



Топливо и его использование

Лекция 7. Кинетика химических реакций.

Скорость химических реакций

Скорость гомогенной реакции – количество вещества, реагирующего в единице объема за единицу времени, т.е. изменение **концентрации** одного из компонентов реагирующей смеси за единицу времени.

Концентрация вещества C_A – количество (масса) вещества в единице объема, кмоль/м³; кг/м³.

Скорость гетерогенной реакции – количество вещества, реагирующего на единице поверхности за единицу времени.

Скорость гомогенной реакции



можно выразить как через скорость образования одного из продуктов реакции, так и через скорость расходования какого-либо исходного вещества:

$$+\frac{dC_M}{d\tau}; +\frac{dC_N}{d\tau} \quad \text{или} \quad -\frac{dC_A}{d\tau}; -\frac{dC_B}{d\tau}$$

В соответствии с уравнением реакции, на каждый израсходованный в реакции моль А расходуется

β молей вещества В

α и образуется δ молей продукта М,

и α молей продукта N.

При скорости расхода A в единице объёма за единицу времени $\frac{dC_A}{d\tau}$, скорость расхода В

$$\frac{dC_B}{d\tau} = \frac{\beta}{\alpha} \frac{dC_A}{d\tau}, \quad \frac{1}{\beta} \frac{dC_B}{d\tau} = \frac{1}{\alpha} \frac{dC_A}{d\tau}$$

Для скоростей образования продуктов по аналогии получаем

$$-\frac{1}{\alpha} \frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{1}{\beta} \frac{dC_B}{d\tau} = +\frac{1}{\gamma} \frac{dC_M}{d\tau} = \frac{1}{\delta} \frac{dC_N}{d\tau}$$

Поэтому скорость горения топлива можно выразить через скорость расходования горючих элементов или их смеси в целом, скорость расходования окислителя или скорость образования продуктов сгорания

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{\alpha}{\beta} \frac{dC_B}{d\tau} = \frac{\alpha}{\gamma} \frac{dC_M}{d\tau} = \frac{\alpha}{\delta} \frac{dC_N}{d\tau}$$

Классификация химических реакций

Реакции в зависимости от числа вступающих в них молекул подразделяются на:

- **мономолекулярные реакции**, в которых реагирует один род молекул, давая при этом одну или несколько новых молекул (*диссоциация*);
- **бимолекулярные реакции**, в которых взаимно реагируют две однородные или различные молекулы, давая одну или несколько новых молекул;
- **тримолекулярные реакции** и т.д.

Для протекания **моно**молекулярной реакции достаточно, чтобы один род молекул был способен вступать в реакцию (пришел в *реакционноспособное состояние*).

Би- и **три**молекулярные реакции могут происходить при столкновении *соответствующего* числа реагирующих молекул; они протекают через последовательные простые реакции (*стадии цепного механизма*) и называются **сложными**.

Экспериментально установлено, что скорость многих реакций может быть представлена уравнением вида

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k C_A^{n_1} C_B^{n_2}$$

показатели степеней n_1 , n_2 , ... принято называть **порядком реакции по реагентам** А, В, ...

Сумма $n_1 + n_2 + \dots$ называется **порядком реакции в целом**.

В реакциях горения порядок реакции, найденный опытным путем, ниже, чем следует из **закона действующих масс**: $(n_1 + n_2) < (\alpha + \beta)$.

Зависимость скорости химической реакции от температуры. Закон Аррениуса

При заданной концентрации реагирующих веществ *скорость реакции* характеризуется *константой скорости реакции*, зависящей *от температуры*.

Зависимость константы скорости от температуры предложена Св́анте Арр́ениусом (нобелевский лауреат 1903 г) в виде

