

**ЦЕННОСТНЫЙ ПОДХОД ПРИ АНАЛИЗЕ
КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ЦЕПНЫХ
РАЗВЕТВЛЕННЫХ РЕАКЦИЯХ**

Г.А.Мартоян, Л.А.Тавадян

Институт химической физики им. А.Б.Налбандяна НАН
Республики Армения, Ереван

Поступило 22.V.1996

Предложен новый ценностный метод исследования критических условий цепных разветвленных реакций. Данный метод основан на вариационном исчислении, не требует предварительных упрощений моделей цепных реакций и нацелен на выявление роли - кинетической значимости элементарных химических реакций в критическом состоянии реакционной системы. Возможности ценностного анализа критических явлений продемонстрированы на примере цепной разветвленной реакции горения водорода.

Рис. 1, табл. 1, библиографических ссылок 20.

Введение, постановка задачи

Определение критических условий реакции, когда при незначительных изменениях параметра реакционной системы происходит качественный переход из медленного режима реакции в автоускоренный, является одной из актуальных задач теории цепных разветвленных процессов. Повышенный интерес к этой проблеме тесно связан с решением практических задач горения, пожаровзрывобезопасности, ингибирования окислительных превращений и др. [1-11].

Задача определения пределов воспламенения изящным образом была решена Н.Н.Семеновым для одноцентровой задачи в условиях применимости метода квазистационарных концентраций [1]. Однако зачастую складывается ситуация, когда для определения критических условий цепной реакции необходимо учитывать ряд существенных факторов: многоцентровость и многокомпонентность реакционной системы, неизотермические условия реакции, нестационарные явления, связанные с изменением концентрации исходных и промежуточных веществ, включая носителей цепи при достижении реакционной системой критического перехода, предела воспламенения. В этом случае задача определения критических условий становится достаточно трудноразрешимой [12-16].

В настоящей работе предлагается новый ценностный метод исследования критических условий цепных разветвленных реакций. Данный метод основан на предложенном нами "ценностном" подходе исследования кинетики сложных (многостадийных) химических реакций [17-20].

Помимо преодоления отмеченных выше трудностей, при определении критических условий реакции мы руководствовались тем, что очень важно также вскрыть "химическую" структуру предела посредством выявления роли кинетической значимости элементарных реакций цепного процесса в критических условиях, а также предложить универсальный компьютерный метод описания критического состояния реакционной системы.

Теория

Характерной особенностью предлагаемого подхода является то, что критическое состояние цепной реакции рассматривается как процесс. Подобная интерпретация предела воспламенения ранее была дана в [12].

При рассмотрении предела как эволюционного состояния реакционной системы нам представлялось целесообразным использование вариационного исчисления.

Кинетические уравнения цепной реакции записываются следующим образом:

$$\dot{C}_i = f_i(C_1, \dots, C_n), \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

или

$$\dot{C}_i = f_i^+ - f_i^- + S_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2)$$

где C_i - концентрация i -го компонента реакции, S_i - внешний источник i -го компонента реакции, f_i^+ , f_i^- - скорости образования и расхода i -го компонента, соответственно.

Определим суммарную концентрацию компонентов реакции как

$$N = \sum_{i=1}^n C_i,$$

где n - число компонентов реакционной системы.

Из (2) имеем

$$\dot{N} = \sum_{i=1}^n (f_i^+ - f_i^-) + S,$$

где $S = \sum_{i=1}^n S_i$.

При заданной температуре о критическом состоянии системы чаще всего судят по изменению давления. Отдельное, даже незначительное

изменение любого параметра реакционной системы может выводить систему из некоего экстремального состояния, после чего процесс пойдет или в автоускоренном режиме, или же в режиме, переходящем в стационарный. В условиях, близких к изотермическим, скорость изменения давления системы пропорциональна скорости изменения концентрации частиц (N). Сформулируем критическое условие цепной реакции как экстремальное состояние:

$$\partial \Delta P(t) / \partial P(t) = 0$$

или

$$\delta N(t) = 0,$$

которое эквивалентно условию:

$$J = \int_0^t \frac{dN}{dt} dt \rightarrow \text{extremum} \quad (3)$$

Когда расход и образование лабильных частиц незначительны, в функционале (3) можно ограничиться использованием величины суммарной концентрации активных промежуточных частиц (N_{ac}). В этом случае целевую функцию можно представить следующим образом:

$$J = \int_0^t \dot{N}_{ac} dt \rightarrow \text{extremum} \quad (4)$$

В вариационном исчислении условиям (3), (4) соответствует нулевое значение соответствующего гамильтониана

$$H = \Psi_0 f_0 + \sum_{i=1}^n \Psi_i f_i = \Psi_0 f_0 + H, \quad (5)$$

где $f_0 = \dot{N}$ или \dot{N}_{ac} , $\Psi_0 = 1$ или -1 в случае решения задачи в смысле, соответственно, максимума и минимума.

