

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА**

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

А.В. ЛЕВАНОВ

**АНАЛИЗ ПРЕДЕЛОВ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ
СМЕСИ $H_2 - O_2$ ОБОБЩЕННЫМ МЕТОДОМ
КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ**

МОСКВА 2017

УДК 541.1

Леванов А.В. Анализ пределов воспламенения смеси $H_2 - O_2$ обобщенным методом квазистационарных концентраций – Москва, 2017. 32 с.

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Рецензент: профессор, докт. хим. наук М.В. Коробов.

Пособие посвящено кинетическому анализу предельных явлений в разветвленной цепной реакции между газообразными водородом и кислородом. Анализ выполняется обобщенным методом квазистационарных концентраций, предложенным Н.Н. Семеновым. Кроме того, рассматриваются общие основы метода квазистационарных концентраций. Пособие призвано расширить знания студентов и помочь в освоении соответствующих разделов учебной программы общего курса физической химии.

Вопросы и замечания направляйте по адресу электронной почты levanov@kge.msu.ru

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| 1. ОСНОВЫ МЕТОДА КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ | 4 |
| 2. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ 1-ГО ПОРЯДКА. ПРИМЕР ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ | 6 |
| 3. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ 1-ГО ПОРЯДКА. АНАЛИЗ СХОДИМОСТИ КВАЗИСТАЦИОНАРНОГО И ТОЧНОГО РЕШЕНИЙ..... | 8 |
| 4. ОБОБЩЕННЫЙ МЕТОД КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ | 11 |
| 5. КИНЕТИКА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ $H_2 + O_2$ | 12 |
| 6. УРАВНЕНИЕ ПРЕДЕЛОВ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ | 15 |
| 7. КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ РАЗВЕТВЛЕНИЯ (R2) И ОБРЫВА ЦЕПИ (R4, R5) | 18 |
| 7.1. РЕАКЦИЯ $H + O_2 \rightarrow OH + O$ | 18 |
| 7.2. РЕАКЦИЯ $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ | 18 |
| 7.3. КИНЕТИЧЕСКИЙ ПОРЯДОК РЕАКЦИИ $H \rightarrow \frac{1}{2} H_2$ ПО КОНЦЕНТРАЦИИ АТОМОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ | 20 |
| 7.4. КОЭФФИЦИЕНТ ГЕТЕРОГЕННОЙ ГИБЕЛИ..... | 21 |
| 7.5. ЭФФЕКТИВНАЯ КОНСТАНТА ГЕТЕРОГЕННОЙ ГИБЕЛИ $H \rightarrow \frac{1}{2} H_2$ | 22 |
| 7.6. ВЫРАЖЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ КОНСТАНТЫ ГЕТЕРОГЕННОЙ ГИБЕЛИ $H \rightarrow \frac{1}{2} H_2$ С УЧЕТОМ ДИФФУЗИИ..... | 23 |
| 8. АНАЛИЗ И РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ПРЕДЕЛОВ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ | 26 |
| ЛИТЕРАТУРА | 32 |

1. ОСНОВЫ МЕТОДА КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Рассмотрим сложную химическую реакцию. Как правило, её промежуточные вещества (интермедиаты) обладают высокой химической активностью, по сравнению с исходными веществами и продуктами. В случае, когда промежуточные вещества очень активные, они, как только образовались, сразу же вступают в какие-либо химические реакции, и расходуются; то есть, скорость расходования активных промежуточных веществ равна скорости их образования. Это простое соображение лежит в основе *метода квазистационарных концентраций* в химической кинетике.

Метод квазистационарных концентраций (Боденштейна) представляет собой способ анализа кинетических схем сложных химических реакций, использующий условия равенства (приближенного) скоростей образования и расходования промежуточных веществ. Он был введен в химическую кинетику М. Боденштейном¹ [1, 2]. Метод можно применять, если в ходе химической реакции образуются промежуточные вещества, обладающие высокой химической активностью. Исходя из кинетической схемы, для каждого активного промежуточного вещества записывают равенство скоростей образования и расходования. Или, что то же самое, записывают, чему равна производная концентрации промежуточного вещества по времени, и приравнивают это выражение к нулю. В результате, дифференциальные уравнения для концентраций активных промежуточных веществ превращаются в алгебраические. Решая систему алгебраических уравнений, концентрации промежуточных веществ выражают через концентрации устойчивых участников реакции. Их подставляют в формулы для скоростей образования продуктов или расходования исходных веществ, и в итоге получают выражения этих скоростей, не содержащие концентраций промежуточных веществ.

Огромное значение метода квазистационарных концентраций в химической кинетике состоит в том, что он позволяет исключить из кинетических уравнений концентрации неустойчивых интермедиатов, определение которых требует специальной техники, а иногда просто невозможно, и получить выражение скорости сложной реакции только через концентрации устойчивых веществ, доступных экспериментальному определению. Это позволяет, сравнивая теоретическое и экспериментальное

¹ Метод квазистационарных концентраций предложен в 1913 г. Боденштейном [1] и независимо от него Чепменом и Андерхиллом [2], причем обе работы [1-2] посвящены анализу кинетики фотохимической реакции $H_2 + Cl_2$.

уравнения скорости, сделать вывод о правильности предложенной кинетической схемы.

Необходимо отметить, что в закрытой системе скорости образования и расходования промежуточных веществ не могут быть точно равны друг другу. Имеет место лишь приближенное равенство, и при этом разница скоростей образования и расходования мала по сравнению с самими этими скоростями. Такой режим сложной химической реакции называется квазистационарным. Он устанавливается по прошествии некоторого времени после начала реакции. На начальном этапе происходит наработка промежуточных веществ, и квазистационарный режим не имеет места.

При математическом анализе метода квазистационарных концентраций, концентрации активных промежуточных частиц называют *быстрыми переменными*. С другой стороны, концентрации менее активных участников реакции (обычно это исходные вещества и продукты) – *медленные переменные*. Обозначим y – быстрые, x – медленные переменные, и запишем *полную систему* дифференциальных уравнений химической кинетики для сложной химической реакции в виде

$$\begin{aligned} dy/dt &= \Phi(x,y), \\ dx/dt &= G(x,y). \end{aligned}$$

Как правило, полную систему можно преобразовать к виду

$$\varepsilon \cdot dy/dt = F(x,y), \quad (1)$$

$$dx/dt = G(x,y), \quad (2)$$

где ε – малый параметр, F и G – функции одного порядка величины. Метод квазистационарных концентраций состоит в том, что при $\varepsilon \rightarrow 0$ дифференциальные уравнения для быстрых переменных (1) заменяют на алгебраические, и получают *вырожденную систему*

$$0 = F(x,y), \quad (3)$$

$$dx/dt = G(x,y). \quad (2)$$

Решение подсистемы алгебраических уравнений (3) позволяет получить выражение быстрых переменных через медленные, $y = f(x)$. Подставляя его в подсистему (2), получаем дифференциальные уравнения только для медленных переменных,

$$dx/dt = G(x,f(x)). \quad (4)$$

Отметим, что в соответствии с уравнением $y = f(x)$, квазистационарные значения быстрых переменных являются функциями мгновенных значений медленных переменных, получаемых при решении системы (4). Можно сказать, что быстрые переменные «подчиняются» медленным.

Принципиальным является вопрос о том, сходятся ли решения полной и вырожденной (квазистационарной) систем. Ответ дает теорема А.Н. Тихонова (1952 г.) [3, 4] – важнейшее утверждение, являющееся математическим обоснованием метода квазистационарных концентраций. Теорема доказывает, что решение полной системы (1-2) стремится, при $\varepsilon \rightarrow 0$ и $t \geq T$, $T \sim |\varepsilon \ln \varepsilon|$, к решению вырожденной системы (3, 2), если выполняются определенные условия.

Эти условия таковы:

- а) решение $y = f(x)$ есть изолированный корень алгебраической подсистемы (3);
- б) решение $y = f(x)$ есть устойчивая изолированная особая точка (устойчивое стационарное состояние) подсистемы (1);
- в) начальные условия для быстрых переменных y находятся в области притяжения этой особой точки;
- г) решения полной и вырожденной систем существуют и единственны, а их правые части непрерывны.

Более подробно формулировку теоремы Тихонова и обсуждение её условий можно посмотреть в оригинальной работе [3] и монографии [4]. В системах дифференциальных уравнений химической кинетики условия (а, в, г) обычно выполняются. Для большинства сложных реакций условие (б) также выполняется, однако существуют представительные классы реакций (напр., колебательные), где оно нарушается.

2. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ 1-ГО ПОРЯДКА. ПРИМЕР ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

В качестве примера, рассмотрим кинетическую задачу о последовательных реакциях 1-го порядка. Соответствующие дифференциальные уравнения химической кинетики допускают точное аналитическое решение, которое можно сравнить с приближенным решением по методу квазистационарных концентраций.

Пусть в системе протекают две последовательные химические реакции: $A \rightarrow B$ (константа скорости k_1) и $B \rightarrow Z$ (константа скорости k_2). По другому, это можно записать в виде $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} Z$. Начальные концентрации $[A]_0 = a$, $[B]_0 = 0$, $[Z]_0 = 0$. Дифференциальные уравнения для концентраций веществ A , B и Z имеют следующий вид:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]. \quad (5)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]. \quad (6)$$

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_2[B]. \quad (7)$$

В силу уравнения материального баланса

$$[A] + [B] + [Z] = a, \quad (8)$$

из трех дифференциальных уравнений (5-7) независимыми являются только два. Будем рассматривать уравнения (5) и (6), решение которых даст зависимости концентраций веществ А и В от времени. Зная эти концентрации, [Z] можно вычислить из уравнения материального баланса (4). Задача Коши формулируется следующим образом,

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]. \quad (5)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]. \quad (6)$$

$$[A]_0 = a, [B]_0 = 0. \quad (9)$$

Её решение может быть получено методом вариации постоянных, и представляется выражениями (при $k_2 \neq k_1$)^{2,3}

$$[A] = a \cdot \exp(-k_1 t). \quad (10)$$

$$[B] = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \cdot [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]. \quad (11)$$

Выпишем приближенное выражение концентрации промежуточного вещества В в случае, если оно обладает высокой химической активностью.

