Дәріс 14.
Сутегінің жану механизмі. Тұтану шектері

Дәріскер: х.ғ.к., доцент
Кудьярова Ж.Б.

- **Дәрістің мақсаты:** білім алушыларға тізбекті тармақталған реакциялардың механизмін сутектің жану мысалында түсіндіру, тұтану шектерін және көміртектің жану механизмін талдау.

- Дәрісте тізбекті реакциялардың ерекшеліктері, тізбектің тармақталу сатысының мәні, сутегінің жану механизмі, оның тұтану шектері, көміртектің жану ерекшеліктері қарастырылады.

Тізбекті реакциялар активті бөлшектердің түзілуі арқылы жүреді. Біріншіден, реакция барысында активті бөлшектер тізбекті реакцияға тәуелсіз жылулық қозғалыс нәтижесінде түзілуі мүмкін, себебі бастапқы заттың молекулалары бір бірімен соқтығысып, диссоциацияланады. Бұл процестің жылдамдығы өте төмен. Екіншіден, бос валенттіліктің көбеюі арқылы тізбек тармақталуы мүмкін. Радикалдардың түзілу жылдамдығы радикалдар концентрациясына пропорционал болады.

Радикалдардың жойылу процесі – тұрақты молекуламен соқтығысуы немесе ыдыс қабырғасына диффузиялану нәтижесі, бұл жылдамдық радикал концентрациясына пропорционал.

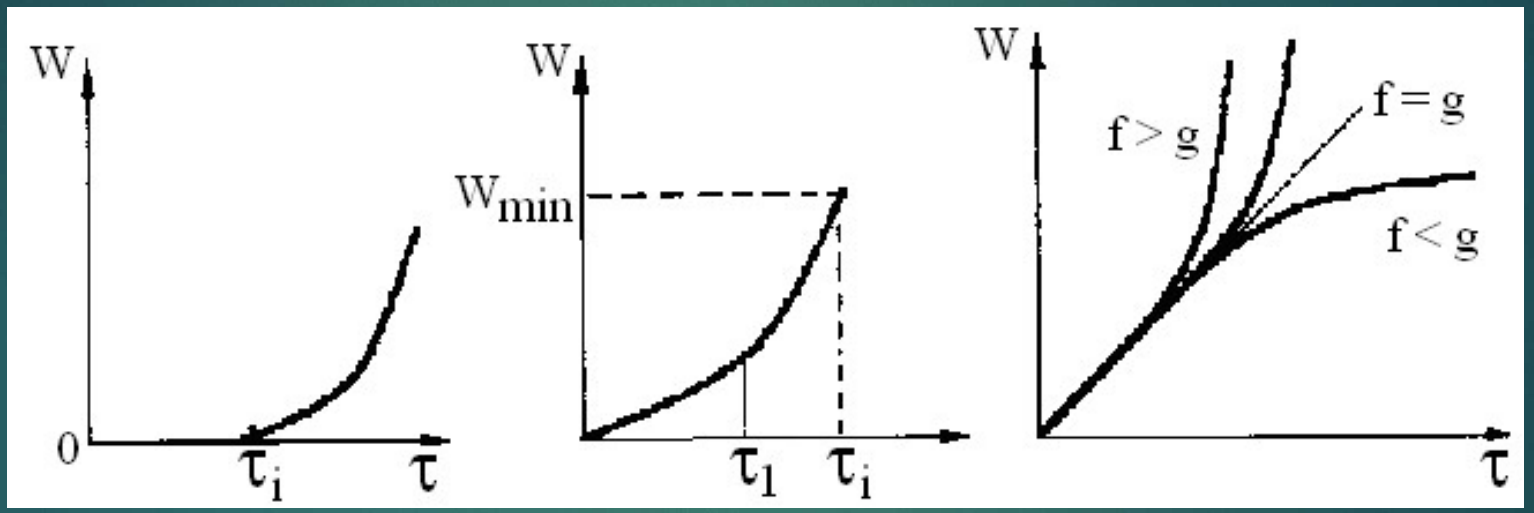
Активті орталықтардың уақыт бойынша концентрациясын өлшеуге арналған теңдік келесі түрде жазылады:

$$dn/dt = W_0 + fn - gn; \qquad f\text{-}g = \varphi \text{ деп белгілейік,}$$

$$\text{онда } dn/dt = W_0 + \varphi n.$$

мұндағы: W_0 – тізбектің пайда болу жылдамдығы, f – тізбектің тармақталуының жылдамдық константасы, g - тізбектің үзілуінің жылдамдық константасы.