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$$

или в дифференциальной форме:

$$\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{E}{RT^2}$$

E – энергия активации (кДж/моль),

k_0 – предэкспоненциальный множитель,

Размерность k_0 зависит от *порядка реакции*

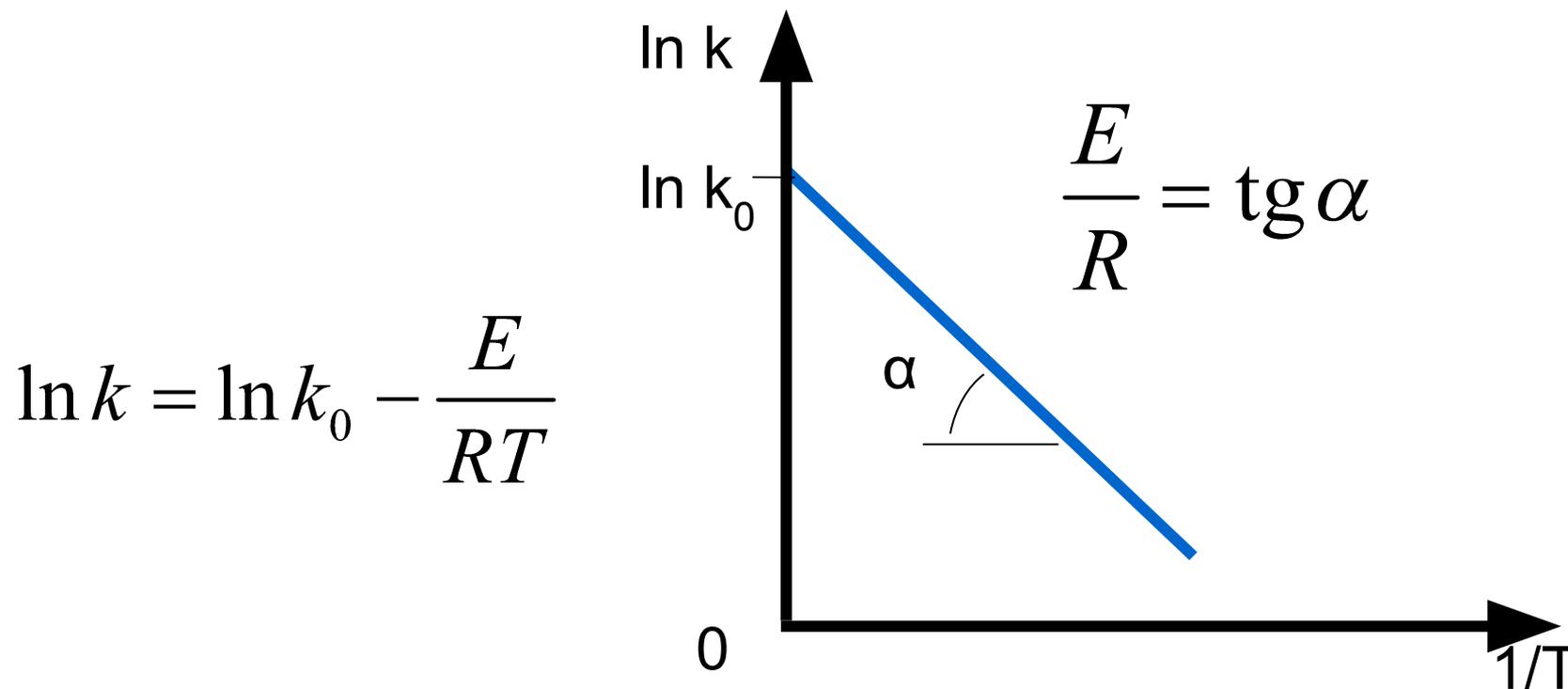
E, k_0 – кинетические константы (опытные значения);

$R = 8,314$ кДж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная,

T – абсолютная температура, К

$E/(RT)$ – безразмерная величина.

Зависимость константы скорости реакции от температуры в **"аррениусовых" координатах**



Гомогенная реакция 1-го порядка: $[k] = [k_0] = 1/\text{с}$;
 n-го порядка: $1/[\text{с}(\text{моль}/\text{м}^3)^{n-1}]$