Так как в нашей схеме $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} Z$ вещество В может только образовываться в реакции $A \rightarrow B$ и расходоваться в реакции $B \rightarrow Z$, условие его высокой активности равносильно тому, что константа скорости второй реакции существенно больше константы первой, $k_2 \gg k_1$. При этом, начиная с некоторого момента времени T, будет выполняться неравенство $\exp(-k_1 t) \gg \exp(-k_2 t)$. Поэтому в выражении (11) мы можем пренебречь слагаемым $\exp(-k_2 t)$ по сравнению с $\exp(-k_1 t)$ в множителе в скобках, а также константой k_1 по сравнению с k_2 в знаменателе. Получим

$$[B] \cong \frac{k_1}{k_2} \cdot a \cdot \exp(-k_1 t) = \frac{k_1}{k_2} \cdot [A]. \quad (12)$$

Рассмотрим теперь решение задачи Коши (5, 6, 9) для сложной последовательной химической реакции $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} Z$ по методу квазистационарных концентраций. Необходимым условием применения этого метода является высокая химическая активность промежуточного вещества В. Тогда, только образовавшись в реакции $A \rightarrow B$, оно сразу расходуется в реакции $B \rightarrow Z$. При этом скорость расходования будет (почти) равна скорости образования:

$$0 = k_1[A] - k_2[B]. \quad (13)$$

² $[Z] = a \cdot (1 + [k_1 \exp(-k_1 t) - k_2 \exp(-k_1 t)] / [k_2 - k_1])$.

³ Если $k_2 = k_1 = k$, то решение имеет следующий вид: $[A] = a \cdot \exp(-k t)$, $[B] = k \cdot a \cdot t \cdot \exp(-k t)$, $[Z] = a \cdot [1 - (1 + k t) \cdot \exp(-k t)]$.

В методе квазистационарных концентраций, вместо дифференциального уравнения (6) используется алгебраическое уравнение (13). То есть, концентрация В – быстрая переменная, концентрация А – медленная; полная система дифференциальных уравнений химической кинетики (5-6) заменяется на вырожденную систему (5, 13).

Алгебраическое уравнение (13) позволяет выразить быструю переменную [В] через медленную [А]:

$$[B] = \frac{k_1}{k_2} [A] = \frac{k_1}{k_2} \cdot a \cdot \exp(-k_1 t). \quad (14)$$

Сравнивая выражения (12) и (14), делаем вывод, что, при соблюдении условий применимости метода квазистационарности, общее аналитическое решение (11) стремится к решению (14) по методу квазистационарных концентраций. Значительным преимуществом метода квазистационарных концентраций является возможность вычисления концентраций промежуточных веществ без интегрирования дифференциальных уравнений. Это делает возможным анализ сложных кинетических схем, в том случае, когда аналитическое решение дифференциальных уравнений невозможно.

Для иллюстрации, на рис. 1 показаны кинетические кривые промежуточного вещества В последовательной реакции $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} Z$, вычисленные согласно точному выражению (11) (сплошная линия), и по формуле (14) метода квазистационарных концентраций (пунктир) при начальных условиях $[A]_0 = 1 \text{ M}$, $[B]_0 = 0$, $[Z]_0 = 0$.

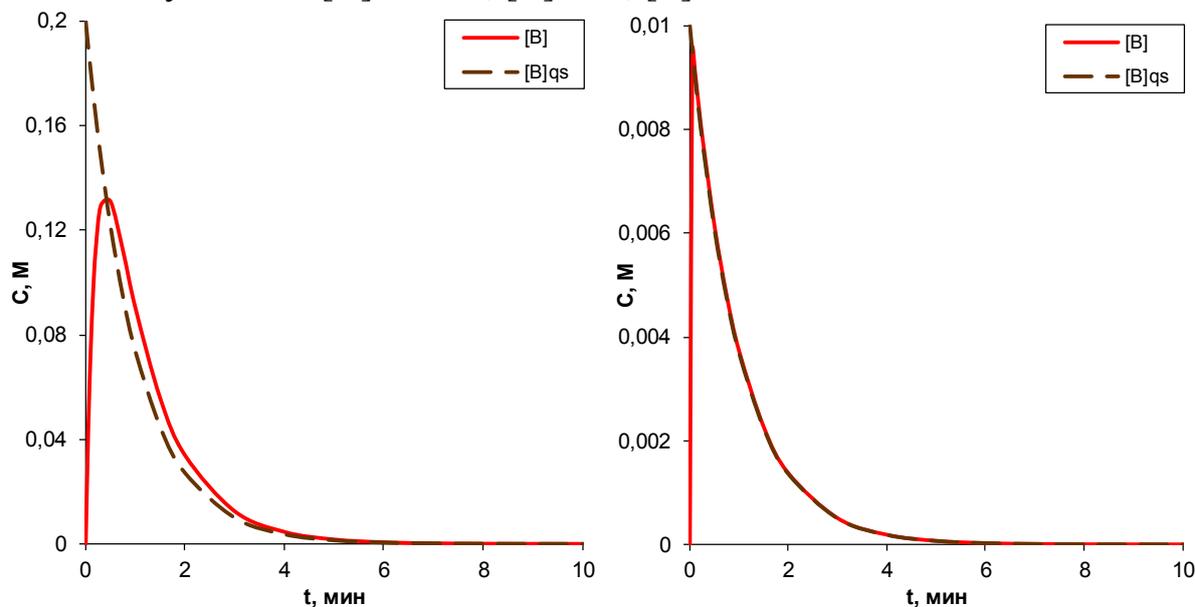


Рис. 1. Временные зависимости концентрации промежуточного вещества последовательной реакции при значениях констант (мин⁻¹) $k_2 = 5$, $k_1 = 1$ (слева); $k_2 = 100$, $k_1 = 1$ (справа).

Видно, что после начального участка, кинетические кривые близки друг к другу, причем квазистационарное приближение тем точнее, чем больше константа k_2 по сравнению с k_1 . Например, если $k_2/k_1 = 100$, точная и квазистационарная кинетические кривые практически совпадают.

В связи с рис. 1, может возникнуть вопрос, насколько обосновано название «метод квазистационарных концентраций», ведь кинетическая кривая промежуточного вещества В вовсе не выглядит стационарной? Чтобы получить ответ, рассмотрим выражение производной концентрации промежуточного вещества $d[B]/dt = k_1[A] - k_2[B]$, в случае, когда $k_2 \gg k_1$, то есть, когда можно применять метод квазистационарных концентраций.

Подставим в него уравнения (10-11) для концентраций А и В:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot a \cdot \exp(-k_1 t) - k_2 \cdot \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \cdot [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]. \quad (15)$$

Аналогично тому, как делалось выше при выводе выражения (12), можно заметить, что по прошествии начального периода времени, будет выполняться неравенство $\exp(-k_1 t) \gg \exp(-k_2 t)$. Поэтому в (15) можно пренебречь слагаемым $\exp(-k_2 t)$ по сравнению с $\exp(-k_1 t)$. Получим

$$\frac{d[B]}{dt} \cong k_1 \cdot a \cdot \exp(-k_1 t) - k_2 \cdot \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \cdot \exp(-k_1 t).$$

Вынесем $k_1 \cdot a \cdot \exp(-k_1 t)$ за скобки, приведем к общему знаменателю:

$$\frac{d[B]}{dt} \cong k_1 \cdot a \cdot \exp(-k_1 t) \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \right] = a \cdot \exp(-k_1 t) \frac{k_1^2}{k_2 - k_1},$$

и пренебрежем константой k_1 по сравнению с k_2 :

$$\frac{d[B]}{dt} \cong a \cdot \exp(-k_1 t) \frac{k_1^2}{k_2},$$

С учетом соотношения (12) для квазистационарной концентрации вещества В, будем в результате иметь

$$\frac{d[B]}{dt} \cong k_1[B] = \frac{k_1}{k_2} k_2[B] \cong \frac{k_1}{k_2} k_1[A]. \quad (16)$$

Мы рассматриваем случай, когда константа k_1 является малой величиной по сравнению с k_2 , и поэтому из выражения (16) вытекает, что производная $d[B]/dt$ существенно меньше, чем скорости образования ($r_1 = k_1[A]$) и расходования ($r_2 = k_2[B]$) вещества В. Другими словами, по сравнению со скоростями r_1 и r_2 , производная $d[B]/dt$ близка к нулю, то есть концентрация В приближенно является стационарной. Это оправдывает название «метод квазистационарных концентраций». И в общем случае, если метод квазистационарных концентраций применим, то производные концентраций промежуточных веществ по времени являются малыми величинами по сравнению со скоростями их образования и расходования.

3. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ 1-ГО ПОРЯДКА. АНАЛИЗ СХОДИМОСТИ КВАЗИСТАЦИОНАРНОГО И ТОЧНОГО РЕШЕНИЙ

В системе (5-6), произведем замену переменных $x = [A]/a$ (медленная переменная), $y = [B]/a$ (быстрая переменная), $\tau = k_1 t$, $\varepsilon = k_1/k_2$ и приведем систему к безразмерному виду

$$dx/d\tau = -x, \quad (17)$$

$$\varepsilon dy/d\tau = \varepsilon x - y. \quad (18)$$

Начальные условия (9) примут вид $x(0) = 1$, $y(0) = 0$. Уравнения (17-18) представляют собой систему линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами, поэтому их можно проинтегрировать стандартным методом и записать решение в аналитическом виде:

$$x = e^{-\tau}, \quad (19)$$

$$y = \frac{1}{1/\varepsilon - 1} (e^{-\tau} - e^{-\tau/\varepsilon}). \quad (20)$$

Рассмотрим случай $\varepsilon \rightarrow 0$ ($k_2 \gg k_1$, высокая реакционная способность промежуточного вещества В, можно применять метод квазистационарных концентраций). Система (17-18) преобразуется в вырожденную систему

$$dx/d\tau = -x,$$

$$0 = \varepsilon x - y,$$

которая соответствует квазистационарному приближению. Её решение имеет вид

$$x = e^{-\tau}, \quad (21)$$

$$y_{qs} = \varepsilon x = \varepsilon e^{-\tau}. \quad (22)$$

Можно выяснить, что условия теоремы А.Н. Тихонова выполнены, поэтому решение (19-20) полной системы стремится к решению (21-22) вырожденной. Поскольку доступны аналитические решения, в стремлении можно убедиться непосредственно. Найдем разность решений (20) и (22) для быстрой переменной

$$\begin{aligned} y - y_{qs} &= \frac{1}{1/\varepsilon - 1} (e^{-\tau} - e^{-\tau/\varepsilon}) - \varepsilon e^{-\tau} = \\ &= \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} (\varepsilon e^{-\tau} - e^{-\tau/\varepsilon}). \end{aligned}$$

Если $\varepsilon \rightarrow 0$, то множитель перед скобкой стремится к ε . Далее, при $\varepsilon \rightarrow 0$ и не очень малых временах⁴, таких, что $\tau > \frac{\varepsilon \ln \varepsilon}{\varepsilon - 1} \simeq -\varepsilon \ln \varepsilon \equiv |\varepsilon \ln \varepsilon|$, справедливо

⁴ Неравенство $\varepsilon e^{-\tau} \gg e^{-\tau/\varepsilon}$, или, что то же самое, $e^{-\tau + \ln \varepsilon} \gg e^{-\tau/\varepsilon}$, равносильно $\tau - \ln \varepsilon < \tau / \varepsilon$. Выражая τ из последнего выражения, получаем $\tau > \frac{\varepsilon \ln \varepsilon}{\varepsilon - 1}$. Так как $\varepsilon \rightarrow 0$, $\frac{\varepsilon \ln \varepsilon}{\varepsilon - 1} \simeq -\varepsilon \ln \varepsilon$.

неравенство

$$\varepsilon e^{-\tau} \gg e^{-\tau/\varepsilon}.$$

Пренебрегая в скобках слагаемым $e^{-\tau/\varepsilon}$ по сравнению с $\varepsilon e^{-\tau}$, получаем

$$y - y_{qs} \approx \varepsilon^2 e^{-\tau},$$

то есть разность $y - y_{qs}$ имеет порядок малости ε^2 . В то же время, сами функции y и y_{qs} имеют порядок малости ε . Таким образом, при $\varepsilon \rightarrow 0$ и $\tau > |\varepsilon \ln \varepsilon|$, функции y и y_{qs} стремятся друг к другу. На начальном этапе, когда τ мало, разность $y - y_{qs}$ имеет такой же порядок величины, как и сами функции, и стремления y и y_{qs} друг к другу нет.

4. ОБОБЩЕННЫЙ МЕТОД КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Метод квазистационарных концентраций Боденштейна прекрасно работает и является незаменимым при кинетическом анализе огромного числа сложных химических реакций с активными промежуточными частицами, в частности, неразветвленных цепных реакций. Однако он совершенно не годится для описания нестационарного протекания, самоускорения по экспоненциальному закону $e^{\varphi t}$, и критических явлений в разветвленных цепных реакциях. Критические явления – это наличие пределов воспламенения, а также возможность изменения скорости реакции от практически нулевой до бесконечно большой (взрыв) при малой вариации внешних параметров (давления или температуры). Дело в том, что в методе Боденштейна концентрации всех активных частиц, то есть, все быстрые переменные, изначально считаются квазистационарными. Поэтому, применяя этот метод, в принципе невозможно описать нестационарные процессы сильного возрастания концентрации активных промежуточных частиц, которые могут иметь место в разветвленных цепных реакциях, и с которыми как раз и связаны критические явления.

Для того, чтобы иметь возможность описания и анализа упомянутых явлений, Н.Н. Семенов предложил [5] существенную модификацию, обобщение метода Боденштейна. *Метод Семенова* состоит в том, что принцип квазистационарности применяется не для всех промежуточных частиц (более точно, применяется для всех, кроме одной). Для одной из промежуточных частиц, активность которой заметно меньше остальных, квазистационарность не имеет места, и зависимость её концентрации от времени описывается дифференциальным уравнением. К остальным промежуточным частицам принцип квазистационарности приложим, и для них, как обычно, вместо дифференциальных уравнений записываются

алгебраические. Например, в цепной реакции водорода H_2 с кислородом O_2 , атом O и радикал OH – активные интермедиаты, концентрация которых квазистационарна, в то время как для менее активного атома H принцип квазистационарности не используется, и зависимость его концентрации от времени описывается дифференциальным уравнением.

Подчеркнем, что метод Боденштейна является частным случаем метода Семенова. Так, для цепной реакции водорода с кислородом (на начальном этапе), метод Семенова позволяет предсказать оба возможных режима протекания, нестационарный взрывной, и стационарный медленный. Метод Боденштейна описывает только один из этих режимов – стационарный медленный.

В методе Семенова концентрация одной, наименее активной промежуточной частицы, считается медленной переменной (другие медленные переменные – это концентрации исходных веществ), концентрации всех других промежуточных частиц – быстрые переменные. В цепной реакции водорода с кислородом, медленные переменные – это концентрации H , а также H_2 и O_2 , быстрые – концентрации O и OH . Квазистационарные концентрации O и OH являются функциями мгновенных концентраций H , H_2 и O_2 . При этом атом H намного более реакционноспособен, чем молекулы H_2 и O_2 , и его концентрация изменяется несопоставимо быстрее. При заданных внешних условиях, концентрации H_2 и O_2 остаются практически неизменными и, по сути, являются параметрами. Чтобы подчеркнуть это, концентрации H_2 и O_2 можно назвать *резервуарными переменными*.

5. КИНЕТИКА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ $H_2 + O_2$

Важнейшими кинетическими особенностями цепной реакции водорода с кислородом являются критические явления и возможность нестационарного протекания. Оказывается, что для объяснения этих особенностей достаточно выполнить анализ только начальной стадии реакции, так как именно на ней закладывается направление всего процесса. При этом на начальной стадии расходом исходных веществ, H_2 и O_2 , можно пренебречь, то есть считать их концентрации постоянными, что существенно облегчает анализ.

Минимальный механизм начальной стадии, впервые предложенный в работах фон Эльбе и Льюиса [6, 7] в 1937 г., с учетом современного уровня знаний, представлен в табл. 1.

До настоящего времени окончательно не установлено, как именно осуществляется процесс инициирования (образования свободных радикалов из стабильных молекул) в цепной реакции водорода с кислородом. Наиболее вероятными представляются реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$, $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HO}_2$, и возможно $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ [8]. При этом, как показано ниже, вид кинетического уравнения не зависит от того, какая именно из указанных трех реакций включена в механизм. Кроме того, все эти реакции протекают с очень низкой скоростью, а концентрации исходных веществ являются практически неизменными. Поэтому можно считать, что процесс инициирования имеет псевдонулевой кинетический порядок и характеризуется некоторой постоянной скоростью R_1 .

Табл. 1. Минимальный механизм начального этапа цепной реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2$.

| № Стадия | Классификация | Выражение скорости |
|--|------------------------------------|---|
| 0) Стадия инициирования | зарождение цепи | R_1 |
| 1) $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ | продолжение цепи | $W_1 = k_1[\text{OH}][\text{H}_2]$ |
| 2) $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ | разветвление цепи | $W_2 = k_2[\text{H}][\text{O}_2]$ |
| 3) $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$ | разветвление цепи | $W_3 = k_3[\text{O}][\text{H}_2]$ |
| 4) $\text{H} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$ | линейный обрыв цепи (на стенке) | $W_4 = k_4[\text{H}]$ |
| 5) $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ | линейный обрыв цепи (в объеме) | $W_5 = k_5[\text{H}][\text{O}_2][\text{M}]$ |

Стадиями обрыва цепи являются реакции (R4) и (R5) гибели атомов водорода на стенке реакционного сосуда и в объеме. Выражения скоростей реакций гибели (R4) и (R5) не очевидны, и требуют специального обоснования, которое приводится в последующих разделах. Хотя в реакции (R5) образуется свободный радикал HO_2 , этот процесс все равно представляет собой реакцию обрыва цепи (исчезновения активных частиц), так как HO_2 является неактивным, по сравнению с O , OH и H^5 . На начальной

⁵ В силу своей относительной инертности, радикал HO_2 может быть стабилизирован при температуре ~ 77 К в составе твердых *перекисно-радикальных конденсатов*, причем его концентрация может достигать 0,5 вес.%. Эти конденсаты образуются, если направить газовую смесь H , O , OH , H_2 и O_2 , получаемую диссоциацией кислород – водородных смесей в электрическом разряде низкого давления, на холодную поверхность, охлаждаемую жидким азотом. H , O и OH стабилизировать в таком конденсате не удастся по причине их высокой химической активности.

стадии сложной реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2$, скорости возможных реакций HO_2 пренебрежимо малы по сравнению со скоростями реакций (R1-R5),

В соответствии с методом Семенова, запишем дифференциальное уравнение для концентрации атома Н, и алгебраические уравнения – условия квазистационарности – для концентраций атома О и радикала ОН. Рассмотрим три случая, соответствующие различным реакциям инициирования.