Ψ_i - сопряженная функция функции C_i ,

$$\frac{d\Psi_i}{dt} = -\frac{dH}{dC_i}; \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (6)$$

Условие (5) при учете (1) и (6) - это уравнение, описывающее предел воспламенения - критическое состояние реакционной системы.

В случае, когда тепловые факторы играют значительную роль, система кинетических уравнений (3) решается совместно с уравнением, описывающим изменение температуры реакционной системы. При этом целевая функция вариационного исчисления выбирается с учетом температурного фактора.

$$J = \int_0^t \frac{d(NT)}{dt} \rightarrow \text{extremum} \quad (7)$$

Согласно условию (7), уравнение предела определяется из следующей системы уравнений:

$$\dot{C}_i = f_i; \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

$$C_p \dot{T} = Q^+ - Q^-,$$

$$\dot{\Psi} = -\partial H / \partial C_i; \quad i = 1, 2, \dots, n$$

$$\mathbf{H} = \Psi_0(NT) + \sum_{i=1}^{n+1} \Psi_i f_i = \Psi_0(NT) + H \quad (8)$$

Значение $i = n + 1$ соответствует уравнению $C_p \dot{T} = Q^+ - Q^-$.

C, p - удельная теплоемкость, плотность реакционной смеси, соответственно.

Q^+, Q^- - тепловыделение химической реакции и теплоотвод от реакционной смеси системы, соответственно.

С целью выявления кинетической значимости химических превращений уравнение предела $\mathbf{H} = 0$ приводится к следующему виду [18-20]:

$$F(C_1^0, \dots, C_n^0, T, P, v_1, \dots, v_k, G_1, \dots, G_k) = 0 \quad (9)$$

где v_i, G_i - скорости и ценности элементарных стадий, соответствующие критическому состоянию реакционной системы; C_i^0, T, P - исходные концентрации компонентов, температура, давление реакционной системы, соответствующие пределу; k - число элементарных стадий цепного превращения.

Ценность элементарной стадии в критических условиях определяется как

$$G_i = \partial F / \partial v_i$$

Ценность элементарной стадии позволяет определить вклад (h_i) элементарной стадии в проявлении критичности цепной реакции

$$h_i(t) = v_i(t) G_i(t) \quad (10)$$

Главное достоинство предлагаемого подхода заключается именно в возможности выявления химических основ (уравнения (9, 10)) критических явлений. Это, в частности, позволит выявить эффективные рычаги и пути воздействия на предел воспламенения, критические условия цепной реакции.

Примеры применения ценностного подхода

Проиллюстрируем возможности предложенного метода для несложных механизмов цепных разветвленных реакций [1].

1. Одноцентровое описание цепной реакции с линейными превращениями

Для данного случая запишем соответствующую целевую функцию вариационного исчисления

$$J = \int_0^1 \dot{n} dt \rightarrow \min, \quad (11)$$

n - концентрация компонента, ответственного за цепной процесс, определяемая из уравнения $\dot{n} = \varphi n + S$, где $\varphi = f^+ - f^-$.

Уравнение предела соответствует условию $\mathbf{H} = 0$, тогда, учитывая (11), имеем:

$$\mathbf{H} = \Psi_0 \dot{n} + \Psi \dot{n} = 0$$

где $\Psi_0 = -1$. (12)

Одновременно, согласно (6),

$$\Psi = -\varphi \Psi \quad (13)$$

Нетрудно заметить, что условию $\Psi = 1$, найденному из (12) с учетом (13), соответствует условие $\varphi = 0$. Последнее и есть уравнение предела для одноцентральной задачи.

