

Лекция №8

Адиабатический тепловой взрыв.

1. Экзотермическая реакция, как автокаталитическая реакция. Преобразование Франка — Каменецкого.
2. Совместное влияние выгорания компонентов и температуры на скорость реакции.
3. Период индукции адиабатического взрыва.

1. Самоускорение химической реакции во времени может быть связано с ускоренным производством активных частиц в результате разветвления цепной реакции. При условии, когда рост концентрации активных центров обеспечен, несмотря на их гибель в результате обрыва цепи, происходит цепной взрыв.

Самоускорение химической реакции во времени может произойти и в результате повышения температуры реагирующей смеси, когда теплоприход в результате химической реакции превышает теплоотвод из системы. Если исключить теплоотвод из системы, то в адиабатических условиях самоускорение экзотермической реакции скорость, которой подчиняется закону Аррениуса неизбежно. Это самоускорение может привести к взрыву, который в данном случае называется тепловым (причина - ускорения реакции) и адиабатическим (условие адиабатичности).

При изучении реакций горения приходится иметь дело с Аррениусовской зависимостью константы скорости реакции от температуры $k = A e^{\frac{-E}{RT}}$, а ведь температура во время экзотермической реакции изменяется, и, следовательно, приходится учитывать этот факт. Однако, экспонента в форме Больцмановского фактора $e^{\frac{-E}{RT}}$ не удобна для проведения математических операций с ней. Д.А. Франк — Каменецкий предложил заменить функцию $k(T) = A e^{\frac{-E}{RT}}$ на $k'(T) = A' e^{\frac{T-T_1}{\theta}}$, которая весьма близка к ней при соответствующем значении констант A' и θ в некотором интервале температур вблизи какой-либо заданной температуры T_1 .

Разложим показатель экспоненты в законе Аррениуса вблизи некоторой температуры T_1 , и ограничимся первым линейным членом разложения:

$$\frac{-E}{RT} = \frac{-E}{R(T-T_1+T_1)} = \frac{-E}{RT_1(1+\frac{T-T_1}{T_1})} = \frac{-E}{RT_1} \left(1 - \frac{T-T_1}{T_1}\right) = \frac{-E}{RT_1} + \frac{E(T-T_1)}{RT_1^2};$$

Таким образом, можно записать в окрестности температуры T_1

$$k(T) = A e^{\frac{-E}{RT}} \cong A e^{\frac{-E}{RT_1}} e^{\frac{E(T-T_1)}{RT_1^2}} \quad (1)$$

что дает $A' = A e^{\frac{-E}{RT_1}}$; $\theta = \frac{RT_1^2}{E}$ (2)

При температуре $T = T_1$ функции $k(T)$ и $k'(T)$ и их производные совпадают.

Чтобы наглядно показать, какие преимущества дает преобразование Франка — Каменецкого, рассмотрим задачу об адиабатическом тепловом взрыве.

2. Самоускорение химической реакции во времени может быть связано с разветвлением цепи, а также с накоплением тепла в системе. Для второго варианта необходимо выполнение двух условий: во-первых, смесь должна содержать определенный запас энергии, выделяющейся в ходе реакции в виде тепла, и, во-вторых, скорость реакции должна увеличиваться с ростом температуры. Второму условию подчиняется большинство реакций между устойчивыми молекулами. Такие, реакции при низкой температуре практически не идут, а при высокой идут быстро. Если выполнено условие экзотермичности реакции, то само тепло реакции является причиной ускорения реакции и следующего затем взрыва.

Рассмотрим протекание химической реакции, для которой выполнены оба указанных выше условия ($\frac{dT}{d\xi} > 0$ и $\frac{dW}{dT} > 0$).

ξ - координата реакции, для систем с постоянным объемом и при адиабатических условиях.

