



3.5 链反应

1、单链反应的特征

在传递过程中，每步元反应产生的自由基数目等于消耗的自由基数目。



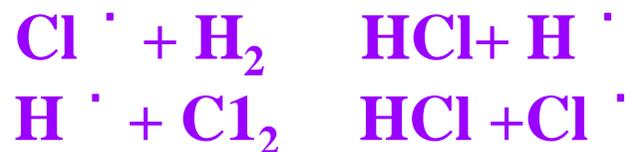
一般分三个阶段：

(1) 链的引发：（光照或电火花引发下）



“Cl·”表示氯自由基，黑点表示有未成对电子。

(2) 链的传递：



(3) 链的终止：



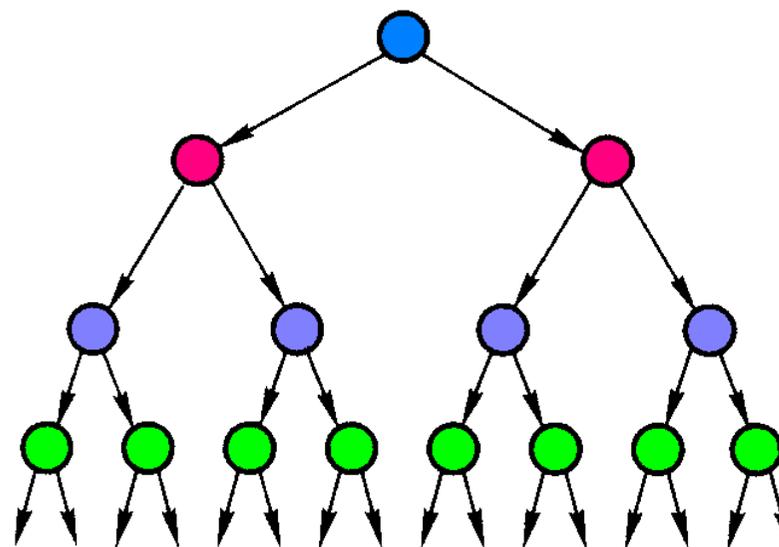


3.5 链反应

2. 支链反应

(1) 支链反应

在链传递过程中产生的自由基数目多于消耗的自由基数目的反应称为支链反应。



支链反应示意图

爆炸反应

链爆炸

链传递物产生的比消耗的多，一定的 T 、 p 下，反应速度猛增，导致爆炸。

热爆炸

反应热散失不掉，使 T 升高，反应速度增大，放热更多，温升更快，恶性循环使反应速率在瞬间大到无法控制，导致爆炸。



3.5 链反应

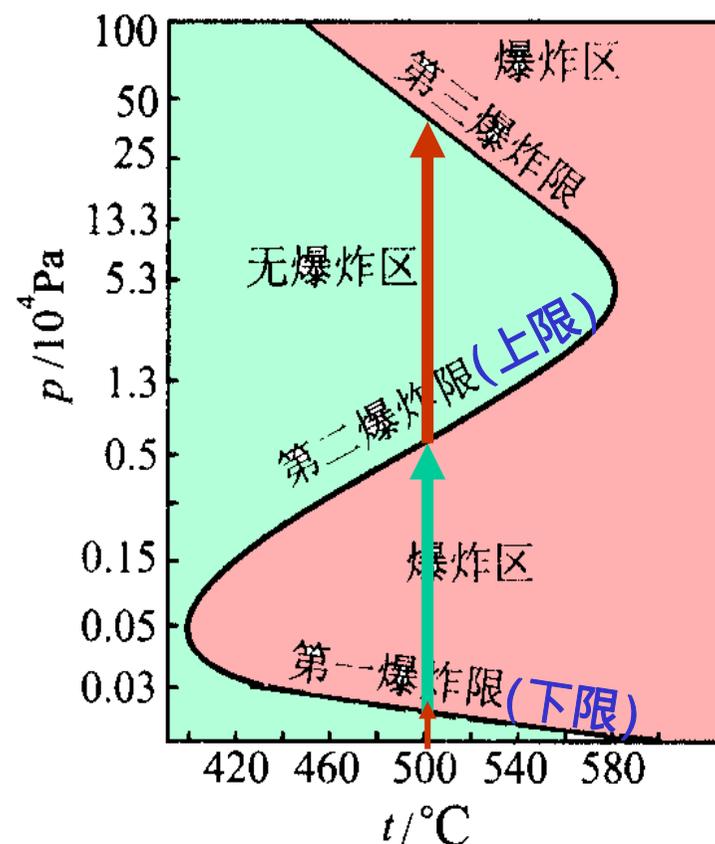
(2) 爆炸界限

400 以下时， H_2 和 O_2 的反应比较平稳，不会发生爆炸；

600 以上，任何压力都发生爆炸

400 ~ 600 区间，是否发生爆炸，由压力确定。

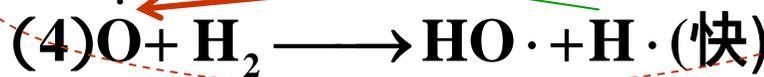