Сыртқы шарттардың (температура, қысым) өзгеруі әсерінен екі шама да f және g өзгереді, g-ға қарағанда көп жағдайда f температураға тәуелді болады, себебі активті орталықтардың жойылуы үшін $E_{акт}$ қажеті жоқ (мұндай реакциялар байланысын үзбей жүреді). Сондықтан f-g=φ айырымы температура өскен кезде таңбасын ауыстырады; төмен температураларда таңбасы теріс болады, жоғары температурада - оң таңбалы болады (1 - сурет).



Сурет 1 - Химиялық реакция жылдамдығының уақытқа тәуелділігінің қисықтары

- Осы сапалы түсіндірмелер белгілі бастапқы қысымда және бастапқы температура $\varphi = 0$ сәйкес келетін шектік мәннен өткен кезде жарылғыш қоспаның тұтану облысының бар екенін көрсетеді.
- Әртүрлі φ мәніндегі кинетикалық қисықтардың қасиеттерін тереңірек қарастырайық. Ол үшін теңдеудің t=0 болғанда n=0 шартын қанағаттандыратын интегралын табамыз:

$$n = W_0/\varphi\ (e^{\varphi t} - 1).$$

- Реакция жылдамдығы, яғни соңғы өнімнің түзілу жылдамдығы келесі теңдеумен өрнектеледі:

$$W = \nu f n = \frac{\nu f W_0}{\varphi}\left(e^{\varphi t} - 1\right).$$

- Мұндағы: ν - реакцияға бір активті орталық қатысқанда соңғы өнімнің неше молекуласы түзілетінін көрсететін бірінші реттік бүтін сан.

$2H_2 + O_2 = 2H_2O$ жинақталған реакциясының құрамына бірқатар элементар реакциялар кіреді, негізгі рольді атомдар қатысатын реакциялар атқарады (2 - сурет).

(1) $^{\bullet}OH + H_2 \rightarrow H_2O + H^{\bullet}$ $E_{акт}$ = 6 ккал/моль

(2) $H^{\bullet} + O_2 \rightarrow {}^{\bullet}OH + {}^{\bullet}O^{\bullet}$ $E_{акт}$ = 17 ккал/моль

(3) $^{\bullet}O^{\bullet} + H_2 \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^{\bullet}$ $E_{акт}$ = 10 ккал/моль

(2) - лимиттеуші реакция, H - негізгі активті орталық.

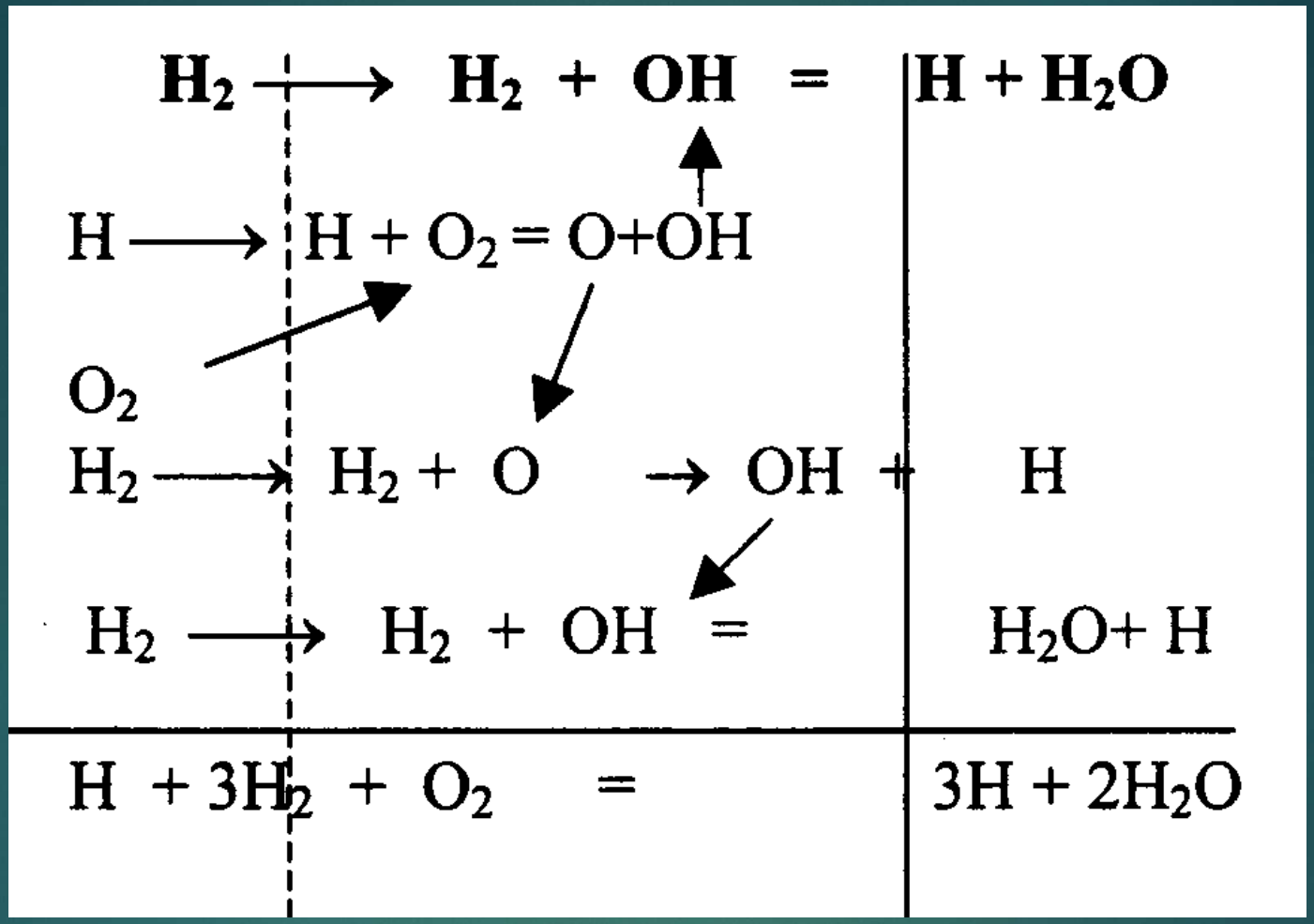
$H^{\bullet} + 3H_2 + O_2 \rightarrow 3H^{\bullet} + 2H_2O$

