

CHAIN REACTIONS

A. P. PURMAL'

The basic ideas of chain reactions, opened by M. Bodenstein early in the 20th century, are outlined. The succeeding discovery of branched chain reactions by N.N. Semenov was marked by Nobel prize in 1958. The peculiarities of branched chain reactions and their basic mechanisms foreshadowed the controlled proceeding of nuclear fission in a nuclear reactor and explosive proceeding in an atomic bomb.

Изложены основные положения теории цепных реакций, открытых в начале XX века М. Боденштейном. Последующее открытие Н.Н. Семеновым разветвленных цепных реакций было отмечено Нобелевской премией в 1958 году. Особенности протекания разветвленных цепных реакций и их основные закономерности предвосхитили будущее – регулируемое протекание ядерного деления в условиях атомного реактора и взрывное в атомной бомбе.

© Пурмаль А.П., 1998

ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

А. П. ПУРМАЛЬ

Московский физико-технический институт,
Долгопрудный Московской обл.

Цепные реакции – это химические превращения или ядерные процессы, в которых появление промежуточной активной частицы (свободного радикала, атома, возбужденной молекулы в химических превращениях, нейтрона в ядерных процессах) вызывает многократное превращение исходных химических веществ или ядерных материалов. Химические цепные реакции были открыты в начале XX века.

Определение цепных химических реакций для читателей, познакомившихся со статьями о катализе, может быть более кратким: цепными называют каталитические реакции, в которых катализаторами являются свободные атомы, радикалы, возбужденные частицы. Цепные и каталитические реакции объединяет общий признак – их цикличность (рис. 1).

В каталитическом цикле реакций (1, 2 и 3 на рис. 1, а) при взаимодействии частицы катализатора Е с реагентом А происходит активация А: константа скорости реакции ЕА с В намного больше, чем константа скорости некаталитической реакции А с В. В завершающей цикл реакции 3 образуется продукт реакции Р и регенерируется частица катализатора Е, вновь вступающая во взаимодействие с А – в реакцию активации А, 1. Очевидно, что скорость образования Р не может превышать скорость активации А в реакции 1. Иная картина наблюдается в цепной реакции. Образование Р в реакции 3 (рис. 1, б) сопровождается регенерацией активной частицы А*, вступающей во взаимодействие с В, такое же, как и для частицы А*, образовавшейся в стадии активации (i). Возникает цикл многократно повторяющихся реакций (1–3). Результатом является то, что образование одной активной частицы А* в реакции (i) приводит к образованию ν частиц продукта реакции. Эту характеристику реакции ν называют длиной цепи, а определить ее можно как отношение скорости w₃ образования Р к скорости w_i

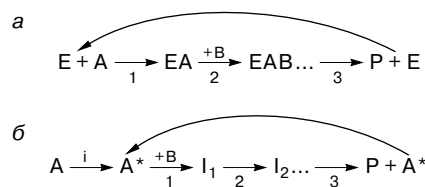
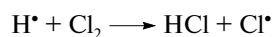
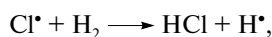


Рис. 1. Схема протекания каталитической (а) и цепной (б) реакций: А, В – реагенты, Е – катализатор, I₁, I₂, ... – промежуточные вещества, в том числе и активные частицы

образования активных частиц A^* : $v = w_3/w_i$. Величина v зависит не только от природы реагирующих веществ, но и от условий опыта: концентрации реагентов, температуры, интенсивности света, а порой также от таких факторов, как степень чистоты реагентов, материал реакционного сосуда, его размеры, характер обработки стенок реактора и т.п. Это еще одна особенность цепных реакций, отличающая их от обычных каталитических реакций.

Термин “цепные реакции” был предложен М. Боденштейном, обнаружившим в 1913 году, что в некоторых фотохимических реакциях (например, $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$, $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$) один поглощенный фотон вызывает превращение десятков тысяч молекул. Это было удивительное открытие, казавшееся противоречащим общепринятому закону квантовой эквивалентности, сформулированному ранее Штарком и Эйнштейном: при поглощении одного фотона химическое превращение может претерпеть одна молекула. Для согласования своих результатов с этим законом Боденштейн предположил, что при поглощении света образуется возбужденная частица Cl_2^* , которая и вызывает повторяющуюся последовательность темновых реакций (цепь) превращения Cl_2 и H_2 или CO и Cl_2 в $2HCl$ или в $COCl_2$. В 1916 году В. Нернст (Нобелевская премия, 1920 год) высказал предположение об атомарной природе активных частиц и предложил механизм цепных реакций с участием атомов Cl^* . Поглощение фотона приводит к образованию из молекулы Cl_2 двух атомов Cl^* , которые вступают в реакции:



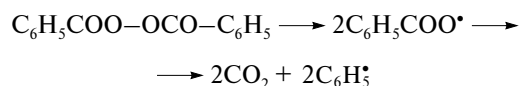
Атом Cl^* , образовавшийся во второй реакции, идентичен атому Cl^* , вступившему в первую реакцию, поэтому последовательность реакций первой и второй может повториться много раз, как повторяются звенья цепи.

ЦЕПНОЙ МЕХАНИЗМ И ЕГО СТАДИИ

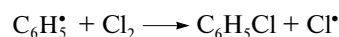
Стадии цепных реакций. Любая цепная реакция включает три основные стадии: иницирование (зарождение цепи), продолжение и обрыв цепи. Иницированием называется стадия, в которой из валентнонасыщенных молекул исходных веществ образуются переносчики цепи — активные частицы, участвующие в последующих реакциях, которые приводят к расходованию исходных веществ и образованию продуктов. Последовательные реакции продолжения цепи составляют так называемый цикл продолжения цепи (ЦПЦ) или звено цепи. Число звеньев цепи, ее длина ν достигает порой 100 000. Переносчики цепи сталкиваются не только с частицами реагентов, но и друг с другом или со стенкой реакционного сосуда, при этом они гибнут.

Рассмотрим подробнее стадии цепной реакции. Иницирование, или реакция зарождения цепи, —

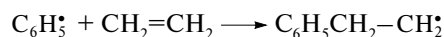
наиболее энергоемкая стадия цепных реакций, ее энергия активации определяется энергией разрываемой химической связи (обратная реакция безактивационная). Поэтому образование активных частиц из молекул исходных веществ происходит лишь при достаточно высоких температурах или при воздействии света, ионизирующего излучения, ускоренных электронов и т.п. При отсутствии энергетического воздействия образование активных частиц может происходить при обычных температурах лишь в присутствии инициаторов — веществ, в молекулах которых энергия разрыва химической связи существенно меньше, чем в молекулах исходных веществ. Типичные инициаторы реакций превращения органических веществ — диазосоединения, органические пероксиды и гидропероксиды (это зависит от вида реакции). При невысоких температурах с заметной скоростью происходит их распад с образованием свободных радикалов, как, например:



Переносчики цепи образуются при последующих реакциях таких радикалов с молекулами реагентов, например:

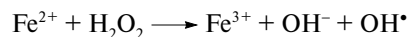


или



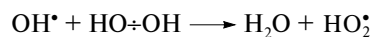
В реакциях зарождения цепи распад валентнонасыщенной молекулы приводит к образованию двух свободных радикалов, обладающих неспаренным электроном. Такие реакции отображают обобщенной записью $0 \rightarrow 2$.

В растворах иницирование может происходить в результате переноса электронов. Обычно в реакции участвуют ионы переходного металла. Инициатором многих цепных реакций служит, например, реактив Фентона $H_2O_2-FeSO_4$, в котором активные частицы OH^* образуются при взаимодействии

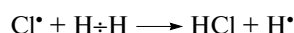


Инициаторы ускоряют образование активных частиц, то есть являются катализаторами иницирования, но в отличие от катализаторов обычных (нецепных) процессов они расходуются. Поэтому их часто называют расходующимися катализаторами.

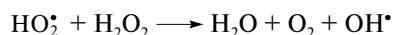
Цикл реакций продолжения цепи, или звено цепи, включает две, три, а иногда и большее число реакций свободных радикалов с исходными веществами. Нечетное число валентных электронов не может измениться в результате реакции радикала с молекулой, и ее продуктами будут другой радикал и молекула, как, например:



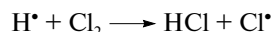
или



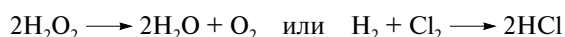
Образовавшийся радикал вновь вступает в реакцию продолжения цепи. Звено цепи завершается реакцией, в которой происходит регенерация исходного радикала:



или

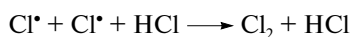


Сумма реакций цикла продолжения цепи отражает стехиометрию химического превращения:

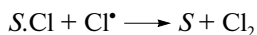


Реакции продолжения цепи характеризуют небольшие энергии активации. Концентрация активных частиц в результате их участия в реакциях цикла продолжения цепи не меняется – частицы эти выступают как катализатор реакции. В обобщенной форме записи реакции продолжения цепи принято представлять как реакции $1-1'$.