2. Одноцентровое описание цепной реакции с положительным взаимодействием цепей

Запишем уравнение предела, согласно вариационному методу, соответствующее целевой функции (11):

$$\mathbf{H} = (\Psi - 1)\dot{n} = 0, \quad (14)$$

$$\dot{\Psi} = -(2bn - \varphi).$$

где b - кинетический параметр, характеризующий положительное взаимодействие цепей

$$\dot{n} = bn^2 - \varphi n + S$$

Из (14) для предела цепного воспламенения получим:

$$\dot{n} = 0 \quad (15)$$

Концентрация активных частиц, соответствующая экстремальному значению гамильтониана, определяется из условия

$$\partial \mathbf{H} / \partial n = 0 \quad (16)$$

Из (15) и (16) получим уравнение предела [1]:

$$\varphi = 2\sqrt{bS}$$

3. Тепловое Воспламенение

При такой постановке задачи принимается, что $f_i = 0$, $i = 1, 2, \dots, n$. Пределу теплового воспламенения соответствует условие $\dot{T} = 0$ или $Q^+ = Q^-$, т.е. тепловыделение химической реакции и теплоотвод от реакционной системы равны между собой.

Одновременно температура, соответствующая экстремальному значению гамилтониана \mathbf{H} (уравнение (8)), согласно классической теории вариационного исчисления, определяется из условия:

$$\partial \mathbf{H} / \partial T = 0, \quad (17)$$

откуда получим:

$$\frac{\partial Q^+}{\partial T} = \frac{\partial Q^-}{\partial T} \quad (18)$$

Уравнения (17) и (18) представляют собой условие теплового воспламенения химической реакции [1].

4. Многоцентровый случай

Рассмотрим достаточно упрощенную схему наиболее хорошо изученной цепной разветвленной реакции водорода с кислородом [1,3],



Запишем соответствующие кинетические уравнения:

$$\begin{aligned}
\dot{C}_1 &= -(k_2 C_5 + k_4 + k_5 C_5 M + k_6 C_4) + k_3 C_2 C_6 + k_1 C_3 C_6 \\
\dot{C}_2 &= k_2 C_1 C_5 - k_3 C_2 C_6 \\
\dot{C}_3 &= (k_2 C_5 + 2k_6 C_4) C_1 + k_3 C_2 C_6 - k_1 C_3 C_6 + 2k_0 C_5 C_6 \\
\dot{C}_4 &= k_5 C_1 C_5 M - k_6 C_1 C_4 \\
\dot{C}_5 &= -k_0 C_5 C_6 - (k_2 + k_5 M) C_1 C_5 \\
\dot{C}_6 &= -(k_0 C_5 + k_3 C_2 + k_1 C_3) C_6 \\
\dot{C}_7 &= k_1 C_3 C_6 .
\end{aligned} \tag{19}$$

$C_i (i=1, \dots, 7)$ соответствует концентрациям компонентов реакции $\dot{H}(1)$, $\dot{O}(2)$, $\dot{OH}(3)$, $\dot{HO}_2(4)$, $\dot{O}_2(5)$, $\dot{H}_2(6)$, $\dot{H}_2O(7)$, k_i - константы скорости элементарных стадий.

Суммируя уравнение для активных центров ($i=1,2,3,4$) в системе (19), получим:

$$\dot{N}_{ac} = 2v_0 + v_2 + v_3 - v_4 - v_5 + v_6 \tag{20}$$

Гамильтониан имеет следующий вид:

$$H = \Psi_0 \dot{N}_{ac} + \sum_{i=1}^7 \Psi_i f_i = \Psi_0 N_{ac} + \sum_{i=0}^6 G_i^N v_i = \Psi_0 \dot{N}_{ac} + H = \sum_{i=0}^6 G_i v_i ,$$

где ценности стадий выражаются посредством сопряженных функций Ψ_i . G_i^N также представляет собой ценностную величину, характеризующую отклик скорости изменения концентрации активных компонентов реакции на единичное изменение скорости элементарной стадии

$$G_i^N = \partial \dot{N}_{ac} / \partial v_i$$

Согласно (5), критическому переходу соответствует условие:

$$\sum_{i=0}^6 G_i v_i = \sum_{i=0}^6 h_i = 0 \tag{21}$$

Для определения ценностей элементарной стадии преобразуем систему сопряженных уравнений (6) в вид:

$$\dot{G}_i^N = E_i(G_0^N, G_1^N, \dots, G_6^N); \quad i = 0, 1, \dots, 6 \tag{22}$$