Конечная температура продуктов сгорания ($V = \text{const}$)

$$T_V - T_0 = \frac{Q_v C_0}{C_v \rho_0}; \quad (3)$$

Q_v — тепловой эффект реакции $[\frac{\text{кал}}{\text{моль}}]$; C_0 — начальная концентрация вещества, по которому определяется тепловой эффект $[\frac{\text{моль}}{\text{м}^3}]$; C_v — среднемассовая изохорная удельная теплоемкость продуктов сгорания $[\frac{\text{кал}}{\text{кг} \cdot \text{град}}]$; ρ_0 - плотность в объеме ($V = \text{const}$) $[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}]$;

Выражение (3) получено из условия, что тепло, выделившееся при горении в объеме V : $Q_v \cdot C_0 \cdot V$ полностью идет на разогрев продуктов сгорания от температуры T_0 до T_V : $C_v \cdot \rho_0 \cdot V \cdot \Delta T_V$.

Выражение (3) оценивает конечную (максимальную) температуру в системе после завершения реакции, когда израсходуется все вещество, по которому определяется тепловой эффект.

Если израсходовано не все вещество, а только $(C_0 - C) \cdot V$, где C — текущая концентрация расходуемого вещества, то выделившееся тепло к этому моменту: $Q_v \cdot (C_0 - C) \cdot V$. Это тепло идет на разогрев системы до промежуточной (текущей) температуры T . В результате для текущей температуры имеем:

$$T - T_0 = \frac{Q_v}{C_v} \cdot \frac{C_0 - C}{\rho_0} \quad (4)$$

Используя максимальную температуру T_v (3), представим (4) в виде:

$$C = C_0 \cdot \frac{T_v - T}{T_v - T_0} \quad (5)$$

Напомним, что температура “ T ” и концентрация “ C ” одинаковы во всех точках объема, то есть реакция протекает одновременно синхронно во всем объеме V .

Рассмотрим для простоты случай, когда скорость реакции зависит от концентрации лишь одного реагирующего компонента. Используя соотношение (5), можно из кинетического уравнения

$$\frac{dC}{dt} = -W(C;t) = k_0 \cdot C^n \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \quad (6)$$

(n — порядок реакции) получить уравнение как для одной переменной “ T ”:

$$\frac{dT}{dt} = k_0 \cdot C_0^{n-1} \cdot (T_v - T_0)^{1-n} \cdot (T_v - T)^n \cdot e^{\frac{-E}{RT}} = W_1(T) \quad (7)$$

так и для переменной “ C ”:

$$\frac{dC}{dt} = -k_0 \cdot C^n \cdot \exp \left[\frac{-E/RT_0}{1 + \frac{Q_v C_0 (1 - C/C_0)}{C_v \rho_0 T_0}} \right] = -W_2(C) \quad (8)$$

Уравнения (7) и (8) определяют изменение температуры, концентрации и скорости реакции во времени. Вид функции $\frac{W_2(C)}{W_{2max}}$ изображен на рисунке 1 при различных значениях параметра $\frac{E}{RT_0}$. В начале процесса, когда $C = C_0$, отношение $\frac{W_2(C_0)}{W_{2max}} = 10^{-18}, 10^{-27}, 10^{-37}$ для значения параметра $\frac{E}{RT_0} = 50, 75, 100$ соответственно. По мере

выгорания реагирующего вещества, то есть по мере уменьшения $\frac{C}{C_0}$, скорость реакции непрерывно и чрезвычайно сильно возрастает, и только, когда вещества остается совсем мало, скорость реакции проходит через максимум и начинает падать. Это связано с тем, что по мере израсходования реагента, повышается температура в системе, и увеличение скорости реакции Аррениусовского типа с большой энергией активации за счет повышения температуры намного перекрывает (почти до момента полного израсходования реагента) ее уменьшение за счет выгорания реагирующего вещества. Эта особенность скорости экзотермических реакций, когда тепло выделяемое в ходе реакции является ее ускорителем и придает ей взрывной характер, является ее сутью, которая проявляется тем ярче, чем больше активационный барьер химической реакции.

Для химических реакций горения эффективная энергия активации имеет порядок нескольких десятков килокалорий, так что параметр, характеризующий температурную чувствительность химической реакции, во всем диапазоне температур (300 ÷ 400 К) много больше единицы: $\frac{E}{RT} \gg 1$.