Сонымен, үш бос атом - тізбектің тармақталуына алып келеді, яғни тотығу нәтижесінде бөлінетін жылудың барлығы байланыстың үзілуіне алып келеді:

$H_2 \rightarrow H^{\bullet} + H^{\bullet}$+ 03 ккал/моль.

Сутегі молекуласының тотығу реакциясының даму сызбанұсқасы 7- суретте көрсетілген.

Шамасы бірнеше мм сын. бағ. болатын төменгі қысымда тұтанудың бірінші шегінде активті бөлшектердің жойылуы олардың реакциялық ыдыс қабырғасына диффузиялануы арқылы орындалады. Қысым өскен кезде диффузия жылдамдығы төмендейді, сол кезде шектік шарттарға қол жеткізуге болады.

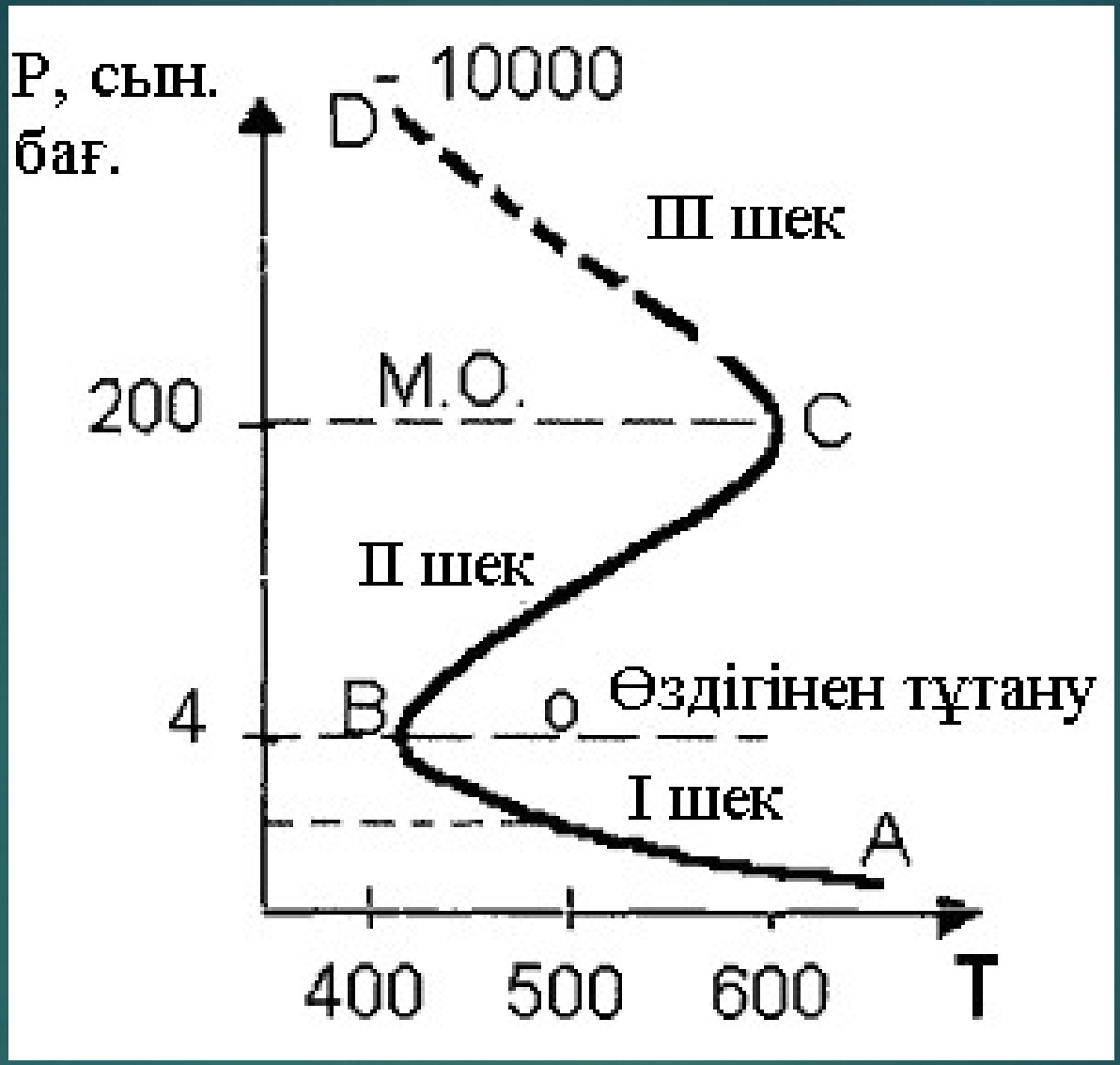


Сурет 2 - Сутегі молекуласының тотығу реакциясының даму сызбанұсқасы

АВ қисығы $\varphi = 0$ жағдайына сәйкес келеді, әрі қарай тұтану облысы жатыр (3-сурет). Алғашқы кезде Н сутегі ионының концентрациясы артқан кезде бөлінетін жылу аз болады. Реакцияның алғашқы сатыларында бастапқы заттардың химиялық энергиясы жылулық энергияға емес, бөлшектердің - атомдардың химиялық энергиясына айналады, соған байланысты реакция жылдам жүреді.

Қысым одан да жоғары өскен кезде активті бөлшектердің жойылу механизмі өзгереді, үш бөлшектің соқтығысуы болады:

$$H^{\bullet} + O_2 + M \rightarrow HO_2^{\bullet} + M$$