Физический смысл энергии активации

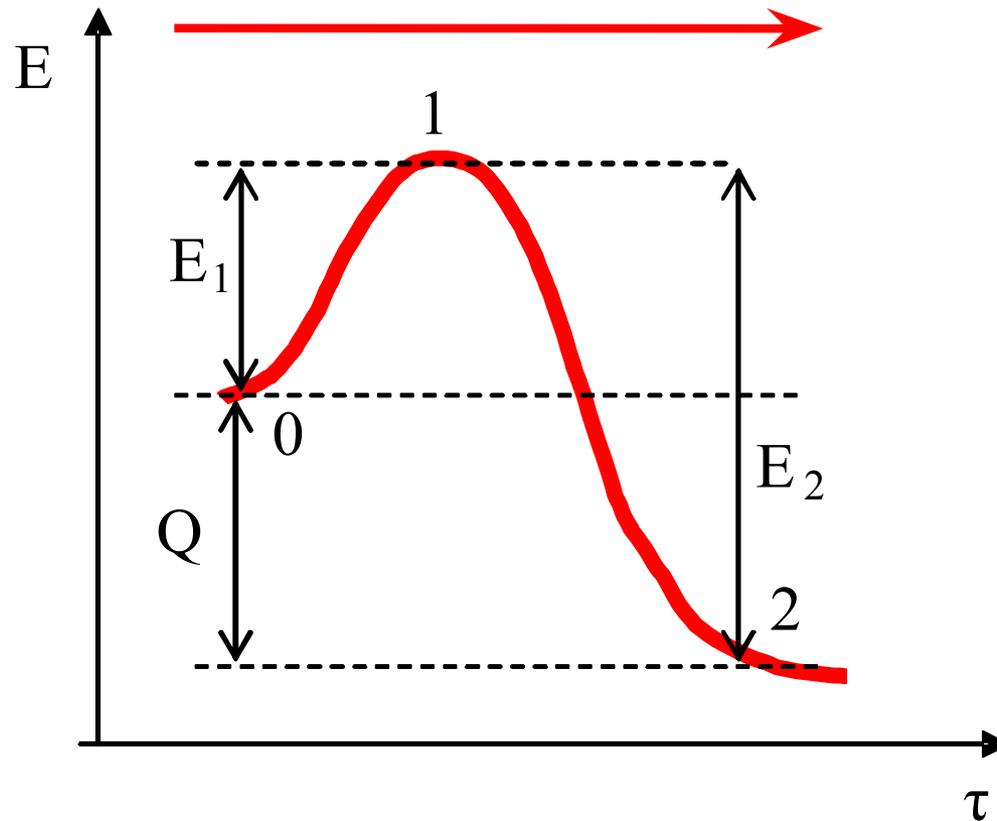
- Для начала реакции необходимо столкновение реагирующих молекул. Однако не все столкновения между молекулами приводят к реакции между ними. Если бы все столкновения приводили к реакции, то реакции протекали бы почти мгновенно.
- Для реакций с конечной скоростью число столкновений между молекулами, приводящих к химическому взаимодействию, – лишь часть общего числа столкновений.

Эффективными оказываются лишь столкновения между **активными молекулами**, которые в момент столкновения обладают некоторым **избытком энергии** по сравнению со средним ее значением (для данной температуры).

Энергия активации – избыточное количество энергии, которым должны обладать молекулы в момент столкновения, чтобы быть способным к данному химическому взаимодействию.

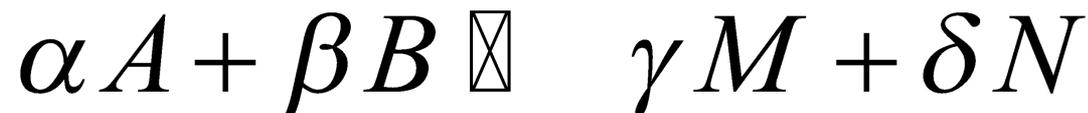
- **Активация** – процесс, при котором изменяется энергия молекул без химического превращения.
- **Теплота активации** – теплота, поглощаемая при образовании активных молекул.
- Между активными и нормальными молекулами существует равновесие, константа которого сильно зависит от температуры.