Обрыв цепи или реакция гибели переносчиков цепи происходит при их встрече в реакциях $1+1 \longrightarrow 0$, которые называют реакциями квадратичного обрыва. Реже осуществляется реакция перекрестного обрыва цепи $1+1' \longrightarrow 0$. В газовой фазе эти реакции обычно протекают с участием любой третьей частицы, играющей роль катализатора реакции обрыва цепи:



Роль HCl в этой реакции заключается в том, что-бы принять на себя хотя бы небольшую долю энергии, выделяющейся при образовании связи Cl–Cl. При отсутствии третьей частицы образующаяся “горячая” молекула Cl_2^* , обладая энергией, равной энергии связи Cl–Cl, при первом же колебании развалится на 2Cl^{\bullet} . Другой путь гибели переносчика цепи – его адсорбция на стенке сосуда S :



Как видно из приведенных примеров, роль катализатора обрыва цепи играет в этом случае поверхность S . Поскольку скорость такой реакции пропорциональна $[\text{Cl}^{\bullet}]$ (или другого радикала), их называют реакциями линейного обрыва цепи и обозначают как $1 \longrightarrow 0$. В растворе пара сталкивающихся радикалов в качестве третьей частицы всегда имеет молекулу растворителя. Диффузия же активных частиц к стенкам сосуда происходит в растворах медленно. Этим и определяется то, что в газовых реакциях чаще реализуется линейный обрыв цепи, а в растворах – квадратичный или перекрестный.

Еще одна возможность гибели радикала – его взаимодействие с ингибитором. Так называют вещества, быстро реагирующие с переносчиком цепи с образованием частиц, не участвующих в реакциях продолжения цепи. Химическая природа ингибитора может быть различной – и молекулярной и радикальной. Так, например, оксид азота NO^{\bullet} подавляет цепной процесс полимеризации, образуя с R^{\bullet} нитрозосоединение RNO . Но и молекулярный кислород подавляет полимеризацию: образующийся из R^{\bullet} и O_2 пероксидный радикал RO_2^{\bullet} не участвует в реакциях продолжения цепи. Используя добавки инициаторов и ингибиторов можно управлять цепными реакциями при неизменности таких характеристик, как температура или концентрация реагентов.

Ингибиторы используют как добавки, увеличивающие срок хранения технических и пищевых жиров, срок службы полимерных материалов, пригодности лекарственных препаратов и т.п. Эффективными природными ингибиторами процессов цепного окисления органических веществ служат аскорбиновая кислота (витамин С) и токоферол.

ВАЖНЕЙШИЕ ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

В химической технологии осуществляются цепные процессы полимеризации неперелых соединений с получением таких материалов, как поливинилхлорид, полистирол, полиэтилен, тетрафторэтилен (тефлон), и многих других, многочисленные реакции окисления органических веществ кислородом, то есть получение из природного углеводородного сырья спиртов, кетонов, кислот, получение этилена и моторных топлив крекингом нефти, производство различных хлорсодержащих органических веществ: растворителей, хладагентов. Циклы продолжения цепи этих реакций представлены на рис. 2.

К цепным относятся два “крупнотоннажных” экологически важных атмосферных процесса: со-окисление метана и NO до формальдегида и NO_2 и протекающий в облачных каплях процесс формирования кислотных дождей (см. рис. 2).

Как протекают цепные реакции? В начальный момент времени концентрация переносчиков цепи в реагирующей химической системе равна нулю. При введении инициатора или энергетическом воздействии на систему начинается образование переносчиков цепи со скоростью инициирования $w_{\text{ин}}$. Одновременно происходят реакции продолжения цепи, которые характеризуются относительно небольшими энергиями активации, и протекают практически безактивационные процессы обрыва цепи на стенке или в объеме сосуда.

