмотрим тонкий слой внутри реактора. Его левая граница находится на расстоянии l от левого края, а правая - на расстоянии $l + dl$. Слева в слой поступает поток вещества A , направо вещество A уходит:

$$\rightarrow \rho(A)_l \quad \rho(A)_{l+dl} \rightarrow$$

Поток имеет размерность [моль/ см² /сек].

Количество вещества в секунду, входящее и выходящее из малого объема:

$$\rightarrow \rho(A)_l S \quad \rho(A)_{l+dl} S \rightarrow$$

S - площадь поперечного сечения.

Из соображений размерности видно, что поток можно представить себе в виде произведения скорости движения вещества A на концентрацию A в сечении l :

$$\rightarrow v_A [A]_l S \quad v_A [A]_{l+dl} S \rightarrow$$

Что такое концентрация в сечении? За единицу времени через сечение проходит Δn_A молей вещества A , за тоже время проходит объем газа (жидкости), равный V (объемная скорость), тогда

$$\Delta n_A \left(\frac{\text{mol}}{\text{sec}} \right) = \rho_A S; \quad V \left(\frac{\text{dm}^3}{\text{sec}} \right) = v_A S \quad (18)$$

$$[A]_l = \frac{\Delta n_A}{V} = \frac{\rho_A S}{v_A S} = \frac{\rho_A}{v_A}$$

Внутри нашего тонкого слоя происходит химическая реакция, в которой реагент А расходуется:

$$-\left\{ \frac{d[A]}{dt} \right\}_{\text{хим}} = r_{\text{хим}} \quad (19)$$

В результате получаем уравнение баланса в следующем виде:

$$\frac{d[A]}{dt} dl S = \rho_l(A) S - \rho_{l+dl}(A) S - r_{\text{хим}} S dl \quad (20)$$

Изменение количества вещества А внутри тонкого слоя в единицу времени определяется «приходом» А слева минус «уходом» А вправо минус потерями за счет химической реакции:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{\rho_l(A) - \rho_{l+dl}(A)}{dl} - r_{\text{хим}} \quad (21)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d\rho_l(A)}{dl} + \left\{ \frac{d[A]}{dt} \right\}_{\text{хим}}, \quad dl \rightarrow 0$$

Условие стационарности, т.е. независимости концентрации от времени

$$-\frac{d\rho_l(A)}{dl} + \left\{ \frac{d[A]}{dt} \right\}_{\text{хим}} = 0, \quad (22)$$

$$-\frac{d\rho_l(A)}{dl} = -\left\{ \frac{d[A]}{dt} \right\}_{\text{хим}}$$

Используем соотношение (18)

$$-v_A \frac{d[A]}{dl} = - \left\{ \frac{d[A]}{dt} \right\}_{хим} \quad (23)$$

Скорость потока постоянна, концентрация A может непрерывно меняться по длине реактора. Предполагаем, что, не происходит перемешивание вещества внутри реактора, но внутри каждого тонкого слоя подобное перемешивание происходит. В *реакторе идеального вытеснения* перемешивание и диффузия внутри объема отсутствуют. В этом реакторе стационарная концентрация A непрерывно меняется вдоль оси l (см. уравнение (23) и рис. 4).

В *реакторе идеального смешения* концентрация A выравнивается по всему объему реактора с помощью мешалки. Уравнение (23) теряет смысл.

Необратимая реакция первого порядка в реакторах идеального смешения и вытеснения.

Реактор идеального вытеснения

Уравнение (23) можно записать как:

$$-v_A \frac{d[A]}{dl} = k[A] \quad (24)$$

Проинтегрируем по длине реактора:

$$\frac{d[A]}{[A]} = - \frac{k}{v_A} dl; \quad \ln \frac{[A]_l}{[A]_0} = - \frac{k}{v_A} l; \quad (25)$$

$$[A]_l = [A]_0 e^{-\frac{k}{v_A} l}$$

Можно вычислить значение концентрации на выходе:

$$[A]_L = [A]_0 e^{-\frac{k}{v_A} L} = [A]_0 e^{-k\tau} \quad (26)$$

$\tau = \frac{L}{v_A}$ - среднее время пребывания частицы в реакторе.

Измерив концентрацию на выходе из реактора, определяем константу скорости:

$$\frac{\ln \frac{[A]_L}{[A]_0}}{\tau} = -k \quad (27)$$

Реактор идеального смешения.

Полное изменение количества A внутри реактора равно:

$$\frac{d[A]_L}{dt} LS = v_A S[A]_0 - v_A S[A]_L - r_{xum} LS; \quad (28)$$

Условие стационарности (постоянство концентрации A внутри реактора) имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{d[A]_L}{dt} LS = 0 &= v_A S[A]_0 - v_A S[A]_L - r_{xum} LS; \\ [A]_0 - [A]_L &= r_{xum} \frac{L}{v_A} \end{aligned} \quad (29)$$