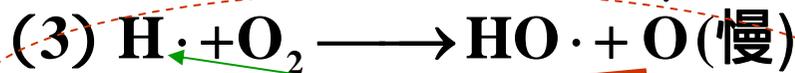
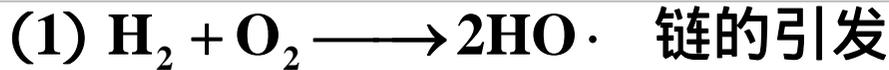
混合气在 500 时，
压力不超过 0.2kPa, 不会爆炸
(爆炸下限)
压力在 0.2 ~ 5 kPa 间都会爆炸；
压力高于 5kPa，不发生爆炸。
(爆炸上限)
压力再高到一定程度还会爆炸，
是第三爆炸界限



H_2 与 O_2 混合物 (2:1) 爆炸界限

温度越高，则爆炸界限越宽，
上限对温度越敏感；
下限与容器大小、表面性质等
有关。

(3) 支链反应的机理



链的分支

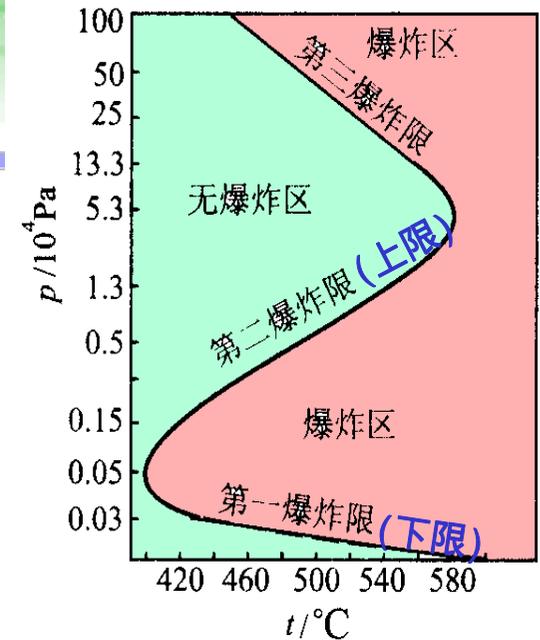


当压力很低时, $\text{H}\cdot$ 与其它分子碰撞机会少, $[\text{O}_2]$ 低, 活性粒子在器壁上销毁占优势, 不利于, 故不爆炸。

压力继续增加时, 有利于, 链发展速率急剧增加, 导致爆炸, 进入爆炸区 (下限)。

压力继续增加时, 气体浓度相当大, 存在相当量的惰性分子, 消耗 $\text{H}\cdot$, 生成不活泼的 $\text{HO}_2\cdot$, 有利于, 链销毁的速率大于链发展速率, 体系进入无爆炸区 (上限)。

压力再增高, , 在未扩散到器壁以前, 发生反应生成 $\text{HO}\cdot$, 进入爆炸区 (第三限)