Начальные значения $G^N(0)$ при $t=0$ можно определить из вида подинтегрального выражения (20) целевого функционала (4)

$$G_0^N(0) = 2\Psi_0, \quad G_2^N(0) = G_3^N(0) = G_6^N(0) = \Psi_0,$$

$$G_4^N(0) = G_5^N(0) = -\Psi_0, \quad G_1^N(0) = 0.$$

Для получения численных решений использовались следующие зна-

чения констант скорости реакций при температуре 700°K :

$$k_0 = 1,5 \cdot 10^{-24} \text{ с М}^3 / \text{част} \cdot \text{с},$$

$$k_1 = 5,53 \cdot 10^{-15} \text{ с М}^3 / \text{част} \cdot \text{с}, \quad k_2 = 1,88 \cdot 10^{-15} \text{ с М}^3 / \text{част} \cdot \text{с},$$

$$k_3 = 3,87 \cdot 10^{-14} \text{ с М}^3 / \text{част} \cdot \text{с},$$

$$k_4 = 2,26 \text{ с}^{-1}, \quad k_5 = 1,19 \cdot 10^{-32} \text{ с М}^6 / \text{част}^2 \cdot \text{с},$$

$$k_6 = 1,05 \cdot 10^{-10} \text{ с М}^3 / \text{част} \cdot \text{с}.$$

Начальное условие следующее:

$$C_3^0 : C_6^0 = 1:2$$

С помощью компьютера, совместным решением системы уравнений (19) и (22) с соблюдением условия (21) выявлены "химия" предела воспламенения реакции водорода с кислородом, динамика скоростей, ценностей и, соответственно, вкладов элементарных стадий цепной разветвленной реакции горения водорода (рис., табл.). Расчеты показали, что на втором пределе воспламенения существенен вклад гомогенной гибели атомов водорода по реакции (5).

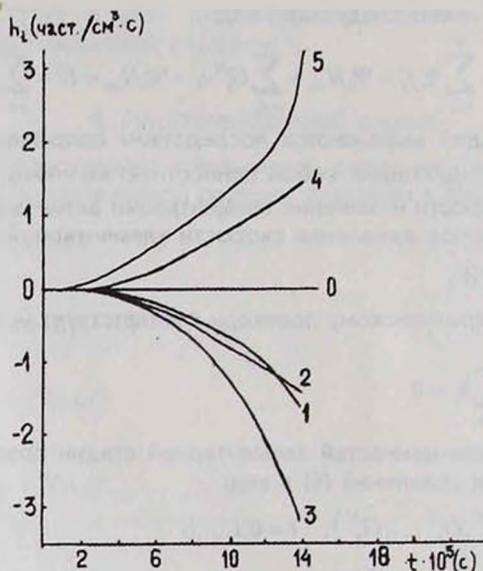


Рис. Динамика вкладов элементарных стадий реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ на 1-ом пределе воспламенения

Величины h_i приведены в следующих шкалах: $h_1 \cdot 10^2$, $h_2 \cdot 1$, $h_3 \cdot 10^3$, $h_4 \cdot 1$, $h_5 \cdot 10^2$.

Значения скоростей, ценностей и вкладов элементарных стадий реакции $2H_2 + O_2$ на 1-ом пределе воспламенения при $t = 1,25 \cdot 10^{-4}$ с

i	0	1	2	3	4	5	6
v_i част./см ³ ·с	$4,5 \cdot 10^4$	$7,6 \cdot 10^3$	0,56	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,55	$1,28 \cdot 10^{-2}$	$6,85 \cdot 10^{-18}$
G_i	0	$-1,45 \cdot 10^{-4}$	-1,99	-2,01	2	2	-2
h_i част./см ³ ·с	0	$-1,1 \cdot 10^{-2}$	-1,11	$-2,2 \cdot 10^{-3}$	1,09	$2,56 \cdot 10^{-2}$	$-1,37 \cdot 10^{-17}$

Из уравнения предела (21) получены следующие значения давления смеси, соответствующие первому и второму пределу воспламенения:

$$P_1 = 0,14 \text{ Торр}, \quad P_2 = 18,01 \text{ Торр}$$

Интересно сравнить рассчитанные значения предельных давлений с вычисленными из уравнений одноцентровой кинетики цепных разветвленных реакций [1].

$$P_1 = \frac{1,5k_4}{k_2} = 0,10 \text{ Торр}, \quad P_2 = \frac{2k_2}{k_5} = 18,06 \text{ Торр}$$

Несколько завышенная расчетная величина P_1 , по сравнению с расчетом на базе одноцентрового подхода, может быть связана с рядом факторов, не учитываемых при одноцентровом подходе: а) приближением, обусловленным применением метода квазистационарных концентраций, б) неучетом гибели радикалов в объеме, в) расходом исходных концентраций при достижении первого предела воспламенения.