Сурет 3 - Сутегі мен оттегі қоспасының тұтану шектері

HO_2 - химиялық жағынан инертті, реакцияға түспестен бұрын ыдыс қабырғасына диффузияланады. Бұл реакцияны тізбектің үзілуі ретінде қарастыруға болады. HO_2 - ның жойылуы қабырға материалына байланысты. Қысым өскен кезде екі атом соқтығысуына қарағанда үш атомның соқтығысу жиілігі артады, ал жойылу жылдамдығы қысымға байланысты олардың түзілу жылдамдығынан артық боладыы, яғни алдыңғы реакциядағы φ шамасы теріс таңбаға ие болады. Бұл ВС - тұтанудың екінші шегі деп аталады (3-сурет).

Қысым ары қарай өскенде диффузия қиындайды және HO_2 радикал ыдыс қабырғасына жетпей, химиялық реакцияға түседі:

$$HO_2^{\bullet} + H_2 = H_2O_2 + H^{\bullet} - 15 \text{ ккал/моль}$$

$$HO_2^{\bullet} + H^{\bullet} = {}^{\bullet}OH + {}^{\bullet}OH + 37 \text{ ккал/моль}$$

$$HO_2^{\bullet} + H^{\bullet} = H_2O + {}^{\bullet}O^{\bullet} + 54 \text{ ккал/моль}$$

Соңғы екі реакцияда біраз мөлшерде жылу бөлінеді, сөйтіп реакция жылдамдығының өсуіне алып келеді, ол өз кезегінде қоспаның ары қарай қызуын тудырады. Жылу бөліну жылдамдығы суыну жылдамдығынан артық болған кезде жылулық жарылыс жүреді, ол үшінші шекпен түсіндіріледі (CD қисығы, 3 – сурет).