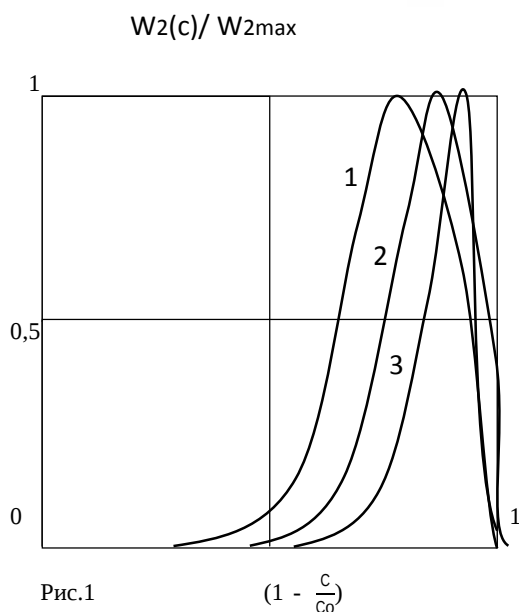


Рис.1

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующего вещества при температуре, связанной с концентрацией адиабатическим соотношением.

Кривые 1, 2, 3, отвечают значениям параметров: $\frac{E}{RT_0} = 50; 75;$

100; $\frac{QCo}{Cv\rho_0T_0} = 7; (T_v = 8T_0); n=1$

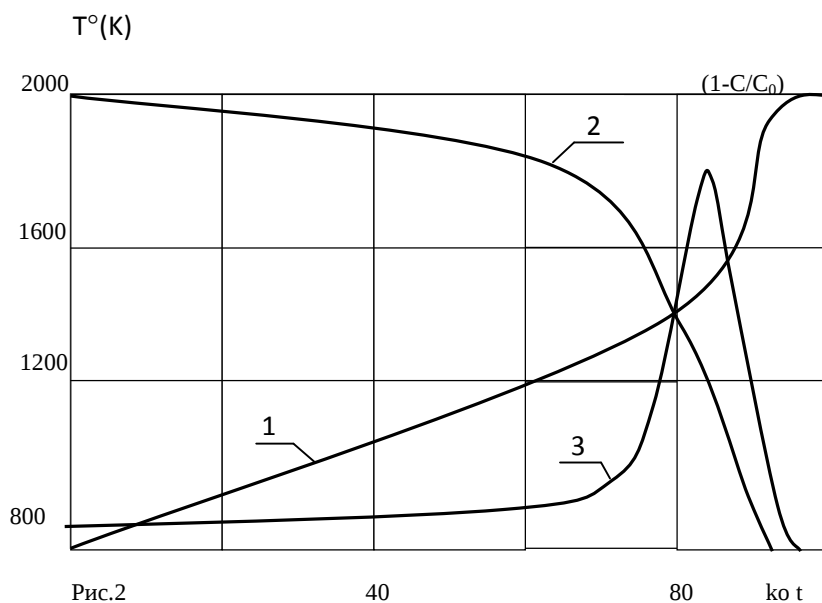


Рис.2

Адиабатический тепловой взрыв. Кривая 1 – температура, кривая 2 –

концентрация, кривая 3 – скорость реакции. $\frac{E}{RT_0} = 12,5; T_v = 2,5T_0$

$T_0 = 800^\circ; n = 1$

Для выбранных выше значений E параметр $\frac{RT_v}{E}$ составляет 0,16, 0,11 и 0,08 для кривых 1, 2, 3, соответственно. Скорость реакции имеет максимум при $C^*/C_0 = 0.14$ (кривая 1), $C^*/C_0 = 0.1$ (кривая 2), $C^*/C_0 = 0.08$ (кривая 3), что согласно (5) дает следующие значения температур $T^*/T_v = 0.88, 0.91, 0.93$ для 1, 2, 3 соответственно. Итак, максимуму скорости отвечают температуры, близкие к T_v , и малые концентрации

реагента, причем с увеличением энергии активации максимум скорости смещается в область более высоких температур и низких концентраций. Пользуясь малостью величины RT_v/E , легко получить простые выражения для C^* и T^* . Вычисляя значения аргументов в точках максимума функций $W_1(T)$ и $W_2(C)$ получим:

$$\frac{T^*}{T_v} = 1 - n \left(\frac{RT_v}{E} \right) \quad (9)$$

$$\frac{C^*}{C_0} = \frac{nRT_v^2}{E(T_v - T_0)} \quad (10)$$

Для рассмотренного выше примера эти формулы дают $\frac{T^*}{T_v} = 0,84; 0,89; 0,92$ и $\frac{C^*}{C_0} = 0,18; 0,12; 0,09$, что хорошо согласуется с данными рис.1. Увеличение энергии активации повышает точность последующих приближенных формул.