ИНИЦИИРОВАНИЕ ПО РЕАКЦИИ $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$ СО СКОРОСТЬЮ $\nu_{0,\text{OH}}$

Атом Н образуется в реакциях (R1, R3) и расходуется в (R2, R4, R5), поэтому производная его концентрации по времени

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = W_1 - W_2 + W_3 - W_4 - W_5. \quad (23)$$

Атом О образуется в (R2) и расходуется в (R3), откуда следует уравнение

$$0 = W_2 - W_3. \quad (24)$$

Генерация радикала ОН происходит по реакции инициирования (R0) (образуется два радикала), а также в реакциях (R2, R3), гибель – в реакции (R1), откуда получаем

$$0 = 2\nu_{0,\text{OH}} - W_1 + W_2 + W_3. \quad (25)$$

Дифференциальное уравнение (23) надо преобразовать таким образом, чтобы остались только слагаемые W_2 , W_4 и W_5 , содержащие концентрации атомов Н и молекул H_2 и O_2 , и не содержащие концентрации О и ОН. Для этого, выражаем из (24) $W_3 = W_2$, и подставляем в (23) и (25). Имеем

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = W_1 - W_4 - W_5. \quad (26)$$

$$0 = 2\nu_{0,\text{OH}} - W_1 + 2W_2. \quad (27)$$

Подставляя в уравнение (26) выражение скорости $W_1 = 2\nu_{0,\text{OH}} + 2W_2$, полученное из (27), получаем

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 2\nu_{0,\text{OH}} + 2W_2 - W_4 - W_5. \quad (28)$$

Обозначив $R_1 = 2\nu_{0,\text{OH}}$, и подставив выражения скоростей (R2, R4, R5) через концентрации согласно табл. 1, получаем

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = R_1 + 2k_2[\text{H}][\text{O}_2] - k_4[\text{H}] - k_5[\text{H}][\text{O}_2][\text{M}]. \quad (29)$$

ИНИЦИИРОВАНИЕ ПО РЕАКЦИИ $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HO}_2$ СО СКОРОСТЬЮ $\nu_{0,\text{H}}$

По аналогии с предыдущим, выписываем выражение $d[\text{H}]/dt$ и условия квазистационарности О и ОН:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = \nu_{0,\text{H}} + W_1 - W_2 + W_3 - W_4 - W_5, \quad (30)$$

$$0 = W_2 - W_3, \quad (31)$$

$$0 = -W_1 + W_2 + W_3. \quad (32)$$

С помощью уравнений (31-32), исключаем из (30) скорости W_1 и W_3 , и получаем

$$\frac{d[H]}{dt} = \nu_{0,H} + 2W_2 - W_4 - W_5. \quad (33)$$

Обозначив $R_1 = \nu_{0,H}$, и подставив выражения скоростей (R2, R4, R5) через концентрации, имеем

$$\frac{d[H]}{dt} = R_1 + 2k_2[H][O_2] - k_4[H] - k_5[H][O_2][M]. \quad (34)$$

ИНИЦИИРОВАНИЕ ПО РЕАКЦИИ $H_2+O_2 \rightarrow O + H_2O$ СО СКОРОСТЬЮ $\nu_{0,O}$

Выписываем выражение $d[H]/dt$ и условия квазистационарности O и OH:

$$\frac{d[H]}{dt} = W_1 - W_2 + W_3 - W_4 - W_5. \quad (35)$$

$$0 = \nu_{0,O} + W_2 - W_3. \quad (36)$$

$$0 = -W_1 + W_2 + W_3. \quad (37)$$

Выражаем из (36) $W_3 = \nu_{0,O} + W_2$, и подставляем в (35) и (37). Имеем

$$\frac{d[H]}{dt} = \nu_{0,O} + W_1 - W_4 - W_5. \quad (38)$$

$$0 = \nu_{0,O} - W_1 + 2W_2. \quad (39)$$

Из уравнения (39) получаем $W_1 = \nu_{0,O} + 2W_2$ и подставляем в (38), откуда

$$\frac{d[H]}{dt} = 2\nu_{0,O} + 2W_2 - W_4 - W_5. \quad (40)$$

Обозначив $R_1 = 2\nu_{0,O}$, и подставив выражения скоростей (R2, R4, R5) через концентрации, имеем

$$\frac{d[H]}{dt} = R_1 + 2k_2[H][O_2] - k_4[H] - k_5[H][O_2][M]. \quad (41)$$

Нетрудно заметить, что полученные выражения $d[H]/dt$ (29, 34, 41) по виду идентичны, и могут различаться лишь численным значением скорости инициирования R_1 . Как показано далее, точное значение R_1 не существенно при выявлении режима протекания цепной реакции водорода с кислородом, потому что скорость инициирования не входит в каком-либо виде в уравнение пределов воспламенения⁶.

6. УРАВНЕНИЕ ПРЕДЕЛОВ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

В дифференциальном уравнении

$$\frac{d[H]}{dt} = R_1 + 2k_2[H][O_2] - k_4[H] - k_5[H][O_2][M], \quad (42)$$

⁶ Это имеет место только при линейном обрыве цепи, когда скорость реакций обрыва пропорциональна концентрации активных частиц (атомов H) в степени 1.

концентрации O_2 и M , $[M] = [H_2] + [O_2]$, а также скорость инициирования R_I , являются постоянными величинами, так как мы рассматриваем начальную стадию реакции H_2 с O_2 , когда расходование исходных веществ незаметно. Введем обозначение

$$\varphi = 2k_2[O_2] - k_4 - k_5[O_2][M].$$

Величина φ является параметром (эффективной константой) и зависит только от внешних условий, задаваемых экспериментатором. Дифференциальное уравнение (42) примет вид

$$\frac{d[H]}{dt} = R_I + \varphi[H]$$

(начальное условие $[H]|_{t=0} = 0$). Его можно легко проинтегрировать методом разделения переменных. Решением является функция

$$[H] = \frac{R_I}{\varphi}(e^{\varphi t} - 1) \quad (\varphi \neq 0), \quad (43)$$

$$[H] = R_I \cdot t \quad (\varphi = 0),$$

описывающая зависимость концентрации атомов водорода от времени на начальной стадии реакции $H_2 + O_2$. График функции (43) показан на рис. 2 при различных значениях параметра φ .

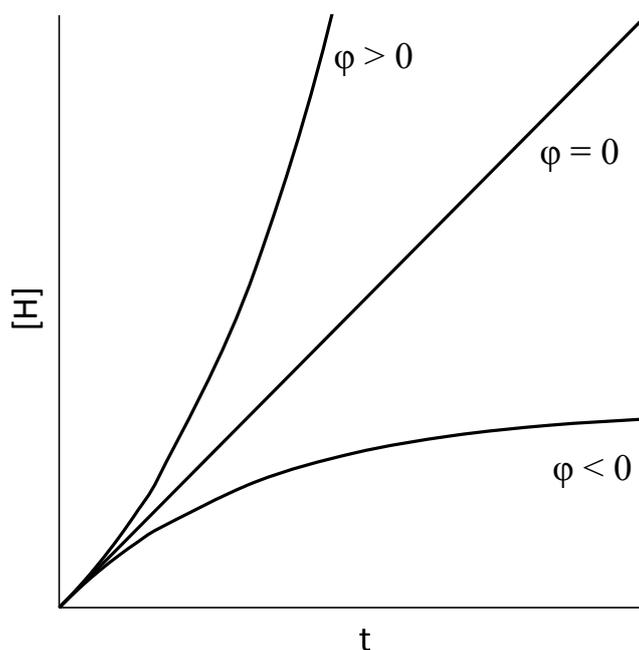


Рис. 2. Зависимость концентрации атомов Н от времени при различных значениях параметра φ .

Если $\varphi < 0$, то, начиная с некоторого момента времени, величина $e^{\varphi t} \rightarrow 0$, а концентрация атомов водорода становится постоянной и очень малой величиной,

$$[H] = \left| \frac{R_I}{\varphi} \right|.$$

Это медленный стационарный режим, при котором какие-либо макроскопические изменения исходной кислород-водородной смеси незаметны.

Можно заметить, что параметр $\varphi = 2k_2[O_2] - k_4 - k_5[O_2][M]$ представляет собой разность удельных скоростей разветвления, $f = 2k_2[O_2]$, и обрыва цепи, $g = k_4 + k_5[O_2][M]$, $\varphi = f - g$. В медленном стационарном режиме скорость обрыва больше скорости разветвления, $g > f$.

При $\varphi > 0$ происходит резкое возрастание концентрации атомов Н, а также и других активных частиц, О и ОН, по экспоненциальному закону $e^{\varphi t}$. По свойствам функции $e^{\varphi t}$, сначала возрастание скорости реакции может быть незаметно (индукционный период). Однако затем скорость становится столь велика, что реакция происходит практически мгновенно – наблюдается взрыв. Такой тип взрыва, обусловленный самоускорением реакции вследствие лавинообразного возрастания концентраций активных промежуточных частиц, называется цепным взрывом⁷. Цепному взрыву отвечает превышение скорости разветвления над скоростью обрыва цепи, $f > g$.

Граница между областями цепного взрыва и медленной стационарной реакции задается условием $\varphi = 0$. Эта граница называется пределом воспламенения. Таким образом, пределы воспламенения описываются уравнением $\varphi = 0$, или,

$$2k_2[O_2] - k_4 - k_5[O_2][M] = 0. \quad (44)$$

Выразим в уравнении (44) концентрации через давления в мм рт.ст. Для концентраций O_2 и М будем использовать единицы измерения $см^{-3}$ (частиц/ $см^3$, число частиц в $см^3$), для констант скорости $k_4 - с^{-1}$, $k_2 - см^3$ молек $^{-1}с^{-1}$, $k_5 - см^6$ молек $^{-2}с^{-1}$. Концентрации связаны с давлением Р (мм рт.ст.) соотношениями

$$[M] = \frac{101325 \cdot N_A}{10^6 \cdot 760 \cdot RT} P, \quad [O_2] = \alpha \frac{101325 \cdot N_A}{10^6 \cdot 760 \cdot RT} P,$$

где α – мольная доля кислорода в исходной кислород-водородной смеси, $N_A = 6,022 \times 10^{23}$ моль $^{-1}$ – число Авогадро, $R = 8,3145$ Дж моль $^{-1}К^{-1}$ – универсальная газовая постоянная, Т – температура (К). Введем обозначение

$$A = \frac{101325 \cdot N_A}{10^6 \cdot 760 \cdot RT^2} \quad (45)$$

и перепишем уравнение в виде

$$- \alpha A^2 k_5 p^2 + 2\alpha A k_2 p - k_4 = 0. \quad (46)$$

⁷ От цепного взрыва следует отличать тепловой взрыв, осуществляющийся из-за саморазогрева системы, в которой протекает экзотермическая реакция, при недостаточном отводе теплоты.