Обычно цикл продолжения цепи состоит из двух-трех реакций и более, причем одна из них характеризуется большей (сравнительно с другими) энергией активации и является скоростьюопределяющей (лимитирующая стадия). Ее скорость обычно

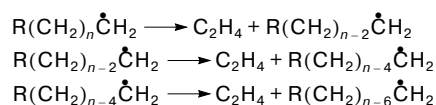
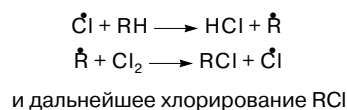
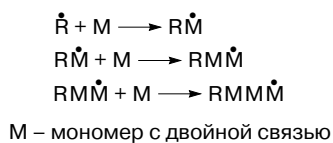
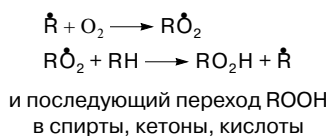


Рис. 2. Реакции цикла продолжения цепи для основных технологических и атмосферных цепных процессов

равна скоростям всех остальных реакций цикла продолжения цепи ($w_{пр}$), но концентрация радикалов, участвующих в этой лимитирующей стадии, наибольшая. Поскольку гибель радикалов происходит безактивационно, основной реакцией обрыва цепи будет гибель тех радикалов, концентрация которых больше, чем других, то есть радикалов, участвующих в лимитирующей стадии цикла продолжения цепи.

Число N переносчиков цепи в единице объема в каждый момент времени t в простейшем случае гибели на стенке выражается уравнением

$$\frac{dN}{dt} = w_{ин} - gN, \quad (1)$$

которое имеет решение

$$N = (w_{ин}/g)(1 - e^{-gt}), \quad (2)$$

где g – так называемый фактор гибели переносчиков цепи (фактор обрыва цепи), равный в простейшем случае константе скорости k_0 обрыва цепи на стенке. Из (2) следует, что $N = 0$ при $t = 0$, а со временем N достигает значения $w_{ин}/k_0$. Скорость цепных реакций w пропорциональна N и возрастает от $w = 0$ до значения, определяемого выражением

$$w = k_{пр}[A]w_{ин}/k_0,$$

где $[A]$ – концентрация реагента или одного из реагентов, подвергающегося превращению по цепному механизму; $k_{пр}$ – константа скорости лимитирующей стадии цикла продолжения цепи.

Различают два режима протекания процесса: начальный, нестационарный, соответствующий пе-

риоду роста N и скорости w , и стационарный, при котором N и w достигают постоянных значений. Характерные значения k_0 – десятки c^{-1} , поэтому, согласно (2), период нестационарности характеризуется обычно долями секунды. Большую же часть времени цепные реакции протекают стационарно. Гибель активных частиц на стенках часто происходит безактивационно, практически при каждом столкновении со стенкой, то есть скорость их гибели определяется диффузией. Этим и объясняется то, что одна и та же реакция при тех же давлении и температуре в сосуде большого диаметра может протекать быстрее, чем в малом.

При введении ингибитора возникает дополнительная взаимосвязь гибели переносчиков цепи с константой скорости $k_{инг}$ и скорость w' цепных реакций определяется как

$$w' = k_{пр}[A]w_{ин}/(k_0 + k_{инг}[Ing]),$$

где $[Ing]$ – концентрация ингибитора. Если константа скорости $k_{инг}$ велика настолько, что уже при малых $[Ing]_0$ произведение $k_{инг}[Ing]_0 \gg k_0$, то в течение некоторого времени, пока выполняется это неравенство, скорость образования продукта будет ничтожно мала по сравнению со скоростью w цепных реакций при отсутствии ингибитора – на графике зависимости концентрации продукта от времени будет наблюдаться так называемый период индукции (рис. 3).

Разветвленные цепные реакции. Рассмотренные реакции известны как неразветвленные цепные реакции. Но само это наименование появилось лишь после того, как Н.Н. Семенов открыл цепные реакции

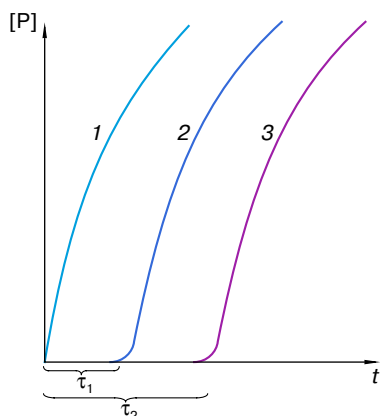
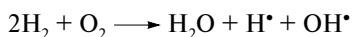
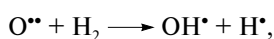
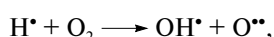
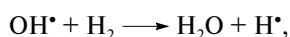


