

## ФИЗИКА ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Лектор: Болегенова Салтанат Алихановна

+7 701 386 97 55

e-mail.: [Saltanat.Bolegenova@kaznu.kz](mailto:Saltanat.Bolegenova@kaznu.kz)

### ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ

Цель лекции – Дать понятие о химическом равновесии, его динамическом характере и условиях его смещении для обратимых реакций.

#### 3.1 Обратимые реакции

Обратимые реакции относятся к числу сложных реакций. Под *сложными реакциями* понимаются такие, в которых протекают одновременно несколько независимых друг от друга реакций, причем каждая из них подчиняется закону действующих масс. Например, скорость обратимой реакции:



складывается из двух скоростей, так, что

$$\frac{dm}{dt} = k_1 ab - k_2 mn \quad (13)$$

В условия равновесия  $\frac{dm}{dt} = 0$  и

$$\frac{ab}{mn} = \frac{k_2}{k_1} \quad (14)$$

Но согласно (3)  $\frac{ab}{mn} = K$  и поэтому

$$K = \frac{k_2}{k_1} \quad (15)$$

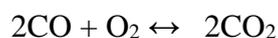
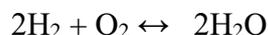
т.е. константа равновесия  $K$  равна отношению констант скоростей обратной и прямой реакций.

К числу типичных газовых обратимых бимолекулярных реакций относится реакция образования и разложения йодистого водорода:



На рисунке 1 показано протекание этой реакции во времени, полученное экспериментально. На графике представлены две кривые: верхняя относится к распаду йодистого водорода, нижняя – к его образованию. Обе кривые в пределе стремятся к общему предельному содержанию  $HJ$ , соответствующему равновесному содержанию  $HJ$  для данной температуры.

В области горения типичными обратимыми реакциями являются реакции диссоциации продуктов горения. Для обычных топлив таковыми являются пары воды и углекислоты, образование которых следует уравнениям:



Константы равновесия для этих реакций достаточно хорошо измерены.

Практическое значение эти реакции приобретают при весьма высокой температуре – около 2000<sup>0</sup>С.

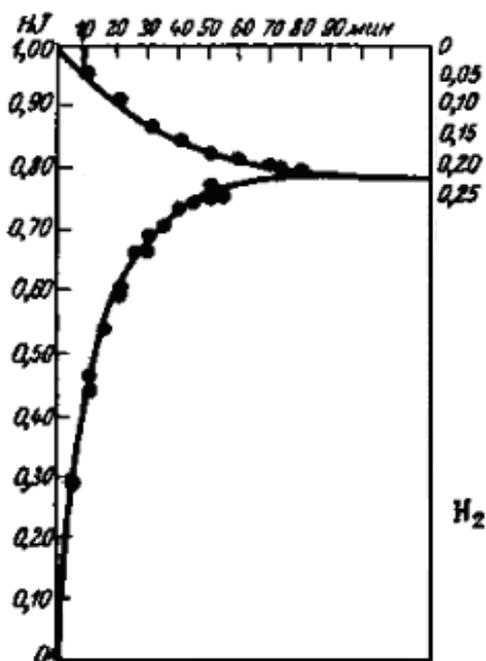


Рисунок 1 – Протекание реакции  $H_2 + J_2 \leftrightarrow HI + HI$  во времени; верхняя кривая – распад HI, нижняя кривая - образование HI

К числу характерных признаков рассматриваемых сейчас реакций (т.е. реакций обычного типа, протекание которых подчиняется законам классической кинетики) относится специфический закон изменения скорости реакции во времени в случае изотермического течения процесса.

Для реакций любого порядка, как обратимых, так и необратимых, скорость реакций всегда прогрессивно падает по мере протекания реакции вследствие уменьшения концентрации исходных веществ. Наибольшая скорость реакции соответствует начальному моменту времени (рисунок 2).

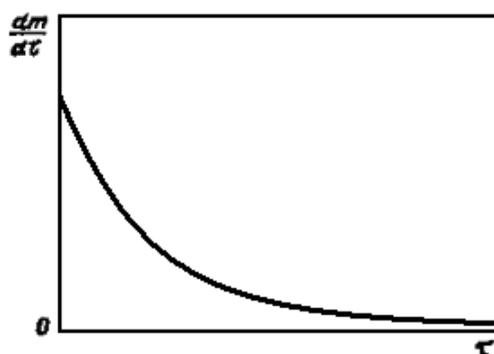


Рисунок 2 – Зависимость скорости реакции от времени

Эта картина отвечает, как уже говорилось, случаю изотермического течения реакции. В случае неизотермических условий вид этих кривых будет иной. Существеннейшее значение при этом имеют закономерности зависимости скорости реакции от температуры.