Диаграмма энергетических уровней реакции

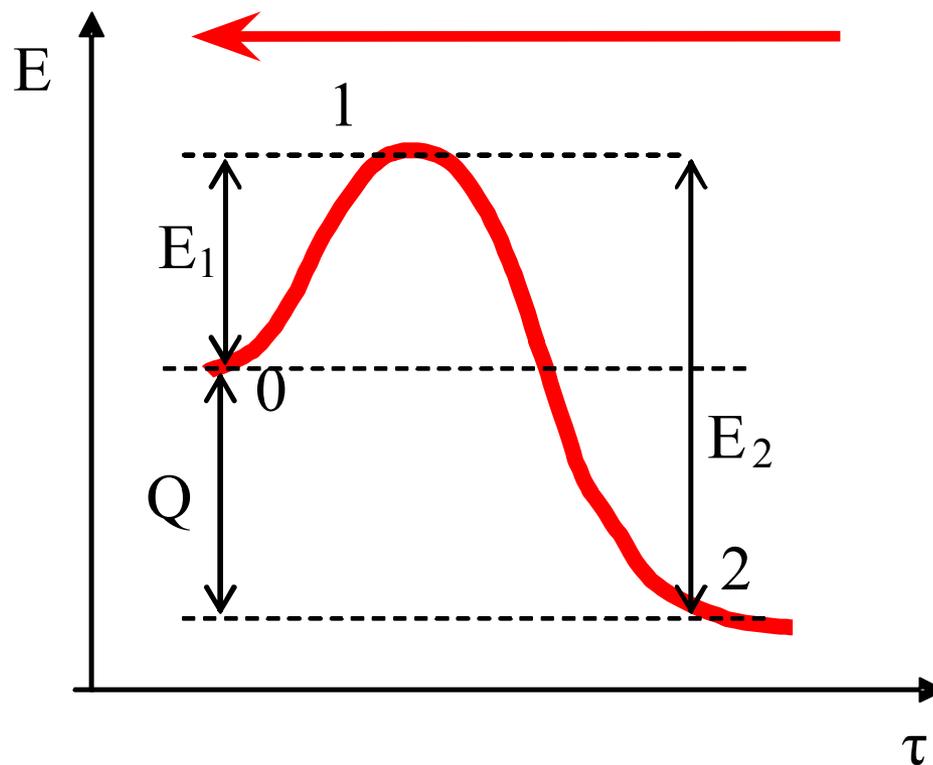


Молекулы исходных веществ в состоянии 0, поглощая энергию активации E_1 , переходят в активное состояние 1, в котором они могут реагировать, образуя продукты реакции (состояние 2) с выделением энергии E_2 .

- В **экзо**термических реакциях энергия E_2 , выделяемая на участке 1-2, больше, чем E_1 , поглощаемая при активации на участке 0-1;
- при этом разность $(E_2 - E_1)$ положительна и по абсолютной величине равна тепловому эффекту реакции Q , который условно считается отрицательным, т.к. тепло, выделяющееся в реакции, отводится от системы к окружающей среде.
- С учётом химической обратимости, одновременно в обратном направлении идёт **эндо**термическая реакция, для которой энергия активации $|E_2| > |E_1|$