Рис. 3. Зависимость концентрации продукта реакции P от времени протекания реакции: 1 – при отсутствии ингибитора, 2 – в присутствии сильного ингибитора, 3 – то же, при удвоенной начальной концентрации ингибитора, $\tau_2 \approx 2\tau_1$

нового типа, названные им разветвленными. С ростом температуры или давления скорость таких реакций возрастала не постепенно, а скачком – от практического отсутствия до вспышки, самовоспламенения. Такой переход происходил при малом изменении температуры или давления, изменении отношения поверхности сосуда к его объему, добавках инертного газа. Эти явления были названы критическими или предельными, а уравнение для скорости разветвленных цепных реакций вида $w = Ae^{\phi t}$ (где $A = f(c_i)$, c_i – концентрация веществ, ϕ – положительная величина) получило имя Семенова.

Особенностью разветвленных цепных реакций является то, что в результате реакции цикла продолжения цепи образуются не только продукты, но и дополнительные активные частицы. Так, в случае реакций H_2 с O_2 цикл продолжения цепи складывается из реакций:



Такой цикл реакций называют циклом продолжения цепи с разветвлением. Каждая из образованных частиц H^\bullet и OH^\bullet начинают новый цикл продолжения цепи с разветвлением. В результате этого скорость образования активных частиц, их концентрация и соответственно скорость реакции лавинообразно нарастают и вся реакция завершается за доли секунды в режиме вспышки, самовоспламенения горючей смеси. Приведенная суммарная запись реакцией цикла продолжения цепи иллюстрирует физическую суть разветвленных цепных реакций. Теплота

реакции $2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$, равная 483 кДж/моль, не рассеивается, а частично трансформируется в химическую энергию активных химических частиц H^\bullet и OH^\bullet . Очевидно, что как разветвленные могут протекать только экзотермические реакции – окисление водорода, паров фосфора и серы, метана и других углеводородов, сероуглерода CS_2 , монооксида углерода, силана SiH_4 , разложение $NOCl_3$. Для всех этих реакций характерно существование так называемого полуострова воспламенения – области давления и температуры, при которых реакция протекает с воспламенением по уравнению Семенова.

Вернемся к уравнению (1). Фактор разветвления, размножения активных частиц f ($f = k_2[O_2]$ для реакции H_2 с O_2) противоположен фактору их гибели g , и (1) можно описать уравнением

$$\frac{dN}{dt} = w_{ин} - (g - f)N,$$

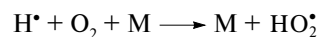
которое имеет стационарное решение

$$N = w_{ин}/(g - f). \quad (3)$$

С ростом f или уменьшением g число переносчиков цепи N и скорость реакции будут постепенно возрастать. При переходе же через условие $f = g$ произойдет скачок скорости. Если $f > g$, решением приведенного уравнения будет

$$N = w_{ин}(e^{\phi t} - 1)/\phi \approx w_{ин}e^{\phi t}/\phi, \quad (4)$$

где $\phi = f - g$. При этом N и w будут со временем лавинообразно нарастать. Переход через условие $g = f$ при изменении внешних условий будет происходить при очень малых изменениях g или f , если g лишь немного превышает f . При очень малых давлениях смеси H_2 с O_2 обрыв цепи на стенках из-за быстрой диффузии H^\bullet преобладает над разветвлением. Увеличение давления смеси приводит к уменьшению g и росту $f = k_2[O_2]$. При достижении критического условия $f = g$ произойдет переход от стационарного к лавинообразному протеканию реакции. Чем выше температура, тем больше k_2 , то есть при более высокой температуре переход этот произойдет при меньших давлениях. Предельное, критическое значение давления уменьшается с ростом температуры. Однако при дальнейшем увеличении давления самовоспламенение столь же резко при малом изменении давления прекращается. Причина состоит в том, что с ростом давления растет значимость три-молекулярной реакции гибели активной частицы



(HO_2^\bullet не участвует в реакциях продолжения цепи, а образование HO_2^\bullet , подобно образованию Cl_2 из $2Cl^\bullet$, происходит безактивационно, но лишь при отводе хотя бы части энергии от образующейся HO_2^\bullet). При переходе через условие $g = f$, то есть при превышении скорости такого обрыва цепи $k_3[H^\bullet][O_2][M]$ над скоростью разветвления $k_2[H^\bullet][O_2]$ самовоспламенения не наблюдается. Чем выше температура