3. Для более полного решения задачи об адиабатическом взрыве воспользуемся разложением экспоненты по Д.А. Франк-Каменецкому.

Для начальной стадии реакции, когда можно пренебречь выгоранием ($C \approx C_0$), и используя (1) получим вместо (7) уравнение:

$$\frac{dT}{dt} = W(o) \exp \frac{T - T_0}{\theta} \quad (11)$$

$$W(o) = k_0 * C_0^{n-1} (T_v - T_0) * e^{\frac{-E}{RT_0}} = \left(\frac{dT}{dt} \right)_{t=0}$$

где $W(o)$ – скорость реакции в момент времени $t = 0$. Интегрирование (11) с учетом начального условия $T(o) = T_0$ дает

$$t = \frac{\theta}{W_0} \left[1 - \exp \left(- \frac{T - T_0}{\theta} \right) \right] \quad (12)$$

откуда
$$T = T_0 + \theta \ln \frac{\theta}{\theta - W(o)t} \quad (13)$$

используя связь (5), получим:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{\theta}{T_v - T_0} \ln \frac{\theta}{\theta - W(o)t} \quad (14)$$

Полученные выше формулы справедливы только при таких временах $t < \frac{\theta}{W(o)}$, при которых влияние выгорания реагента несущественно сказывается на величине скорости реакции.

На рисунке 3 нанесены кинетические кривые точных (кривые 1) и приближенных (кривые 2), рассчитанных с использованием преобразования Д.А. Франк-Каменецкого, вычислений для следующих случаев:

1) малая энергия активации, малая теплотворная способность, бимолекулярная реакция (рис 4);

2) большая энергия активации, большая теплотворная способность, мономолекулярная реакция (рис 4). Пунктиром на обоих рисунках в тех же координатах $\frac{C}{C_0}, \frac{W(o) \cdot t}{T_v - T_0}$ показана зависимость:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{W(o) \cdot t}{T_v - T_0} \quad (15)$$

соответствующая протеканию реакции с постоянной скоростью $W(o)$, равной ее начальному значению.

Как видно из рисунков, особенно хорошее совпадение точного и приближенного расчетов получается во втором случае при большей энергии активации и большей экзотермичности реакции. Если экстраполировать полученные зависимости времени до полного завершения реакции (в безразмерных единицах, указанных выше) по точному расчету равно: 0,014, а по приближенному: 0,0125

Если $(T_v - T_0) \gg \theta$, то реакция в адиабатических условиях дойдет до конца, то есть температура поднимается до $T = T_v$, за время (12)

$$t_r = \frac{\theta}{W(o)} \left(1 - e^{-\frac{(T_v - T_0)}{\theta}} \right) \approx \frac{\theta}{W(o)} \quad (16)$$

Если бы реакция не самоускорялась во времени, то есть величина $\frac{dT}{dt}$ все время бы равнялась $W(0)$, а температура менялась бы по закону $T = T_0 + W(o)t$, то за время t_r она увеличилась бы на величину $W(o)t_r$, которая как раз равна θ . Таким образом, t_r – есть время, за которое температура смеси меняется на величину θ , при условии, что скорость реакции постоянна и равна $W(o)$. Как мы видели раньше (см. рис. 2), значительная доля времени завершения адиабатической реакции падает на период индукции t_{ia} , необходимый для подъема температуры смеси на величину θ , которая

здесь называется предвзрывным разогревом. Затем реакция заканчивается практически мгновенно. Поэтому

$$t_{ia} \approx t_r = \frac{\theta}{W(o)} = \frac{1}{koCo^{n-1}} \frac{RT_o^2}{E(Tv-T_o)} e^{\frac{E}{RT_o}} \quad (17)$$