Константы скорости k_2 , k_4 , k_5 являются функциями температуры. Следовательно, уравнение (46) определяет линию на плоскости $P - T$, которая разграничивает области взрыва и медленной стационарной реакции, другими словами – определяет пределы воспламенения. Таким образом, уравнение пределов воспламенения в переменных $P - T$ имеет вид (46).

7. КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ РАЗВЕТВЛЕНИЯ (R2) И ОБРЫВА ЦЕПИ (R4, R5)

Для расчета пределов воспламенения, необходимо знать, каким образом константы скорости реакций (R2, R4, R5), входящие в уравнение (46), зависят от температуры (и, возможно, от других экспериментальных параметров). Этот вопрос заслуживает подробного обсуждения, поскольку две константы, k_4 и k_5 , характеризуются неаррениусовской температурной зависимостью. Кроме того, константа k_4 является эффективной, и её значения зависят не только от температуры, но, вообще говоря, и от давления.

7.1. РЕАКЦИЯ $H + O_2 \rightarrow OH + O$

Реакция (R2) является простой (элементарной). Как и в случае большинства бимолекулярных реакций, протекание реакции (R2) сопровождается преодолением активационного барьера, а зависимость константы скорости от температуры хорошо описывается формулой Аррениуса. Мы будем использовать выражение константы

$$k_2 = 1,727 \times 10^{-10} \exp\left(-\frac{7705}{T}\right), \text{ см}^3\text{молек}^{-1}\text{с}^{-1} \quad [9], \quad (47)$$

включенное в современную кинетическую модель реакции водорода с кислородом [10].

7.2. РЕАКЦИЯ $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$

Реакция (R5) относится к классу реакций рекомбинации $A + B + M \rightarrow AB + M$. Константы скорости таких реакций характеризуются аномальной температурной зависимостью: они слабо зависят от температуры, и, как правило, с ростом температуры уменьшаются.

Это обусловлено тем, что энергетический профиль реакции (R5) (и большинства других реакций рекомбинации) не имеет активационного барьера. На рис. 3 показана зависимость потенциальной энергии системы $H - O - O$ от координаты реакции. Энергия разделенных атома H и молекулы O_2 превышает энергию радикала HO_2 примерно на 230 кДж/моль. При соударении H и O_2 , образуется столкновительный комплекс HO_2^* . Он может

превратиться в стабильную частицу HO_2 (которой соответствует достаточно глубокий локальный минимум на поверхности потенциальной энергии) только в том случае, если избыточная энергия будет каким-либо образом отведена.

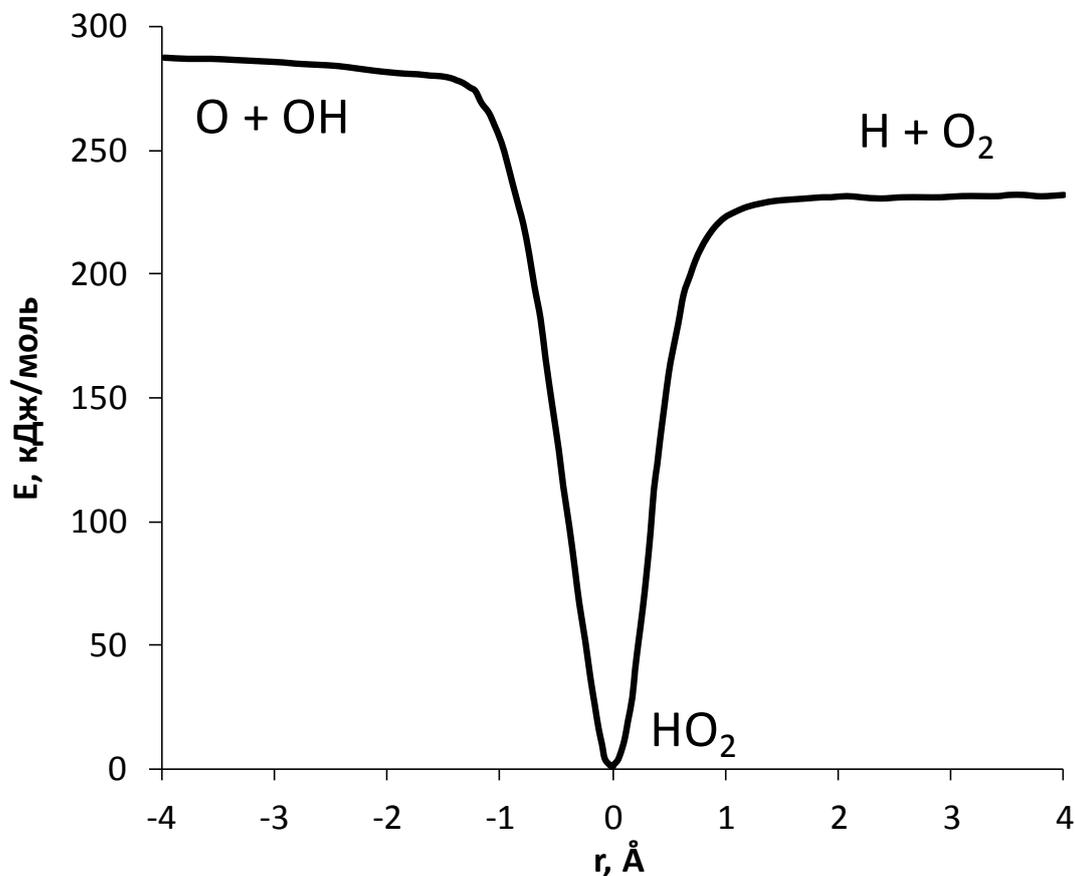


Рис. 3. Зависимость энергии реакционной системы $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$ от координаты реакции [11].

Весьма распространена дезактивация путём соударения (ударная стабилизация), когда избыточная энергия передается при столкновении третьей частице, которую обозначают M . При этом, чем меньше энергия частицы M , тем эффективнее она может забирать энергию. При повышении температуры реакционной системы энергия всех частиц, в том числе и M , возрастает, и способность M забирать избыточную энергию уменьшается. Именно поэтому скорости реакции (R5) $\text{H} + \text{O}_2 + M \rightarrow \text{HO}_2 + M$, а также и других реакций рекомбинации $A + B + M \rightarrow AB + M$ при повышении температуры уменьшаются.

Вообще говоря, константа скорости реакции (R5) зависит не только от температуры, но и от концентрации частиц M , то есть, от общего давления. Однако те значения давления, которые наблюдаются в области первого и второго пределов воспламенения смеси H_2 с O_2 , являются для реакции (R5)

низкими. При низких давлениях, зависимостью k_5 от давления можно пренебречь. Для температурной зависимости константы, будем использовать выражение

$$k_5 = f \cdot 4,798 \times 10^{-29} \cdot T^{-1,232}, \text{ см}^6 \text{ молек}^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ [12]}, \quad (48)$$

включенное в кинетическую модель [10] реакции водорода с кислородом. Величина f – это фактор эффективности частицы M , зависящий от её природы; например, $f(\text{N}_2) = 1$, $f(\text{H}_2) = 1,5$.

7.3. КИНЕТИЧЕСКИЙ ПОРЯДОК РЕАКЦИИ $\text{H} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$ ПО КОНЦЕНТРАЦИИ АТОМОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Реакция (R4) $\text{H} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$ описывает гибель атомов водорода на стенке реакционного сосуда. Это сложный процесс, протекающий через стадии диффузии, адсорбции, и поверхностной химической реакции. Представление гетерогенной гибели атомов H в форме квазихимической реакции (R4) необходимо для того, чтобы все процессы в ходе сложной реакции H_2 с O_2 можно было описать с помощью системы дифференциальных уравнений химической кинетики, а затем исследовать её обобщенным методом квазистационарных концентраций. Возможность такого представления требует обоснования.

Выясним, какой кинетический порядок имеет сложный процесс гетерогенной гибели атомов на поверхности. Рассмотрим случай, когда атомы равномерно распределены по объёму реакционного сосуда, и гибнут только на поверхности (в реальном эксперименте, это может иметь место при достаточно низком давлении). Пусть $[A]$ – концентрация атомов в газовой фазе непосредственно около поверхности, $[A]_{\text{surf}}$ – поверхностная концентрация адсорбированных атомов. При не очень малых газофазных концентрациях A , гетерогенная гибель происходит по механизму Ридила – Или (Rideal, Eley, 1938, 1941) [13, 14] :



при этом процессами десорбции атомов A и адсорбции молекул A_2 можно пренебречь. Отвод избыточной энергии, необходимый для стабилизации молекулы A_2 , осуществляется стенкой реакционного сосуда, причем эффективность этого процесса очень высока. Скорость исчезновения атомов определяется выражением

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_a[A] + k_{ch}[A][A]_{\text{surf}}. \quad (51)$$

В рассматриваемой схеме, адсорбированные атомы A_{surf} являются активными промежуточными частицами, которые, образовавшись в реакции (49) со скоростью $k_a[A]$, сразу же расходятся в реакции (50) со скоростью $k_{\text{ch}}[A][A]_{\text{surf}}$, поэтому к ним можно применить метод квазистационарных концентраций,

$$0 = k_a[A] - k_{\text{ch}}[A][A]_{\text{surf}}.$$

Отсюда получаем соотношение $[A]_{\text{surf}} = k_a/k_{\text{ch}}$, и, подставляя его в (51), имеем

$$-\frac{d[A]}{dt} = 2k_a[A]. \quad (52)$$

Выражение (52) показывает, что процесс гетерогенной гибели атомов по механизму Ридила-Или имеет первый порядок по концентрации атомов в газовой фазе. При тех концентрациях атомов Н, которые могут реализовываться в области пределов воспламенения смеси H_2 с O_2 , имеет место именно этот механизм. Представление гетерогенной гибели атомов Н в форме реакции (R4), где исходным веществом является только один атом, отражает первый порядок этого процесса.

