Российский Химико-Технологический Университет им. Д. И. Менделеева.

**Домашняя работа по теме:**

**Медленно развивающиеся нестационарные цепи**

**(Цепи с вырожденными разветвлениями)**

**Выполнила**: студентка группы ЭкЛ-51 Кынтикова Е.А.

Москва, 2001.Для описания нестационарных процессов, протекающих внутри области самовоспламенения, Н. Н: Семеновым был разработан и применен метод полустационарных концентраций, основанный на предположении, что во взрывных реакциях концентра­ция одного типа активных частиц обычно бывает значительно выше концентрации частиц другого типа. Этот метод позволял пренебрегать изменениями со временем всех активных частиц, за исключением лишь тех, концентрация которых менялась со временем очень сильно. Применив метод полустационарных концентраций к анализу реакции горения водорода, Н. Н. Семенов показал, что в ходе горения водорода при давлениях, близ­ких давлению нижнего предела, должны возникать очень большие количества атомарного водорода.

Этот исключительно важный вывод, следующий из теории цепных разветвленных реакций и конкретного механизма горения с учетом принятых выше значений констант скорости элементарных реакций, был проверен и подтвержден на опыте. Для этого авторы воспользовались методом термоэлектрического зонда, регистрирующего разность температур между двумя термопарами, помещенными рядом в разреженное пламя водорода с кислородом. Между тем мы имеем случаи, когда при широкой вариации *р* и *Т* и диаметра сосуда скорость реакции возрастает*,* но несравненно медленнее. Время развития реакции может измеряться часами.

Чтобы объяснить такое противоречие, приходится допустить, что минимальный временной интервал может измеряться не десятыми долями секунды, но минутами. Между тем развитие цепей, как правило, протекает очень быстро, и обычно время жизни звена цепи во много раз меньше. Поэтому для объяснения таких медленно развивающихся процессов мы допустим существование цепей с „вырожденными разветвлениями".

Мы предполагаем, что основная цепь в этих случаях развивается с обычной скоростью (т. е. очень быстро) и не сопровождается разветвлением в обычно принятом нами смысле.

Допустим однако, что в результате реакции в этой первичной цепи образуется не конечный, но некий промежуточный сравнительно устойчивый продукт реакции. Этот промежуточный продукт, накопляясь в основном газе, сам далее медленно реагирует независимым путем, давая конечные продукты. Однако изредка за счет энергии этой вторичной реакции, создаются центры, способные вновь начать цепь первичной реакции.

Формально эти вторичные цепи мы можем считать разветвлениями первичной цепи, хотя появление этой цепи „вырожденного разветвления" может произойти спустя весьма значительный промежуток времени после гибели первичной цепи.

Предварительно термопары были помещены в тонкостенные капил­лярные чехлы из кварца. Для усиления рекомбинации конец одного чехла был покрыт слоем ZnO·Cr2O3 - веществом, на котором атомы водорода погибают с вероятностью, близкой единице; поверхность чехла другой термопары была обработана азотной кис­лотой для уменьшения рекомбинации активных частиц. Зарегистрировав разность температур (которая в некоторых условиях составляла более 300° С) и сделав соответствующие расчеты с учетом теплоты рекомбинации атомарного водорода, авторы пришли к выводу, что в зоне разреженного пламени накапливаются огромные количества атомарного водорода, во много раз превышающие количества гидроксила, найденные примерно в тех же условиях.

Веским доказательством решающей роли атомарного водорода в механизме горения водорода явились опыты Налбандяна и Шубиной. В реакционный сосуд (d *=* 18,3 *мм),* заранее обработанный тетраборатом калия, на поверхности которого атомы Н плохо рекомбинируют (εн ≈ 10-5), вводили тоненький стержень (d = 1 *мм),* покрытый ZnO·Cr2O3  (εн ≈ 1). Эти опыты показали, что если в обработанном сосуде давление на нижнем пределе воспламенения при 490° С составляет 0,53 *мм* ртутного столба, то в присутствии стержня оно повышается до 10,3 *мм.* При более низких давлениях смесь не воспламеняется до тех пор, пока стержень находится в реакторе.

Явление торможения реакции и резкого повышения предельного давления, очевидно, связано с интенсивной гибелью атомов водорода, постоянно генерируемых системой. Благодаря сильному падению концентрации атомов Н у поверхности стержня, в направлении к стержню возникает усиленный поток активных частиц. В таких условиях стержень может быть уподоблен мощному насосу, втягивающему в себя активные частицы - атомы водорода. Чтобы убедиться в этом, достаточно было удалить стержень из реактора. Благодаря отсутствию причин, задерживающих лавинообразное нарастание числа активных частиц, смесь моментально самовоспламенялась. Таким образом, стало возможным управление воспламенением газовых горючих смесей с помощью стержней, вводимых в реактор.

Управление воспламенением при помощи стержней по своему характеру напоминает управление ядерными реакциями при помощи стержней из кадмия или бористой стали, служащих хорошими поглотителями нейтронов - носителей цепей при цепном разветвленном распаде ядер ряда элементов.

Возможность непосредственного обнаружения носителей цепи - атомов и радикалов - и измерения их концентраций в разреженных пламенах без нарушения течения реакции появилась в последние годы после открытия метода электронного парамагнитного резонанса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Н.Н. Семенов «Цепные реакции», Л., 1934г.
2. Химическая кинетика и цепные реакции, ред. В.Н. Кондратьев, М., 1966г.