(чем больше k_2), тем при больших давлениях будет происходить этот переход. Первый (нижний) и второй (верхний) пределы самовоспламенения, сближающиеся с уменьшением температуры, образуют характерную фигуру полуострова воспламенения (рис. 4). Качественно тот же эффект предельных яв-

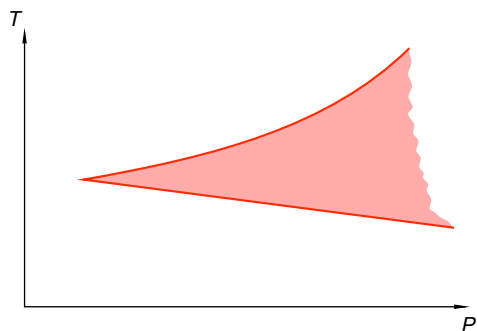
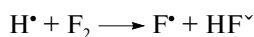


Рис. 4. Характерный вид полуострова воспламенения. Область давлений – десятки торр, температур – сотни градусов

лений и существование полуострова воспламенения будут и в случае повышения давления горючей смеси добавками инертных газов.

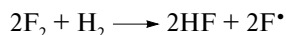
Реакции с энергетическим разветвлением цепи. Эти реакции в своем поведении не отличаются от разветвленных радикально-цепных. Отличие же их в том, что энергия экзотермических реакций продолжения цепи переходит не прямо в химическую энергию атомов и радикалов, а предварительно в энергию колебательного возбуждения конечных или промежуточных продуктов реакции. Так, в реакции $\text{H}^\bullet + \text{F}_2$ с ее энерговыделением 405 кДж/моль часть энергии (~50 кДж/моль) переходит в энергию возбуждения HF:



Энергии колебательного возбуждения HF и H_2 близки. Происходит быстрый перенос энергии с HF^\sim на H_2 . Колебательно-возбужденная частица H_2^\sim быстро взаимодействует с F_2 :

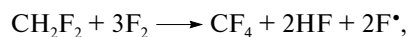
- 1) $\text{H}^\bullet + \text{F}_2 \longrightarrow \text{F}^\bullet + \text{HF}^\sim$,
- 2) $\text{HF}^\sim + \text{H}_2 \longrightarrow \text{HF} + \text{H}_2^\sim$,
- 3) $\text{H}_2^\sim + \text{F}_2 \longrightarrow \text{HF} + \text{H}^\bullet + \text{F}^\bullet$

Сумма приведенных реакций 1)–3)



отражает результат цикла продолжения цепи – образование не только продукта реакции, но и активных частиц – атомов F^\bullet . Энергетическое разветвление может происходить и без передачи колебательной энергии на реагент. При фторировании углеводородов образуется колебательно возбужденная частица CHF_3^\sim : $\text{CHF}_2^\bullet + \text{F}_2 \longrightarrow \text{F}^\bullet + \text{CHF}_3^\sim$, быстро распа-

дающаяся на HF и CF_2 . Последующая реакция CF_2 с F_2 приводит к размножению активных частиц: $\text{CF}_2 + \text{F}_2 \longrightarrow \text{CF}_3^\bullet + \text{F}^\bullet$. Сумма реакций цикла продолжения цепи для фторирования CH_2F_2 , например, запишется как

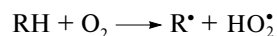


то есть реализуется разветвленно-цепная реакция.

Реакции с вырожденным разветвлением. Такое название получили многочисленные радикально-цепные реакции, для которых характерно самоускорение, описываемое уравнением Семенова с очень малыми значениями ϕ . Для таких реакций не наблюдается перехода в режим самовоспламенения или взрыва. По достижении некоторой максимальной скорости реакции замедляются (рис. 5). С этим связано второе название таких реакций – вырожденный цепной взрыв. Характерное время их ускоренного протекания не доли секунды, а десятки минут и часов. Различие величин ϕ определяется различием механизмов. Рассмотрим, например, цепное окисление углеводородов. В этом случае цикл продолжения цепи включает следующие реакции:

- 1) $\text{R}^\bullet + \text{O}_2 \longrightarrow \text{RO}_2^\bullet$,
- 2) $\text{RO}_2^\bullet + \text{RH} \longrightarrow \text{ROOH} + \text{R}^\bullet$

При отсутствии инициатора инициирование происходит по реакции



Радикалы HO_2^\bullet не участвуют в цикле продолжения цепи и исчезают в различных реакциях гибели на стенке и в объеме. Концентрации частиц R^\bullet и RO_2^\bullet за доли секунды достигают своего стационарного значения, определяемого уравнением 2), а ROOH накапливается в системе и служит инициатором:

- 3) $\text{RO}-\text{OH} \longrightarrow \text{RO}^\bullet + \text{OH}^\bullet$,
- 4) $\text{RO}^\bullet + \text{RH} \longrightarrow \text{ROH} + \text{R}^\bullet$,
- 5) $\text{OH}^\bullet + \text{RH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R}^\bullet$

Таким образом, по мере протекания реакции и накопления ROOH скорость инициирования растет:

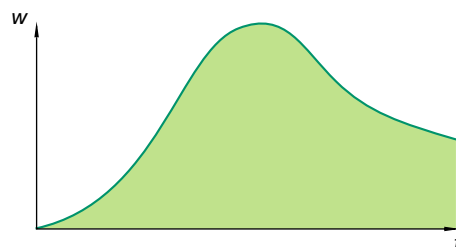
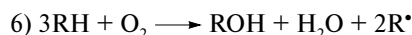


Рис. 5. Характерный вид зависимости скорости вырожденно-разветвленной цепной реакции от времени. Закрашенная площадь под графиком $w = f(t)$ соответствует количеству израсходованных реагентов

$w_{ин} = k_{ин}[RH][O_2] + k_3[ROOH]$. Чем больше $w_{ин}$, тем больше скорость образования ROOH, а чем больше [ROOH], тем больше скорость образования активных частиц. Сумма приведенных реакций



не отличается от аналогичной для разветвленно-цепных реакций, и если бы распад ROOH на RO^* и OH^* происходил с характерным временем, соизмеримым со временем развития звена цепи, то не было бы отличия в их поведении. В действительности же эти времена сильно разнятся. Одна реакция разветвления 3) приходится на многие тысячи реакций 1) и 2), составляющих цикл продолжения цепи неразветвленного окисления RH. Рост [ROOH] в ходе реакции мог бы тем не менее привести к тому, что величины $k_3[ROOH]$ и $k_1[R^*][O_2] = k_2[RO_2^*][RH]$ стали бы соизмеримы. Этого не происходит из-за того, что ROOH — нестабильный промежуточный продукт, и со скоростью, намного большей, чем скорость реакции 3), происходит превращение ROOH в стабильные продукты окисления RH — спирты, кетоны, кислоты (реакция 6)).

Поскольку $w_6 \gg w_3$, не происходит значительно накапливания ROOH, а по мере его накапливания расход RH по реакциям 1), 2) и 6) оказывается столь большим, что скорость всех реакций с участием RH падает значительно. Рассмотренными факторами и определяются характерные особенности вырожденно-разветвленных цепных реакций:

- рост скорости на начальных стадиях, описываемых уравнением $w = Ae^{\phi t}$, но с очень малым ϕ ;
- уменьшение скорости реакции на более поздних стадиях.

Предельные явления для вырожденно-разветвленных цепных реакций наблюдаются, но выраже-

ны они не столь ярко, как для разветвленных. Переход от медленно протекающей реакции к медленно ускоряющейся не столь заметен, как переход от практического отсутствия реакции к вспышке. К реакциям с вырожденным разветвлением относятся многочисленные реакции окисления не только углеводородов, но и большинства других органических соединений, поскольку их общим свойством является промежуточное образование ROOH.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н.Н. Цепные реакции. Л.: Госхимтехиздат, 1934.
2. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1969.
3. Налбандян А.В., Варданян И.А. Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1986.
4. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. шк., 1988.
5. Пурмаль А.П. Простая кинетика сложных реакций. М.: МФТИ, 1998.

* * *

Анатолий Павлович Пурмаль, доктор химических наук, главный научный сотрудник Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, профессор МФТИ и Высшего химического колледжа РАН. Область научных интересов: окислительно-восстановительные реакции в растворах, катализ ионами металлов, химия процессов в окружающей среде. Автор более ста научных публикаций, нескольких учебных и научно-популярных изданий.