7.4. КОЭФФИЦИЕНТ ГЕТЕРОГЕННОЙ ГИБЕЛИ

Обычно скорость гибели активных частиц на стенке выражают с помощью *коэффициента гетерогенной гибели* γ – вероятности гибели частицы при столкновении с поверхностью. Как известно, число столкновений частиц с единицей площади поверхности, при Максвелловском распределении по скоростям и отсутствии градиента концентрации, определяется формулой Герца - Кнудсена

$$Z = \frac{[A]\bar{u}}{4},$$

где

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_A}} \quad (53)$$

– средняя скорость частиц А, $[A]$ – их концентрация, m_A – масса частицы А, кг, $k = 1,38065 \times 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана. Тогда скорость реакции гибели на стенке ω_{het} будет равна числу соударений, умноженному на вероятность гибели γ :

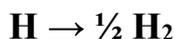
$$\omega_{\text{het}} = \frac{[A]\bar{u}}{4}\gamma. \quad (54)$$

Необходимо отметить, что ω_{het} – это скорость гетерогенной химической реакции, отнесенная к единице площади поверхности, с размерностью частица·см⁻²с⁻¹.

Значения коэффициента гетерогенной гибели γ приводятся в справочной литературе. В качестве первого приближения, можно считать,

что γ не зависит от температуры (в ограниченном интервале температур). Величина коэффициента γ может сильно варьироваться в зависимости от состояния поверхности и её предварительной подготовки, что создает некоторые сложности при использовании литературных данных.

7.5. ЭФФЕКТИВНАЯ КОНСТАНТА ГЕТЕРОГЕННОЙ ГИБЕЛИ



Гетерогенная гибель активных частиц включает стадии диффузии и химической реакции на поверхности. Оказывается (см. разд. 8), что при анализе кинетики начальной стадии цепной реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2$, с хорошей точностью можно считать, что пространственное распределение концентрации атомов H является однородным – другими словами, стадия диффузии быстрая, не является лимитирующей, и её можно не учитывать. Причина этого состоит в том, что вклад гетерогенной реакции (R4) в суммарный процесс гибели атомов H (за счет обеих реакций (R4) и (R5)) является определяющим только при низком давлении, когда скорость диффузии велика. При высоком давлении, когда скорость гетерогенной реакции определяется диффузией, основным процессом гибели атомов H является гомогенная реакция (R5), а гетерогенная реакция (R4) незначима.

При отсутствии пространственного градиента концентрации атомов H , скорость поверхностной реакции их гибели описывается формулой (54),

$$\omega_{\text{het}} = \frac{[A]\bar{u}}{4}\gamma. \quad (54)$$

Для того, чтобы скорость ω_{het} , относящуюся к единице площади поверхности реактора, пересчитать на единицу объёма, нужно умножить её на величину S/V – отношение площади поверхности реактора к его объёму, $W_4 = \omega_{\text{het}}(S/V)$. Затем из выражения $k_4 = W_4/[H]$ можно найти эффективную константу скорости реакции (R4). Для реакторов различной формы получаем следующие выражения объемной скорости W_4 и эффективной константы k_4 :

| | |
|---|---|
| <p>Цилиндрический реактор</p> $S/V = 2/R$ $W_4 = \frac{2}{R} \omega_{\text{het}} = \frac{[H]\bar{u}}{2R}\gamma$ $k_4 = \frac{\bar{u}\gamma}{2R} = \frac{\gamma}{2R} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_H}}$ | <p>Сферический реактор</p> $S/V = 3/R$ $W_4 = \frac{3}{R} \omega_{\text{het}} = \frac{3[H]\bar{u}}{4R}\gamma$ $k_4 = \frac{3\bar{u}\gamma}{4R} = \frac{3\gamma}{4R} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_H}}$ |
|---|---|

(55)

7.6. ВЫРАЖЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ КОНСТАНТЫ ГЕТЕРОГЕННОЙ ГИБЕЛИ $\text{H} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$ С УЧЕТОМ ДИФФУЗИИ

При гетерогенной гибели активных частиц, их концентрация около стенок реакционного сосуда уменьшается, и возникает диффузионный поток активных частиц от центра к стенкам. Если химическая реакция гибели на стенках происходит быстро, то лимитирующей стадией гетерогенной гибели становится диффузия. Для полного описания этого процесса, необходимо поставить и решить краевую задачу диффузионной кинетики.

При анализе пределов воспламенения обобщенным методом квазистационарных концентраций, процесс гетерогенной гибели должен быть представлен в виде квазихимической реакции (R4). Для того, чтобы получить выражение эффективной константы k_4 с учетом диффузии, рассмотрим процессы в реакторе, где активные частицы А образуются с постоянной скоростью w_0 (частица·см⁻³с⁻¹) в объеме реактора, и гибнут только на поверхности со скоростью $\omega_{\text{het}} = \frac{[A]\bar{u}}{4}\gamma$ (частица·см⁻²с⁻¹), определяемой формулой (54).

Перенос частиц А в пространстве происходит только за счет диффузии. Основное уравнение стационарной диффузионной кинетики для этого случая имеет вид

$$D_A \Delta[A] + w_0 = 0$$

где D_A – коэффициент диффузии частиц А, Δ – оператор Лапласа,

$$\Delta[A] = \frac{\partial^2[A]}{\partial x^2} + \frac{\partial^2[A]}{\partial y^2} + \frac{\partial^2[A]}{\partial z^2}.$$

Граничные условия – это отсутствие потока активных частиц в центре симметрии реакционного сосуда, а также равенство потока активных частиц на стенку скорости их гетерогенной гибели $\omega_{\text{het}} = \frac{[A]\bar{u}}{4}\gamma$.

Рассмотрим две характерных формы реакционного сосуда:

1) цилиндрический реактор бесконечной длины с осевой симметрией распределения активных частиц; 2) сферический реактор со сферической симметрией пространственного распределения активных частиц. Перейдем соответственно к цилиндрическим и сферическим координатам, сформулируем и решим краевые задачи.

Для цилиндрического реактора, дифференциальное уравнение имеет вид

$$D_A \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d[A]}{dr} \right) + w_0 = 0. \quad (56)$$

Граничные условия отражают отсутствие диффузионного потока на оси цилиндра,

$$\left. \frac{d[A]}{dr} \right|_{r=0} = 0, \quad (57)$$

и равенство потока на стенку скорости гетерогенной гибели,

$$-D_A \left. \frac{d[A]}{dr} \right|_{r=R} = \frac{[A]|_{r=R} \bar{u}}{4} \gamma. \quad (58)$$

В этом разделе, R – это радиус реакционного сосуда. Уравнение (56) можно преобразовать к виду

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d[A]}{dr} \right) = -\frac{w_0}{D_A},$$

и затем выполнить последовательное интегрирование по r . Первое интегрирование дает

$$\frac{d[A]}{dr} = -\frac{w_0}{2D_A} r + \frac{C_1}{r},$$

где C_1 – постоянная интегрирования. Из граничного условия (57) следует

$$C_1 = 0,$$

то есть

$$\frac{d[A]}{dr} = -\frac{w_0}{2D_A} r. \quad (59)$$

После второго интегрирования получаем

$$[A] = -\frac{w_0}{4D_A} r^2 + C_2. \quad (60)$$

Постоянную интегрирования определяем из граничного условия (58), подставив в него выражения (59) и (60):

$$\begin{aligned} \frac{w_0}{2} R &= \left(-\frac{w_0}{4D_A} R^2 + C_2 \right) \frac{\bar{u}}{4} \gamma, \\ C_2 &= \frac{2w_0 R}{\bar{u} \gamma} + \frac{w_0 R^2}{4D_A}. \end{aligned}$$

Таким образом, пространственное распределение концентрации A определяется выражением

$$[A] = w_0 \left(\frac{2R}{\bar{u} \gamma} + \frac{R^2}{4D_A} - \frac{r^2}{4D_A} \right). \quad (61)$$

Найдем среднюю концентрацию активных частиц $\overline{[A]}$. Для этого с помощью (61) вычислим общее число свободных радикалов в отрезке цилиндра высоты L , и разделим это число на объем:

$$\overline{[A]} = \frac{L \int_0^R [A](r) 2\pi r dr}{\pi R^2 L} = w_0 \left(\frac{2R}{\bar{u} \gamma} + \frac{R^2}{8D_A} \right). \quad (62)$$

В стационарном режиме скорости образования w_0 и гетерогенной гибели $k_4 \overline{[A]}$ активных частиц равны, $w_0 = k_4 \overline{[A]}$, то есть $k_4 = w_0 / \overline{[A]}$. Используя соотношение (62), получаем выражение эффективной константы гетерогенной гибели в цилиндрическом реакторе,

$$\frac{1}{k_4} = \frac{2R}{\bar{u} \gamma} + \frac{R^2}{8D_A}. \quad (63)$$

Аналогично, для сферического реактора, уравнение и граничные условия имеют вид

$$D_A \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d[A]}{dr} \right) + w_0 = 0, \quad (64)$$

$$\left. \frac{d[A]}{dr} \right|_{r=0} = 0, \quad (65)$$

$$-D_A \left. \frac{d[A]}{dr} \right|_{r=R} = \frac{[A]_{r=R} \bar{u}}{4} \gamma. \quad (66)$$

Уравнение (64) можно преобразовать к виду

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d[A]}{dr} \right) = -\frac{w_0}{D_A},$$

и затем выполнить последовательное интегрирование по r . Первое интегрирование дает

$$\frac{d[A]}{dr} = -\frac{w_0}{3D_A} r + \frac{C_1}{r^2},$$

где C_1 – постоянная интегрирования. Из граничного условия (65) следует

$$C_1 = 0,$$

то есть

$$\frac{d[A]}{dr} = -\frac{w_0}{3D_A} r. \quad (67)$$

После второго интегрирования получаем

$$[A] = -\frac{w_0}{6D_A} r^2 + C_2. \quad (68)$$

Постоянную интегрирования определяем из граничного условия (66), подставив в него выражения (67) и (68):

$$\frac{w_0}{3} R = \left(-\frac{w_0}{6D_A} R^2 + C_2 \right) \frac{\bar{u}}{4} \gamma,$$

$$C_2 = \frac{4}{3} \frac{w_0 R}{\bar{u} \gamma} + \frac{w_0 R^2}{6D_A}.$$

Выражение концентрации A имеет вид

$$[A] = w_0 \left(\frac{4}{3} \frac{R}{\bar{u} \gamma} + \frac{R^2}{6D_A} - \frac{r^2}{6D_A} \right). \quad (69)$$

Найдем среднюю концентрацию активных частиц $\overline{[A]}$: вычислим из (69) общее число активных частиц внутри сферы, и разделим на объём:

$$\overline{[A]} = \frac{\int_0^R [A](r) 4\pi r^2 dr}{\frac{4}{3}\pi R^3} = w_0 \left(\frac{4}{3} \frac{R}{\bar{u} \gamma} + \frac{R^2}{15D_A} \right). \quad (70)$$

В стационарном режиме скорости образования w_0 и гибели $k_4 \overline{[A]}$ активных частиц равны, $w_0 = k_4 \overline{[A]}$, откуда $k_4 = w_0 / \overline{[A]}$. Из соотношения (70) вытекает выражение эффективной константы гетерогенной гибели в сферическом реакторе,

$$\frac{1}{k_4} = \frac{4}{3} \frac{R}{\bar{u} \gamma} + \frac{R^2}{15D_A}. \quad (71)$$

Таким образом, константа скорости реакции (R4) гетерогенной гибели активных частиц определяется выражениями (63) и (71) для цилиндрического и сферического реакторов соответственно.