H_2 与 O_2 混合物 (2:1) 爆炸界限

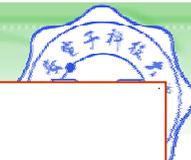


表 7.6 一些可燃气体在空气中的爆炸界限

可燃气体	在空气中的爆炸界限		可燃气体	在空气中的爆炸界限	
	低限	高限		低限	高限
H ₂	4	74	C ₂ H ₂	2.5	80
NH ₃	16	27	C ₆ H ₆	1.4	6.7
CS ₂	1.25	44	CH ₃ OH	7.3	36
CO	12.5	74	C ₂ H ₅ OH	4.3	19
CH ₄	5.3	14	(C ₂ H ₅) ₂ O	1.9	48
C ₂ H ₄	3.0	29	CH ₃ COOC ₂ H ₅	2.1	8.5
C ₂ H ₆	3.2	12.5			

对于支链反应，利用爆炸界限的原理，控制反应条件，达到防爆目的。可采取良好散热措施或控制原料量，使反应温度不至于升太高。为防止支链爆炸，对气体反应器加料时，要控制在爆炸低限；检修含有可爆炸性气体的设备时，先用蒸气或氮气充分吹风，稀释室内煤燃气泄漏时，通风，使室内的气体组成低于爆炸界限，确保安全。储存燃料的仓库，一定要通风良好，不要使其达到爆炸浓度。



3.5 链反应

利用爆炸界限，可制成“燃料空气炸弹”，破坏力是普通炸弹（TNT）的3~5倍，介于常规武器与核武器之间，可代替小型核武器。同时具有爆破、杀伤、窒息、燃烧等综合效应。

“燃料空气炸弹”在弹壳内装的不是火炸药，而是液体燃料。

如环氧乙烷，沸点为10.7℃，闪点为-18℃。

爆炸界限很宽，空气中含有质量分数为3%~100%的环氧乙烷都会引起爆炸。

1982年8月6日，以色列在黎巴嫩首都投下了一枚30多千克的燃料空气炸弹，使一座八层楼全部炸毁，死伤300余人

据说爆炸可在雷区打300m×12m的通道



3.5 链反应



3. 液体燃料的燃烧与变质

液体燃料（汽油、柴油）在发动机内的燃烧也是链式反应。

反应初期在光和氧气的作用下，生成过氧化物
过氧化物不稳定，易分解而产生自由基，引起链反应，
加速烃分子的转化，最后变成 CO_2 和 H_2O ，放出大量的
热，而使气体膨胀做功。

液体燃料在储存时，受光和氧气的作用而变质（称为光氧老化），反应速率比较慢。

3.5 链反应



4、防火、防爆炸以及减慢燃料变质的方法

(1) 消除产生自由基的因素。

严禁火种进火燃料库。

燃料库应避光和远离热源。因为光和热均能产生自由基。

事先加入抗氧化剂以消除自由基。

如在燃料时中加入少量酚类或醛类物质。

事先加入光稳定剂。

如水杨酸类、二苯甲酸等，因为它们能吸收紫外线。

(2) 控制可燃性气体的浓度。

要求库房通风良好，使可燃气体达不到爆炸浓度。

(3) 保持库房干燥。

因为 H_2O 电离出的 H^+ 也能催化加速光氧化。



5. 灭火措施

任何燃烧需要4个条件：
要有氧化剂；
要有燃烧剂；
温度达到着火点；
自由基达到一定浓度。

消除其中任何
一个均能灭火

- (1) 当木材、纸张、纤维材料、纺织品等着火时，一般用水灭火。
- (2) 当汽油、煤油、柴油、油脂以及易燃气体着火时，一般用CO₂灭火器灭火，不能用水。
- (3) 当电器着火时，首先切断电源，然后再用CO₂灭火，不能用水。
- (4) “消除自由基”。

许多卤代烃具有消除自由基的作用，有很好的灭火效率。

1211灭火剂 (CF₂ClBr) 优点：

灭火效率高。

清洁，灭火后几乎不留残余物，1211的沸点为-3.9℃。

博物馆、档案馆、图书馆等使用卤代烷灭火剂最理想。目前国产飞机、坦克、舰艇已用1211代替CO₂灭火器。