Из рис. 3 и 4 видно, что адиабатический период индукции намного меньше времени завершения реакции, протекающей с постоянной скоростью, $\overline{tr} = \frac{(Tv-T_o)}{W(o)}$

Действительно, отношение

$$\frac{t_{ia}}{tr} \approx \frac{tr}{tr} = \frac{\theta}{Tv-T_o} = \frac{RT_o^2}{E(Tv-T_o)} \quad (18)$$

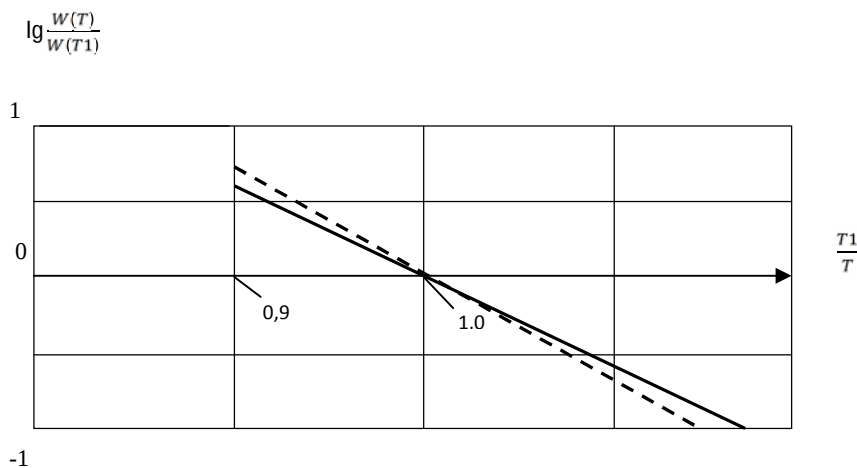


Рис. 3

Сплошная кривая – закон Аррениуса,
пунктирная – приближение Франк –
Каменецкого Д.А.

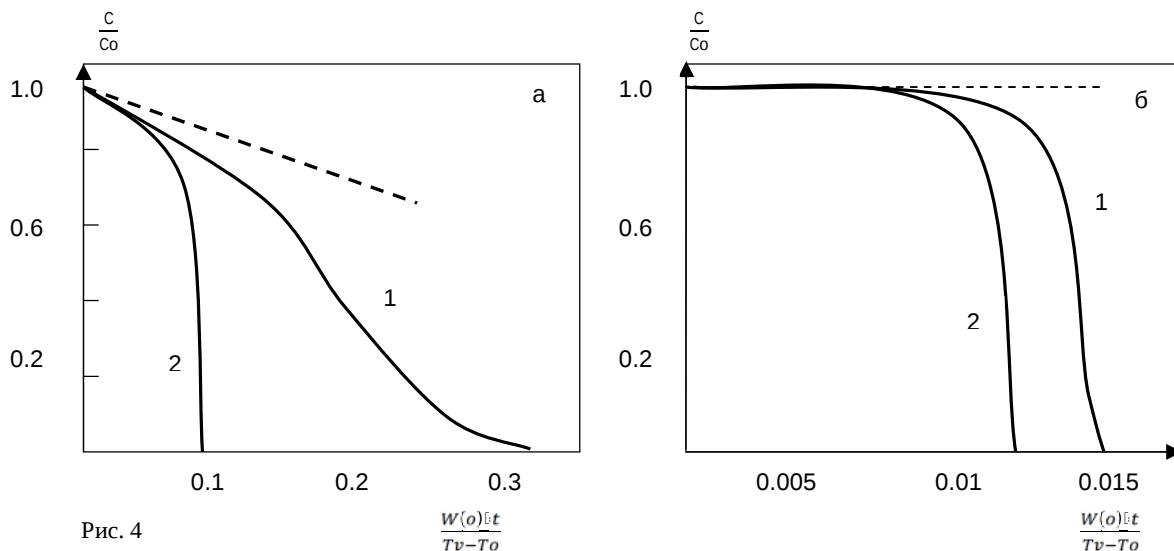


Рис. 4

Кинетические кривые выгорания вещества при адиабатическом тепловом взрыве: а) $\frac{E}{RT_o} = 10$; $Tv = 2To$; $n=2$

б) $\frac{E}{RT_o} = 20$; $Tv = 5To$; $n=1$

Кривая 1 – получена по зависимости Аррениуса, кривая 2 – с помощью преобразования Д.А. Франка – Каменецкого, пунктирные линии соответствуют изотермической реакции.