В формулу эффективной константы гетерогенной гибели входит коэффициент диффузии активных частиц (атомов Н). Для его оценки, будем использовать выражение коэффициента взаимной диффузии газов А и В при малой концентрации А, которое выводится в простой молекулярно-кинетической теории (модель Стефана – Максвелла жестких абсолютно упругих шаров),

$$D_A = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{(kT)^{3/2} \mu_{AB}^{1/2}}{p \sigma_{AB} m_A}, \quad (72)$$

где D_A – коэффициент диффузии частицы А, м²/с, k – постоянная Больцмана, T – температура, К, p – давление, Па, σ_{AB} – сечение соударения, м², μ_{AB} – приведенная масса молекул А и В, кг, m_A – масса молекулы А, кг.

Хотя мы принимаем, что коэффициент γ не зависит от температуры, константа гетерогенной гибели k_4 от температуры зависит, так как температура входит в выражения средней скорости активных частиц \bar{u} (53) и коэффициента диффузии D_A (72). Вообще говоря, константа гетерогенной гибели k_4 зависит и от давления, по причине зависимости от него коэффициента диффузии D_A .

8. АНАЛИЗ И РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ПРЕДЕЛОВ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Выпишем уравнение пределов воспламенения

$$-\alpha A^2 k_5 P^2 + 2\alpha A k_2 P - k_4 = 0, \quad (46)$$

и выражения входящих в него величин

$$k_2 = 1,727 \times 10^{-10} \exp\left(-\frac{7705}{T}\right), \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ с}^{-1}, \quad (47)$$

$$k_4 = \frac{\gamma}{2R} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_H}} \text{ (цилиндрический реактор)}, \text{ с}^{-1}, \quad (55)$$

$$k_4 = \frac{3\gamma}{4R} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_H}} \text{ (сферический реактор)}, \text{ с}^{-1}, \quad (55)$$

$$k_5 = f \cdot 4,798 \times 10^{-29} \cdot T^{-1,232}, \text{ см}^6 \text{ молек}^{-2} \text{ с}^{-1}. \quad (48)$$

Выражения (7.9) константы k_4 соответствуют условию пренебрежению диффузией. Давления в уравнении (6.5) выражены в мм рт.ст., и множитель

$$A = \frac{101325 \cdot N_A}{10^6 \cdot 760 \cdot RT} \quad (45)$$

обеспечивает пересчет от концентраций в см⁻³ к давлениям в мм рт.ст.

Коэффициент α – это мольная доля O₂ в исходной смеси.

При заданной температуре T , уравнение (6.5) является квадратным уравнением относительно давления P . Характерный вид зависимостей правой части уравнения (46), параметра $\varphi = -\alpha A^2 k_5 P^2 + 2\alpha A k_2 P - k_4$, от давления показан на рис. 4-6. При низких T (рис. 4), уравнение не имеет действительных корней, а значение параметра $\varphi < 0$. Это значит, что при всех давлениях взрывной режим невозможен, реакция $H_2 + O_2$ идет только в медленном стационарном режиме. При повышении T , величина φ возрастает, и наконец, при определенной температуре, касается оси абсцисс, то есть появляется один действительный корень (рис. 5), который является положительным. Он соответствует *мысу полуострова воспламенения*.

При более высокой температуре (рис. 6), величина φ становится еще больше, и график зависимости $\varphi(P)$ пересекает ось абсцисс. Уравнение (6.5) имеет два действительных положительных корня, меньший из которых является значением 1-го (нижнего) предела воспламенения, больший – значением 2-го предела (верхнего). Область между корнями, в которой $\varphi > 0$, отвечает взрывному режиму реакции $H_2 + O_2$.

Решением уравнения (6.5) является зависимость $P(T)$ – линия пределов воспламенения, разграничивающая области взрыва и медленной реакции. Оказывается, что при надлежащем выборе констант k_2 , k_4 , и k_5 , уравнение (6.5) позволяет с хорошей точностью воспроизвести экспериментальные данные. Это подтверждает правильность кинетической схемы цепной реакции $H_2 + O_2$ и способа её исследования с помощью метода квазистационарных концентраций.

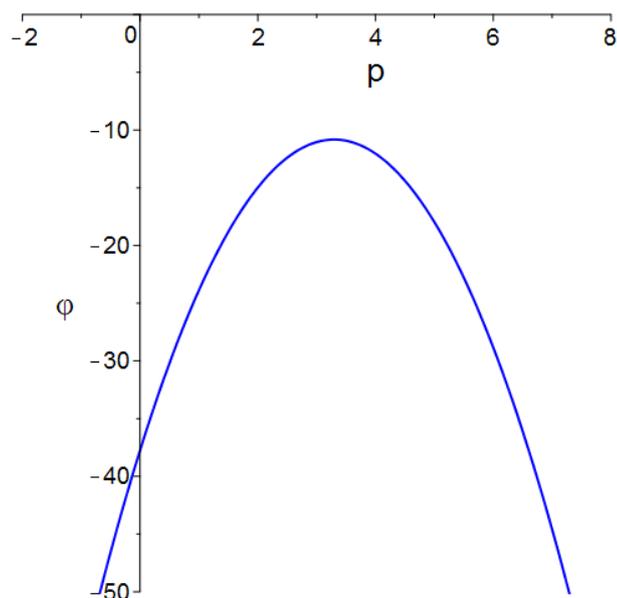


Рис. 4. График зависимости параметра φ от давления при низкой температуре.

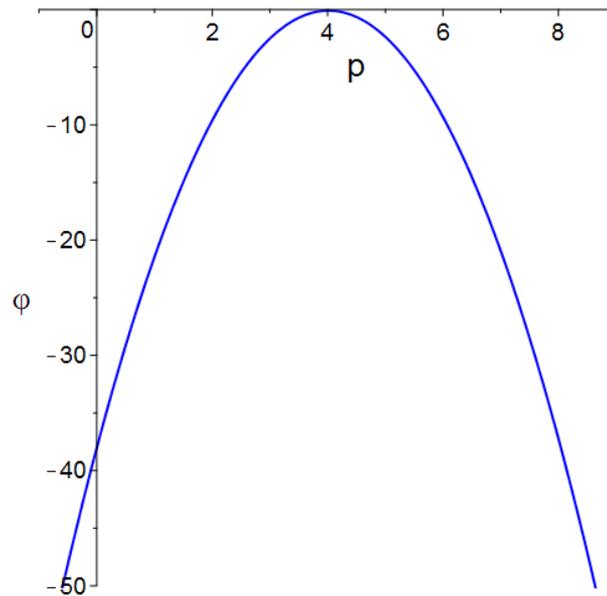


Рис. 5. График зависимости параметра ϕ от давления при температуре, соответствующей мысу полуострова воспламенения.

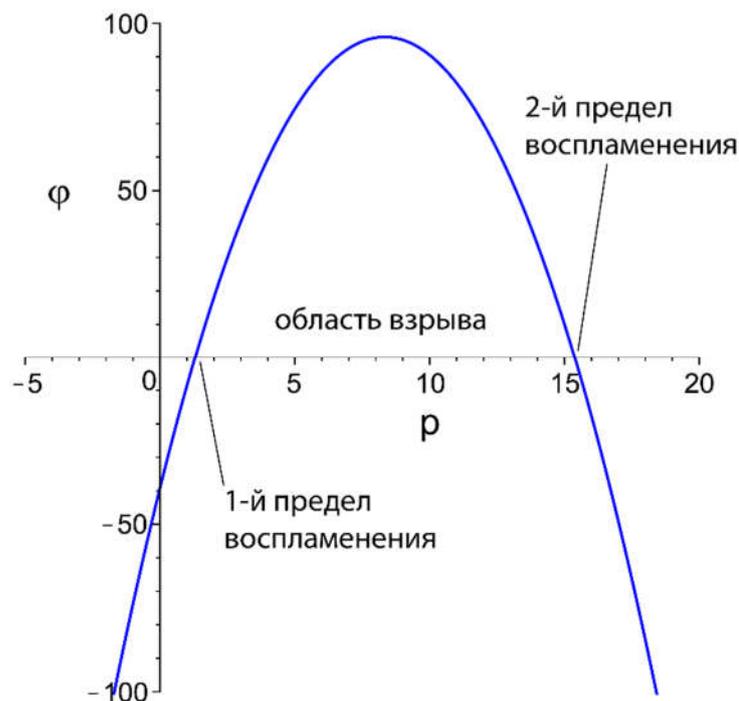


Рис. 6. График зависимости параметра ϕ от давления при температуре, соответствующей существованию двух пределов воспламенения.

