

УДК 536.46

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Г. АБРАМОВ, Д. А. ВАГАНОВ, Н. Г. САМОЙЛЕНКО

О КРИТИЧЕСКОМ УСЛОВИИ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА В СИСТЕМАХ С ПАРАЛЛЕЛЬНЫМИ РЕАКЦИЯМИ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 23 V 1975)

В теории теплового взрыва обычно рассматриваются реагирующие системы, в которых протекает только одна экзотермическая реакция (¹⁻³). При одновременном протекании нескольких реакций полученные в рамках этой теории результаты применимы лишь в предельных случаях; в общем же случае наличие нескольких реакций приводит к усложнению закономерностей теплового взрыва.

В настоящей работе рассматривается критическое условие теплового взрыва при одновременном протекании нескольких параллельных несамоускоряющихся реакций. Предполагается, что все реакции экзотермические, тепловые эффекты и энергии активации их достаточно велики, градиенты концентраций и температуры в реакционном объеме отсутствуют*.

При указанных предположениях в реагирующей системе, как и в случае одной реакции, в невзрывном режиме быстро устанавливается тепловое равновесие, т. е. скорость отвода тепла в окружающую среду становится практически равной скорости реакционного тепловыделения. Время установления теплового равновесия существенно меньше характерных времен химических реакций, и изменением концентрации реагентов за это время можно пренебречь (модель реакции нулевого порядка). Критическое условие теплового взрыва в этом случае можно определить как условие касания на диаграмме Н. Н. Семенова прямой теплоотвода и кривой суммарного тепловыделения всех реакций при исходных значениях концентраций (рис. 1).

Введем в рассмотрение эффективную энергию активации E , представляя суммарную скорость тепловыделения Φ в форме закона Аррениуса

$$\Phi(T) = \sum Q_i k_i^0 e^{-E_i/RT} = Q_0 e^{-E/RT}, \quad (1)$$

где эффективная энергия активации E определяется соотношением

$$E = RT^2 \frac{d}{dT} \ln \Phi(T), \quad (2)$$

T — температура вещества, R — универсальная газовая постоянная, Q_i , k_i^0 и E_i — соответственно тепловой эффект, предэкспонент и энергия активации i -той реакции.

Графически это эквивалентно замене кривой суммарного тепловыделения в каждой ее точке аррениусовской экспонентой (пунктирная кривая на рис. 1), совпадающей с ней по величине и наклону. Эффективная энер-

* Влияние на критическое условие дополнительной слабоэкзотермической реакции исследовалось в работе (⁴).

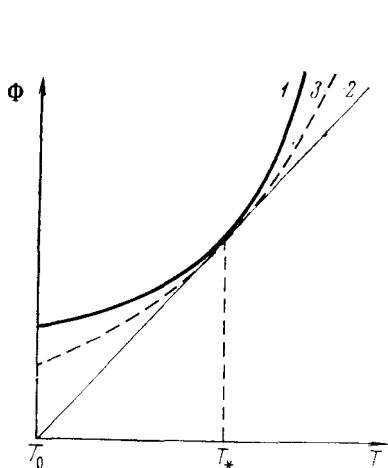


Рис. 1

Рис. 1. Диаграмма Н. Н. Семенова. 1 — кривая суммарного тепловыделения, 2 — прямая теплоотвода, 3 — кривая $(Qk_0) \cdot e^{-E_*/RT}$

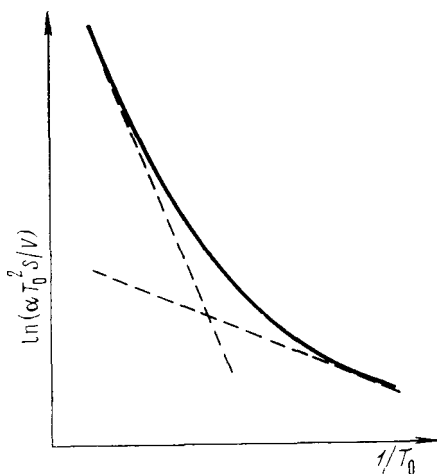


Рис. 2

Рис. 2. Критическое условие теплового взрыва

гия активации E и комплекс Qk_0 , объединяющий тепловые эффекты и кинетические параметры всех реакций, являются функцией температуры.

В точке касания прямой теплоотвода с кривой суммарного тепловыделения одновременно выполняются следующие уравнения:

$$\Phi(T_*) = \alpha \frac{S}{V} \cdot (T_* - T_0), \quad (3)$$

$$\Phi'(T_*) = \alpha \frac{S}{V} \quad (4)$$

где T_* — температура, соответствующая точке касания, T_0 — температура окружающей среды, S и V — теплоотдающая поверхность и реакционный объем, α — коэффициент теплообмена с окружающей средой.

Из этих уравнений следует, что наибольший предвзрывной разогрев, которого может достигнуть система, удовлетворяет соотношению

$$\frac{E_*}{RT_0^2} \cdot (T_* - T_0) = 1. \quad (5)$$

Здесь E_* — значение эффективной энергии активации при температуре T_* .