Энергетические уровни обратной реакции



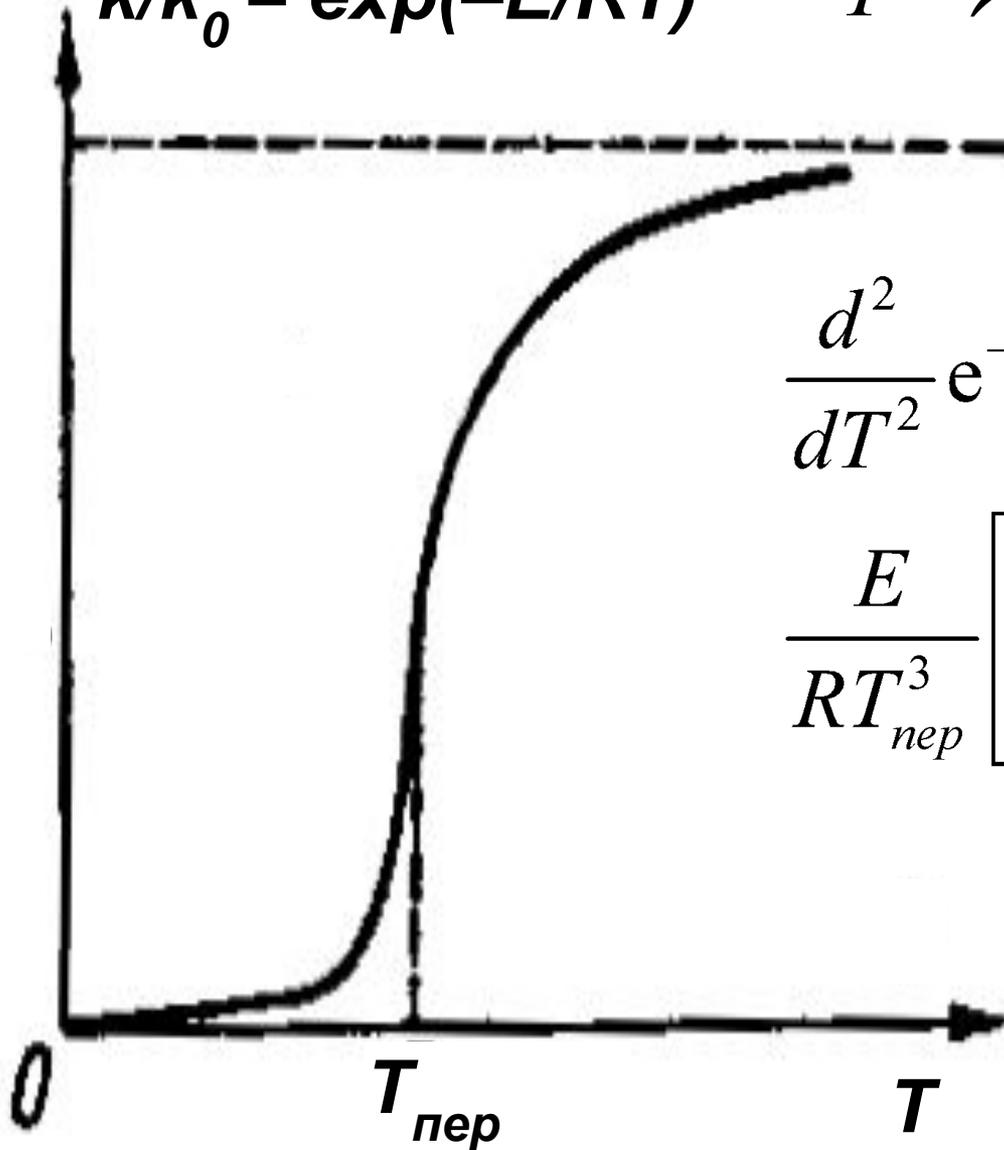
Молекулы исходных веществ в состоянии 2, поглощая энергию активации E_2 , переходят в активное состояние 1, в котором они могут реагировать, образуя продукты реакции (состояние 0) с выделением энергии E_1 . Энергии поглощается больше, чем выделяется.

Аррениусовская экспонента

$$k/k_0 = \exp(-E/RT)$$

$$T \rightarrow \infty: \exp(-E/RT) \rightarrow 1$$

1



Точка перегиба

$$\frac{d^2}{dT^2} e^{-E/(RT)} \Big|_{T_{пер}} =$$

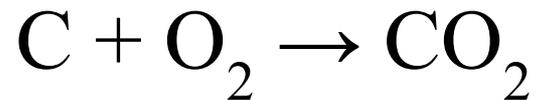
$$\frac{E}{RT_{пер}^3} \left[\frac{E}{RT_{пер}} - 2 \right] e^{-E/(RT_{пер})} = 0$$

$$T_{пер} = \frac{E}{2R}$$

Кинетика горения газов в смеси с воздухом

| Топливо | $E, \times 10^{-3}$ Дж/моль | $k_0,$ 1/с |
|-----------------|--------------------------------|----------------------|
| СО (сухой) | 96,8 | $7,05 \cdot 10^6$ |
| СО (влажный) | 96,3 | $1,40 \cdot 10^{12}$ |
| Водород H_2 | 129,0 | $2,14 \cdot 10^{14}$ |
| Метан CH_4 | 103,8 | $5,60 \cdot 10^{12}$ |
| Пропан C_3H_8 | 61,5 | $4,20 \cdot 10^{11}$ |

Гетерогенная реакция 1-го порядка (горение непористой частицы углерода)



$$-\frac{dC_{\text{O}_2}}{d\tau} \Rightarrow \frac{dC_{\text{O}_2}}{d\tau} = k C_{\text{O}_2} F$$

Размерность константы скорости реакции и предэкспоненциального члена $[k] = [k_0] = \text{м/с}$
 F – площадь внешней поверхности частицы, м^2