Расчеты также показали, что если в исходной смеси содержится некое количество HO_2 радикалов, вклад стадии (6) на втором пределе воспламенения значительно возрастает.

$$h_6 / h_2 = 4,35 \cdot 10^{-9} \quad \text{при} \quad [HO_2] = 0$$

$$h_6 / h_2 = 0,19 \quad \text{при} \quad [HO_2] = 3,22 \cdot 10^{11} \text{ част./с м}^3$$

При этом значение предельных давлений смеси составляют:

$$P_1 = 0,14 \text{ Торр}, \quad P_2 = 18,5 \text{ Торр}$$

Таким образом, предложенный ценностный метод позволяет определять численные значения пределов воспламенения, критических параметров вне зависимости от сложности модели цепной разветвленной

реакции. И, что очень существенно, ценностный метод при этом дает возможность выявить роль элементарных химических превращений в проявлении критических явлений.

Ճյուղավորված շղթայական ռեակցիաներում կրիտիկական երևույթների վերլուծության արժեքավորային մոտեցումը

Գ.Ա.Մարտյան, Լ.Ա.Պավլադյան

Առաջարկված է ճյուղավորված շղթայական ռեակցիաների կրիտիկական պարամետրերի հետազոտման նոր, արժեքավորային մեթոդ: Այն հիմնված է վարիացիոն հաշվի վրա, զի պահանջում չէ շղթայական ռեակցիաների մոդելների նախնական պարզեցում և եզրամոլաոտղմված է բուցանալորդու փոքրատես թմբական ռեակցիաների կիներիկական եռանկարյան դերը ռեակցիոն համակարգի կրիտիկական վիճակում: Կրիտիկական երևույթների արժեքավորային վերլուծության հնարավորությունները ցույց են փրված ջրածնի այրման շղթայական ճյուղավորված ռեակցիայի օրինակափոխության վրա:

The Value Approach for the Analysis of Critical Phenomena in Branching Chain Reactions

G.A. Martoyan, L.A. Tavadyan

The new method of investigation of critical conditions in branching-chain reactions is proposed. This method is based on the variation calculation, it does not require an initial simplification of chain reactions models, and it is goal-directed to reveal the role of kinetic significance of elementary chemical reactions in the critical state of reaction system. The possibilities of value analysis for critical phenomena are shown in the case of branching chain reaction of hydrogen combustion.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Семенов Н.Н.-Цепные реакции.М., Наука, 1986.
2. Льюис Б., Эльбе Т. - Горение, пламя и взрывы в газах. М., Мир, 1968.
3. Налбандян А.Б., Воеводский В.В. - Механизм окисления и горения водорода. М., АН СССР, 1949.
4. Франк-Каменецкий Д.А. - Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1987.
5. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г.Н., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. - Математическая теория горения и взрыва. М., Наука, 1980.
6. Мержанов А.Г. - ФГВ, 1973, т.9, с. 3.
7. Азатян В.В. - Кин. и кат., 1977, т. 18, №5, с.1098.
8. Boddington T., Gray P. - Proc.R.Soc.Lond., 1083, v.A390, p.13.
9. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. - Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., Наука, 1982.
10. Эмануэль Н.М., Гагарина А.Б. - Усп. хим., 1966, т.35, №4, с.619.
11. Тавадян Л.А., Маслов С.А., Блюмберг Э.А., Эмануэль Н.М. -ДАН СССР, 1976, т. 231, №3, с.667.
12. Мартоян Г.А., Гаспарян А.Г., Арутюнян Г.А. - Хим.физика, 1986, т.5, №2, с.258.
13. Aiken R.C. - Combustion and Flame. 1982, v.47, p.281.
14. Моун Ф.Б., Лось В.Т. - Химическая физика процессов горения и взрыва. Черногловка, 1977, с.26.
15. Бабушок В.И., Гольдштейн В.М. - Предел самовоспламенения: переходные режимы реакции. Препринт, Новосибирск, 1985.
16. Азатян В.В., Динабург Е.Н., Наморадзе Н.А. - ФГВ, 1973, т.9, №5,

с.716.

17. *Тавадян Л.А.* - Арм.хим.ж., 1987, т.40, №2, с.81.
18. *Мартоян Г.А., Тавадян Л.А.* - Кин. и кат., 1992, т.33, №3, с.491.
19. *Тавадян Л.А., Мартоян Г.А.* - Хим.физика, 1994, т.13, №5, с.24.
20. *Тавадян Л.А., Мартоян Г.А.* - Хим. ж. Армении, 1995, т. 48, №1-3, с.3.