Согласно сделанным предположениям, энергии активации всех реакций, а значит и эффективная энергия активации E_* , достаточно велики, так что $RT_0/E_* \ll 1$, и для максимального предвзрывного разогрева из (5) следует

$$T_* - T_0 \simeq \frac{RT_0^2}{E_*}. \quad (6)$$

Используя (6), для критического условия теплового взрыва получаем

$$\frac{E_*}{RT_0^2} \cdot \frac{(Qk_0)_*}{\alpha S/V} \cdot e^{-E_*/RT_0} = \frac{1}{e}.$$

Таким образом, при одновременном протекании нескольких параллельных реакций критическое условие теплового взрыва может быть представлено в таком же виде, как и в классической стационарной теории Н. Н. Семенова (1), а нахождение критических значений параметров формально сводится к определению эффективных величин E_* и $(Qk_0)_*$.

По определению (2), величина E_* связана с параметрами реакций соотношением

$$E_* = \frac{\sum E_i Q_i k_i^0 e^{-E_i/RT_*}}{\sum Q_i k_i^0 e^{-E_i/RT_*}},$$

откуда при $RT_0/E_* \ll 1$ с учетом (6) для нахождения E_* как функции температуры окружающей среды T_0 получаем следующее трансцендентное уравнение:

$$E_* = \frac{\sum E_i Q_i k_i^0 e^{-E_i/RT_0} e^{E_i/E_*}}{\sum Q_i k_i^0 e^{-E_i/RT_0} e^{E_i/E_*}}.$$

В этом же приближении для комплекса $(Qk_0)_*$ из (1) имеем

$$(Qk_0)_* e^{-E_*/RT_0} = \sum Q_i k_i^0 e^{-E_i/RT_0} e^{(E_i - E_*)/E_*}.$$

При обработке экспериментальных данных по тепловому взрыву критическое условие обычно представляют графически в координатах $\ln(\alpha T_0^2 S/V)$; $1/T_0$. При протекании одной реакции критическое условие в этих координатах представляет собой прямую, наклон которой определяется энергией активации. При одновременном протекании нескольких параллельных реакций критическое условие выражается кривой (рис. 2), наклон которой в каждой точке определяется соответствующим значением эффективной энергии активации E_* .

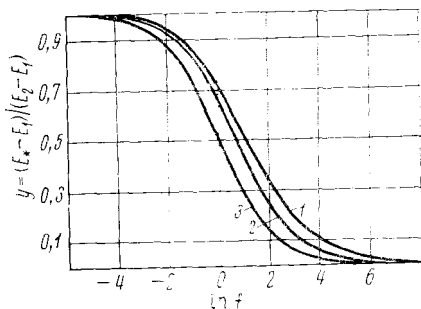


Рис. 3. Изменение эффективной энергии активации с температурой

Действительно, из (3) имеем

$$\frac{d \ln(\alpha T_0^2 S/V)}{d(1/T_0)} = \left[\frac{1}{T_* - T_0} - \frac{d \ln \Phi(T_*)}{dT_*} \right] T_0^2 \frac{dT_*}{dT_0} - \frac{T_0^2}{T_* - T_0} - 2T_0.$$

Согласно (2) и (5), выражение, стоящее в квадратных скобках, равно нулю. Используя выражение (5) и учитывая, что $T_0^2/(T_* - T_0) = T_*^2/(T_* - T_0) - (T_* + T_0)$, получаем

$$\frac{d \ln(\alpha T_0^2 S/V)}{d(1/T_0)} = -\frac{E_*}{R} + (T_* - T_0).$$

Второе слагаемое в этом выражении мало по сравнению с первым, и им можно пренебречь.

В предельных случаях очень высоких и очень низких температур одна из реакций, обладающая соответственно наибольшей или наименьшей энергией активации, начинает играть преобладающую роль, и эффективная энергия активации становится равной этим предельным значениям. Изменение эффективной энергии активации с температурой показано на рис. 3,

где изображена зависимость $y = \frac{E_* - E_1}{E_2 - E_1}$ от $\ln f = \frac{E_2 - E_1}{R} \cdot \frac{1}{T_0} + \ln \left(\frac{Q_1 k_1^0}{Q_2 k_2^0} \right)$

для случая двух параллельных реакций.

Оценим ширину переходной области, определив ее как температурный интервал, в котором происходит изменение величины y от 0,1 до 0,9. Используя данные рис. 3 и приняв $E_1=20$ ккал/моль и $E_2=40$ ккал/моль, получим, что ширина переходной области равна 70° , если за начало перехода принять 350°K , и 50° , если за начало перехода принять 300°K , а при $E_1=20$ ккал/моль и $E_2=60$ ккал/моль получаем соответственно 35 и 26° .

Эти оценки показывают, что при разумных значениях параметров переход осуществляется в сравнительно узком интервале температур и показанное на рис. 3 искривление критического условия теплового взрыва вполне может быть обнаружено экспериментально.

Отделение института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
19 V 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Л., Госхимиздат, 1934. ² Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, М., «Наука», 1967.
³ А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий, Усп. хим., т. 35, 4, 656 (1966). ⁴ P. C. Bowes, Combustion and Flame, v. 13, 5, 521 (1969).