H_2 молекуласының тотығу реакциясын тізбекті реакциялардың ерекшелігін түсіну үшін модельді реакция ретінде қолдануға болады.

Көміртектің жануы

Көміртектің жануы гетерогенді процестің механизмі бойынша жүреді. Бұл процестің ерекшелігі – химиялық реакция сатысын газ тәрізді тотықтырғыштың (ауадағы оттегінің) қоршаған ортадан жанатын қатты дененің бетіне тасымалдану процесінен бөлек қарастыруға болмайды.

Жану жылдамдығы көміртектің химиялық қасиеттеріне, сондай-ақ оттегінің отын бетіне жеткізілуін анықтайтын факторларға тәуелді болады. Оттегінің жану аймағына түсуі диффузия арқылы жүзеге асады, сондықтан ол көптеген факторларға байланысты: жанатын дененің пішіні мен өлшемдеріне, газ ортасының қозғалысына, отын бетінен жоғары орналасқан кеңістіктегі, сондай-ақ көмір мен кокстың құрамында едәуір мөлшерде кездесетін жарықтар мен кеуектердегі оттегі мен реакция өнімдерінің диффузия коэффициенттеріне тәуелді.

Көміртектің гетерогенді жану ерекшеліктерін түсіндіру үшін температурасы 900 °С-қа дейін қыздырылған пешке орналастырылған көмірдің жеке бір бөлігінің жану процесін қарастырайық.

Жанудың бастапқы кезеңінде көмір оның бетінде орналасқан оттегінің есебінен жанады. Оттегі толық жұмсалғаннан кейін қызған бетінің айналасында жану өнімдерінің (CO_2) қабаты түзіледі. Нәтижесінде жану жылдамдығы төмендейді. Егер газ кеңістігінің неғұрлым алыс аймақтарынан оттегі келіп түспесе, жану процесі тоқтауы мүмкін.

Оттегінің жану аймағына келуі диффузия арқылы жүзеге асады, сондықтан жану жылдамдығы диффузиялық ағынның шамасына байланысты болады. Диффузия қарқындылығы көбінесе жану бетіне жақын орналасқан газ ортасының қозғалыс жылдамдығы мен сипатына тәуелді.

Ал химиялық реакцияның жылдамдығы негізінен температурамен анықталады. Гетерогенді реакциялар да гомогенді реакциялар сияқты Аррениус заңына бағынады.

Жоғары температурада көміртектің тотығу реакциясы өте жылдам жүреді, сондықтан процестің жалпы жылдамдығы оттегінің көміртек бетіне диффузиялануымен шектеледі.

Осылайша, көміртектің жану процесі табиғаты жағынан ерекшеленетін екі процестен тұрады: біріншісі – ауадағы оттегінің газ кеңістігінен оның жұмсалу орнына дейін тасымалдану процесі; екіншісі – оттегінің қатты көміртек бетімен химиялық әрекеттесу процесі. Бұл екі процесс өзара тығыз байланысты болғанымен, олардың әрқайсысына тән өзіндік заңдылықтары бар.

Аталған оксидтердің арақатынасы жану жағдайларына байланысты болады. Осыған сәйкес көміртектің жану реакциясының теңдеуін төмендегідей жазуға болады:

$$xC+yO_2 \rightarrow mCO+nCO_2$$

Одан кейін көміртек оксидінің жануының гомогенді реакциясы жүреді:

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$$

Аталған реакция көміртек бетіне жақын аймақта, сондай-ақ көмір массасының ішінде, оның кеуектері мен жарықтарында жүруі мүмкін. Екінші реакция – қызған көміртек пен көміртек диоксиді арасындағы гетерогенді реакция:

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO$$

Бақылау сұрақтары:

- Тізбекті реакциялардың ерекшелігін сипаттаңыз.
- Тізбектің тармақталу сатысын түсіндіріңіз.
- Сутегінің жану механизмін талдаңыз.
- Көміртектің жану ерекшеліктеріне баға беріңіз.

Әдебиеттер:

- Мансұров З.А. Жану теориясы: оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2011 – 164 бет.
- Корольченко А.Я, Процессы горении и взрыва, 2007. - Пожнаука, - 266с.
- Головченко О.Ю. Современные проблемы процессов горения, детонации и взрыва: учеб.пособие. – Алматы: Қазақ университеті, 2017. – 152 б.