Для обычных при горении величин $E = 30 \div 40 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, $T_0 = 600^\circ \text{K}$, $T_v - T_0 = 1500 - 2000^\circ \text{K}$ (предварительный разогрев при этих параметрах равен $\theta \approx 20 - 25^\circ$) равно приблизительно 10^{-2} .

Эта оценка показывает, что за время t_{ia} успевает выгореть только незначительная доля вещества и пренебрежение выгоранием, которое было сделано при расчете адиабатического периода индукции, хорошо выполняется, если:

$$T_v - T_0 = \frac{Q C_0}{\rho_0 C_v} \ll \theta = \frac{R T_0^2}{E} \quad (19)$$

Такая же оценка следует из (15), если наложить условия малого выгорания вещества C . Неравенства (19) и $\frac{E}{RT} \ll 1$ характеризуют главные черты химических реакций горения — высокую температурную чувствительность скорости химического превращения и большую экзотермичность реакции. Вместе с тем они ограничивают и области применимости приближенных методов исследования, и, в частности, применения разложения аррениусовской зависимости. В адиабатических условиях, то есть при полном отсутствии тепловых потерь, всякая взрывчатая смесь, в конце концов взрывается (17). Если, например, взять CO в смеси с кислородом при температуре 100°C , то через год — два прореагирует 2 -3 % смеси, температура поднимется до $500 - 600^\circ \text{C}$, скорость увеличится, и реакция перейдет во взрыв.

Основные результаты лекции 8.

1. Реакции, идущие с выделением тепла, и, скорость которых зависит от температуры согласно закону Аррениуса, способны к самоускорению, так как в результате таких реакций повышается температура в системе, а вместе с температурой возрастает скорость реакции, что приводит еще к более высокому темпу роста температуры и так до тех пор, пока не израсходуются реагенты.
2. Для адиабатических условий текущая температура системы легко выражается через текущую концентрацию реагента, по которому определяется тепловой эффект, и в результате получают расцепленные уравнения для изменения температуры и концентрации реагента, по которому определяется тепловой эффект.
3. Адиабатический тепловой взрыв, как и цепной взрыв, имеет скрытый период реакции, который характеризуется выгоранием реагентов и повышением температуры, но скорость реакции остается достаточно низкой. Но затем скорость реакции резко возрастает и достигает максимального значения при степенях выгорания $(1 - \frac{C}{C_0}) \sim 0,8 \div 0,9$.

4. Все эффекты, связанные с адиабатическим тепловым взрывом наиболее резко проявляются с ростом энергии активации: взрыв происходит при большей степени выгорания, максимальная скорость реакции смещается в сторону более высоких температур, большей степени выгорания и, следовательно, меньшей концентрации реагентов.
5. Адиабатический тепловой взрыв происходит при любой начальной температуре T_0 . С понижением начальной температуры системы период индукции неограниченно возрастает.

Вопросы для домашней работы.

1. При каких условиях температура системы является фактором автокатализа.
2. Оценить предвзрывной разогрев для $T_0=300\text{ K}$, $E=24\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
3. Оценить долю времени, приходящуюся на период индукции, от полного времени реакции, если $T_v=1800\text{ K}$, $T_0=600\text{ K}$, $E=24\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
4. Почему доля периода индукции возрастает с ростом начальной температуры T_0 . В этом легко убедиться, если в примере 3 взять $T_0=300\text{ K}$, вместо $T_0=600\text{ K}$.
5. Почему максимальная скорость реакции при адиабатическом взрыве достигает максимального значения при глубокой степени превращения, то есть при низкой концентрации реагентов.