На рис. 7, показаны пределы воспламенения, рассчитанные по уравнению (46), и полученные в эксперименте. В качестве экспериментальных пределов использованы данные, приведенные в

монографии [15] (стр. 8, рис. 1)⁸. Условия эксперимента: смесь $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ($\alpha = 1/3$), сферический кварцевый реактор диаметром 7,4 см, внутренняя поверхность которого покрыта тонким слоем KCl . Расчетные параметры соответствовали этим экспериментальным условиям.

При расчетах по уравнению (46), значения двух параметров, коэффициента гетерогенной гибели γ , входящего в выражение k_4 (55), и фактора f эффективности частицы M – сомножителя в выражении k_5 (48), для конкретного реактора точно не известны, и поэтому их можно варьировать в определенных пределах. Наилучшее совпадение расчета и эксперимента достигается, если $\gamma = 5 \times 10^{-4}$, $f = 2,2$.

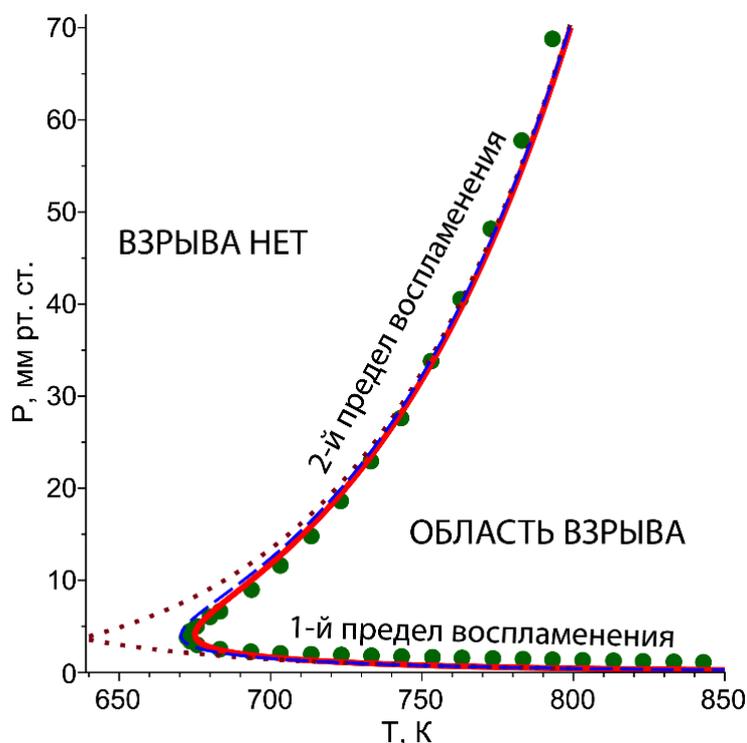


Рис. 7. Пределы воспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$. Точки – экспериментальные данные; сплошная линия – расчет по уравнению (46) без учета диффузии атомов H ; пунктирная линия – расчет по уравнению (46) с учетом диффузии атомов H ; точечная линия – расчет по упрощенным соотношениям (73) и (74).

Рис. 7 показывает, что пределы воспламенения, рассчитанные с учетом влияния диффузии (для константы гетерогенной рекомбинации k_4

⁸ На рис. 1 монографии [15] показан еще 3-й предел воспламенения смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$. Он наблюдается при высоких давлениях и обусловлен, в значительной степени, явлением теплового взрыва. Уравнение (6.5) не может быть использовано для исследования 3-го предела воспламенения, поскольку описывает взрывные явления, обусловленные разветвленными цепными реакциями.

использованы выражения (63) и (71)), и в пренебрежении диффузией (k_4 определяется выражениями (55)), практически совпадают. Это происходит потому, что при высоких давлениях, когда диффузия является лимитирующей стадией процесса гетерогенной гибели (R4), гибель активных частиц происходит в основном в гомогенной реакции (R5), тогда как вклад (R4) в суммарную гибель пренебрежимо мал. Следует отметить, что, с учетом диффузии, уравнение пределов воспламенения (46) уже не является квадратным, но может быть преобразовано к кубическому. Однако качественные выводы о существовании действительных положительных корней при этом не изменяются⁹.

Обсудим следствия из зависимости слагаемых уравнения пределов воспламенения (46) от давления. При относительно низких давлениях, первым слагаемым, содержащим P^2 , можно пренебречь по сравнению с остальными. Другими словами, скорость реакции гомогенной гибели (R5) незначительна, поскольку пропорциональна произведению концентраций O_2 и M , которые при низком давлении малы. При этом скорость диффузии активных частиц велика, поэтому они беспрепятственно достигают стенки реакционного сосуда. Гибель активных частиц происходит в поверхностной реакции (R4), скорость которой от давления практически не зависит.

С другой стороны, скорость реакции разветвления (R2) прямо пропорциональна концентрации O_2 , а значит, давлению. Появление 1-го предела воспламенения обусловлено конкуренцией процессов разветвления (R2) и гибели (R4). При очень низких давлениях преобладает реакция (R4) – реализуется медленный квазистационарный режим. Когда с ростом давления скорость (R2) превысит скорость (R4), произойдет переход к режиму взрыва.

В случае высоких давлений ситуация иная. Основным каналом гибели активных частиц является гомогенная реакция (R5), скорость которой пропорциональна квадрату давления. Вклад реакции гетерогенной гибели (R4) пренебрежимо мал, вследствие малой скорости диффузии. Существование 2-го предела воспламенения связано с конкуренцией реакций разветвления (R2) и гомогенной гибели (R5). Допустим, при «умеренных» давлениях имеет место взрывной режим, то есть скорость (R2) больше (R5), $W_2 > W_5$. Так как $W_2 \sim P$, а $W_5 \sim P^2$, то с повышением давления соотношение

⁹ В области положительных давлений, при низких температурах $\phi < 0$ – действительных корней нет. При повышении температуры достигается значение $\phi = 0$, то есть появляется единственный действительный (и положительный) корень, отвечающий мысу полуострова воспламенения. При еще больших температурах существует диапазон, где $\phi > 0$ – область взрыва, а уравнение (46) имеет два действительных корня – 1-й и 2-й пределы воспламенения.

скоростей неизбежно поменяется, и мы получим $W_2 < W_5$ – произойдет переход к медленному стационарному режиму.

При низких и высоких давлениях, уравнение (46) преобразуется к выражениям

$$P_{\text{низк.}} = \frac{k_4}{2\alpha Ak_2}, \quad (73)$$

$$P_{\text{высок.}} = \frac{2k_2}{Ak_5}, \quad (74)$$

которые описывают зависимость $P(T)$ на 1-м и 2-м пределах воспламенения соответственно. Результаты расчета по этим упрощенным выражениями показаны на рис. 7 в сравнении с экспериментальными точками и данными точного расчета по уравнению (46). При достаточно низких или высоких давлениях, когда действительно преобладающим процессом гибели активных частиц является только одна реакция (R4) или (R5), расчеты по выражениям (73-74) дают практически точные результаты. Однако при промежуточных давлениях, когда вклады реакций (R4) и (R5) сопоставимы, наблюдаются существенные отклонения от действительного положения линии пределов воспламенения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bodenstein M. *Eine theorie der photochemischen reaktionsgeschwindigkeiten*. Z. phys. Chem. **1913**, 85: 329.
2. Chapman D.L., Underhill L.K. *LV. The interaction of chlorine and hydrogen. The influence of mass*. J. Chem. Soc. Trans. **1913**, 103: 496-508.
3. Тихонов А.Н. *Системы дифференциальных уравнений, содержащие малые параметры при производных*. Матем. сб. **1952**, 31(73)(3): 575–586.
4. Романовский Ю.М., Степанова Н.В., Чернавский Д.С., *Математическое моделирование в биофизике*. М.: Наука, 1975.
5. Семенов Н.Н. *Кинетика сложных гомогенных реакций*. Ж. физ. химии **1943**, 17(4): 187-214.
6. Elbe G.V., Lewis B. *The Reaction between Hydrogen and Oxygen above the Upper Explosion Limit*. J. Am. Chem. Soc. **1937**, 59(4): 656-662.
7. Elbe G.V., Lewis B. *The Steady-State Rate of a Chain Reaction for the Case of Chain Destruction at Walls of Varying Efficiencies*. J. Am. Chem. Soc. **1937**, 59(6): 970-975.
8. Michael J.V., Sutherland J.W., Harding L.B., Wagner A.F. *Initiation in H₂/O₂: Rate constants for H₂+O₂→H+HO₂ at high temperature*. Proc. Combust. Inst. **2000**, 28(2): 1471-1478.
9. Hong Z., Davidson D.F., Barbour E.A., Hanson R.K. *A new shock tube study of the H + O₂ → OH + O reaction rate using tunable diode laser absorption of H₂O near 2.5 μm*. Proc. Combust. Inst. **2011**, 33(1): 309-316.
10. Konnov A.A. *On the role of excited species in hydrogen combustion*. Combust. Flame **2015**, 162(10): 3755-3772.
11. Pastrana M.R., Quintales L.a.M., Brandao J., Varandas A.J.C. *Recalibration of a single-valued double many-body expansion potential energy surface for ground-state hydroperoxy and dynamics calculations for the oxygen atom + hydroxyl = oxygen + hydrogen atom reaction*. J. Phys. Chem. **1990**, 94(21): 8073-8080.
12. Michael J.V., Su M.C., Sutherland J.W., Carroll J.J., Wagner A.F. *Rate Constants For H + O₂ + M → HO₂ + M in Seven Bath Gases*. J. Phys. Chem. A **2002**, 106(21): 5297-5313.
13. Rideal E.K. *A note on a simple molecular mechanism for heterogeneous catalytic reactions*. Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. **1939**, 35(1): 130-132.
14. Eley D.D., Rideal E.K. *The Catalysis of the Parahydrogen Conversion by Tungsten*. Proc. Roy. Soc. London A **1941**, 178(975): 429-451.
15. Lewis B., Von Elbe G., *Combustion, Flames and Explosions of Gases. 3 Ed.* . Orlando, Fl.: Academic press, 1987.