

Ланцюгові реакції

Ланцюгові реакції на відміну від звичайних хімічних перетворень характеризуються виникненням в кожному елементарному акті активної частинки: атома, що володіє неспареним електроном, вільного радикала або іона. Появу активних частинок викликає ланцюг перетворень початкових речовин в продукти реакції. Атоми, вільні радикали і іони більш реакціоспособні, ніж валентнонасыщенные молекули. Тому, не дивлячись на значні витрати енергії, необхідні для розриву хімічних зв'язків і утворення активних частинок, ланцюговий розвиток реакції часто виявляється енергетично вигідніше, ніж безпосередня взаємодія між молекулами.

Процеси горіння в основному протікають по ланцюговому механізму. Ланцюгові реакції - складні реакції, що протікають в декілька стадій, що є:

зародження ланцюгів (ініціація), при якому утворюються активні частинки;

продовження ланцюгів, при якій активні частинки вступають в хімічну взаємодію з початковими речовинами, внаслідок чого утворюються нові активні частинки;

обрив ланцюгів, при якому відбувається «загибель» активних частинок з утворенням кінцевих продуктів реакції

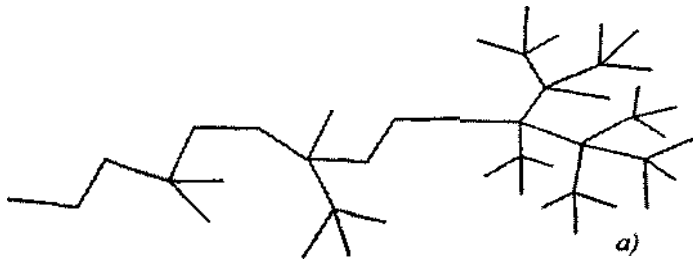
Зародження ланцюгів може відбуватися за різних умов. Наприклад, в результаті дисоціації молекул під дією теплової енергії, або іонізуючих випромінювань, в електричному розряді. Загибель активних частинок відбувається при їх рекомбінації*, при взаємодії вільних радикалів (гомогенний обрив ланцюгів), при взаємодії активних частинок з твердими поверхнями (гетерогенний обрив ланцюгів) або в результаті їх реакції з інгібіторами горіння.

Існують нерозгалужені і розгалужені ланцюгові реакції. У нерозгалужених на кожен активну частинку, витрачену в реакціях продовження ланцюга, доводиться одна що знов виникає. Число молекул продуктів, що утворилися, на одну початкову активну частинку називається довжиною ланцюга. Довжина ланцюгів в реакціях горіння коливається від сотень тисяч до десятків мільйонів. На швидкість нерозгалужених ланцюгових реакцій можуть впливати незначні домішки речовин, здатні ефективно взаємодіяти з активними частинками - інгібіторами горіння.

Деякі речовини - ініціатори - полегшують утворення активних частинок і тим самим прискорюють нерозгалужені ланцюгові реакції.

У розгалужених ланцюгових реакціях на одну активну частинку, що витрачається при продовженні ланцюга, утворюються дві або активніші частинки. Одна з них продовжує первинний ланцюг, а інші починають нові ланцюги, утворюючи розгалуження.

Рекомбінація - процес утворення нейтральних атомів або молекул із заряджених частинок. Атоми, що утворюються при рекомбінації, і молекули можуть знаходитися в основному або збудженому стані

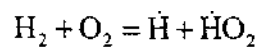


а) б)

Рис. 2.1 - Схематичне зображення реакційних ланцюгів:

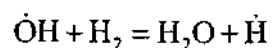
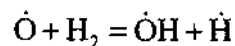
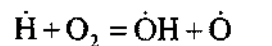
а) розгалуження в кожній ланці ланцюга; б) рідкісне розгалуження

Наприклад, при горінні водню в реакції зародження ланцюга:



утворюється активний атом $\dot{\text{H}}$. У реакції продовження ланцюга:

У реакції продовження ланцюга:



відбувається збільшення числа активних атомів, нових ланцюгів, що є початком.

Розгалужені ланцюгові реакції можуть протікати в стаціонарному режимі, при якому швидкість розгалуження менше швидкості загибелі активних частинок, і в нестационарному, при якому загибель відбувається повільніше, ніж розгалуження. У останньому випадку швидкість ланцюгової реакції зростає по експоненціальному закону і лімітується тільки витрачанням початкових речовин. Перехід від стаціонарного до нестационарного режиму відбувається стрибкоподібно при незначній зміні умов протікання реакції: температури, тиск або концентрації однієї з реагуючих речовин. Таке швидке прискорення розглядається як самозаймання реакційної суміші або ланцюговий вибух.

Відкриття розгалужених ланцюгових реакцій мало величезне значення для створення теорії процесів горіння. Доведено, що існує два типи займання: теплове і ланцюгове. Закономірності, встановлені в

теорії ланцюгових процесів, дозволяють ефективно впливати на розвиток і придушення процесів горіння при пожежах.