Пусть наша реакция необратима и имеет первый порядок по A , тогда

$$[A]_0 - [A]_L = k[A]_L \frac{L}{v_A} \quad (30)$$

Перед нами уравнение баланса массы по компоненту A при условии, что концентрация A во всем реакторе и на выходе из реактора одинакова и не зависит от времени. Отсюда легко получить выражение для константы скорости:

$$\frac{\{[A]_0 - [A]_L\}}{[A]_L \times \tau} = k \quad (31)$$

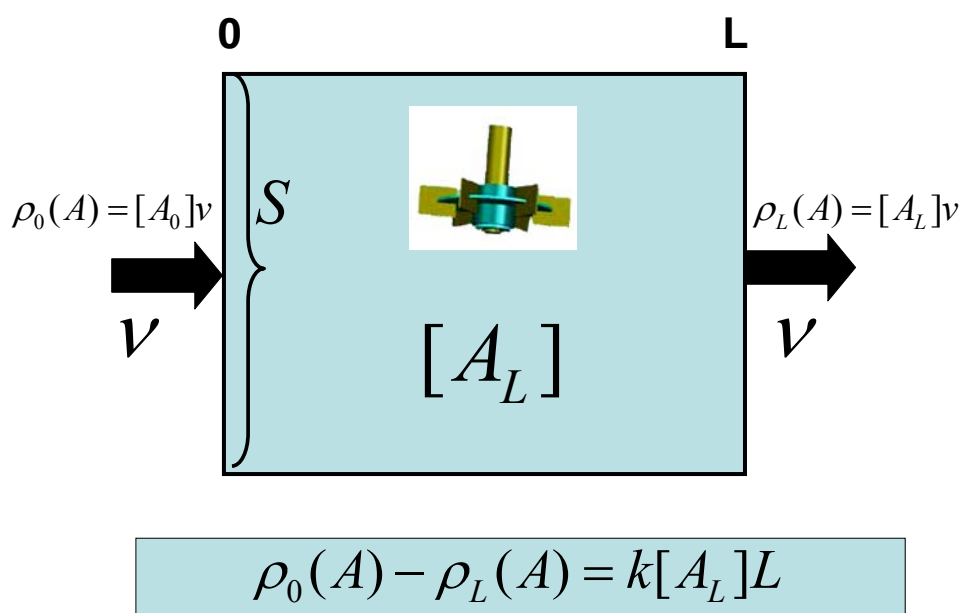


Рис. 5. Стационарное состояние внутри проточного реактора. Необратимая реакция первого порядка в реакторе идеального смешения.

Сравним выражения, полученные в реакторах двух типов:
Идеальное вытеснение:

$$-\ln \frac{[A]_L}{[A]_0} \frac{1}{\tau} = \ln \frac{[A]_0}{[A]_L} \frac{1}{\tau} = k$$

Идеальное смешение

$$\frac{[A]_0 - [A]_L}{[A]_L} \frac{1}{\tau} = \left(\frac{[A]_0}{[A]_L} - 1 \right) \frac{1}{\tau} = k \quad (32)$$

При $\frac{[A]_0}{[A]_L} \rightarrow 1$, $\ln \frac{[A]_0}{[A]_L} \rightarrow \frac{[A]_0}{[A]_L} - 1$
 $(\ln x \approx x - 1, \quad x \rightarrow 1)$

Концентрации на выходе в обоих реакторах совпадают.

Если скорость велика и реактор «короткий» $[A]_L \rightarrow [A]_0$. Наоборот, в «длинном» реакторе в обоих случаях успевает прореагировать все вещество и $[A]_L \rightarrow 0$. Можно показать, что реактор идеального вытеснения эффективнее реактора идеального

смешения. Например, при одинаковой длине, скорости потока, константе скорости и небольших τ на выходе получаем:

$$\frac{[A]_{L, \text{выт}}}{[A]_{L, \text{смеш}}} = \frac{[A]_0 e^{-k\tau}}{\frac{[A]_0}{1+k\tau}} = \frac{1+k\tau}{1+k\tau + (k\tau)^2/2! + \dots} < 1 \quad (33)$$

На выходе реактора идеального вытеснения концентрация **A** ниже. Это означает, что в реакторе идеального вытеснения больше вещества **A** превратилось в **B**.

Обратимая реакция первого порядка в реакторе идеального смешения.

Пусть наша реакция обратима, и имеет первый порядок в обе стороны:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$$

Получим выражение для отношения стационарных концентраций **B** и **A** в реакторе идеального смешения. Запишем условие стационарности для продукта **B** внутри реактора:

$$\begin{aligned} \frac{d[B]}{dt} SL &= (k_1[A]_L - k_{-1}[B]_L) SL - [B]_L v_A S; \\ \frac{d[B]}{dt} &= 0 = (k_1[A]_L - k_{-1}[B]_L) - [B]_L \frac{1}{\tau} \\ [B]_L &= [A]_0 - [A]_L = (k_1[A]_L - k_{-1}[B]_L) \tau \\ \frac{[B]_L}{[A]_L} &= \left(k_1 - k_{-1} \frac{[B]_L}{[A]_L} \right) \tau \\ \frac{[B]_L}{[A]_L} (1 + k_{-1}\tau) &= k_1\tau; \quad \frac{[A]_L}{[B]_L} = \frac{1}{k_1\tau} + \frac{1}{K} \end{aligned} \quad (34)$$

Построим график зависимости $\frac{[A]_L}{[B]_L} \rightarrow \frac{1}{\tau}$. Для этого будем менять скорость потока

и, следовательно, время τ . Угол наклона линейной зависимости даст нам константу скорости, отрезок - константу равновесия. Таким образом, реактор идеального смешения позволяет определять константы скорости прямой и обратной реакции.