Следует иметь в виду, что только очень небольшое число химических реакций относится к реакциям простейшего типа – моно- и бимолекулярным. Химические превращения, особенно в случае реакций горения, происходят путем более сложных трансформаций и

более разнообразными способами, чем это указывается обычным химическим уравнением. Сложность и своеобразие наблюдаемых реакций горения является одной из причин, послуживших толчком к разработке кинетики нового типа – кинетики цепных и автокаталитических реакций, в которых определяющее значение имеет своеобразная кинетика промежуточных превращений.

Вследствие сложного характера превращений, суммарное поведение реакции в смысле зависимости скорости реакции от действующих в данный момент концентраций исходных веществ никогда не соответствует суммарному химическому уравнению и, как правило, не дает целочисленного порядка реакции. Последний может быть дробным, равно как может быть дробным порядок по каждому из компонентов.

Более того, порядок, определенный как сумма значений  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots$ , может не совпадать с порядком, определенным по величине показателя степени при давлении.

В силу всех этих обстоятельств оказывается целесообразным расширить понятие порядка реакции (точнее, понятие химического процесса в целом) введением реакции дробного порядка по каждому из участвующих в превращении исходных активных компонентов.

Это имеет большой практический смысл, так как при использовании того или иного процесса горения, в конце концов, быстрота сгорания определяется суммарными макроскопическими или, иначе, интегральными динамическими (кинетическими) закономерностями.

По аналогии с обычным представлением скорости реакции в виде произведения некоторой постоянной при данной температуре величины  $K$  на некоторую функцию от действующих концентраций исходных веществ можно в общем случае написать:

$$\frac{dm}{dt} = w = ka^{\nu_1} b^{\nu_2} c^{\nu_3} \dots \quad (17)$$

где  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$  в отличие от ранее упомянутых, могут быть дробными числами.

### 3.2 Зависимость скорости реакции от температуры

Важнейшим достижением химической кинетики на заре ее зарождения было установление законов температурного изменения константы скорости реакции – закона Аррениуса. Из опыта следовало, что скорости реакций очень сильно возрастали с температурой.

Аррениус на основании опытных данных нашел (1989), что для констант скоростей реакций в общем случае справедливо уравнение:

$$\frac{d}{dT} \ln k = \frac{E}{RT^2}, \quad (18)$$

где величина  $E$  называется *энергией активации*, физический смысл которой будет выяснен ниже.

Проинтегрировав предыдущее выражение методом разделения переменных, получим:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + const$$

или

$$k = const e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (19)$$

Закон в таком виде известен как закон *Аррениуса для температурной зависимости константы скорости реакции*.

Экспериментально полученное Аррениусом уравнение (18) практически совпадает по своему виду с уравнением (4), полученным Ван'т-Гоффом на основе теоретических

выкладок. Разница только в том, что в уравнение (4) входит тепловой эффект реакции  $Q$ , в уравнение (18) – энергия активации  $E$ . Используя оба эти уравнения, а также связь между константой равновесия и скоростями прямой и обратной реакций (15), можно найти, как  $Q$  и  $E$  связаны между собой. Из (4) с учетом (15) следует:

$$\frac{d}{dT} \ln K = \frac{d}{dT} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{d}{dT} \ln k_2 - \frac{d}{dT} \ln k_1 = \frac{Q}{RT^2} \quad (20)$$

В то же время из (18) вытекает:

$$\frac{d}{dT} \ln k_2 = \frac{E_2}{RT^2}, \quad \frac{d}{dT} \ln k_1 = \frac{E_1}{RT^2},$$

где  $E_1$  – энергия активации прямой реакции, а  $E_2$  – энергия активации обратной реакции. Следовательно,

$$\frac{d}{dT} \ln k_2 - \frac{d}{dT} \ln k_1 = \frac{E_2}{RT^2} - \frac{E_1}{RT^2} = \frac{E_2 - E_1}{RT^2}, \quad (21)$$

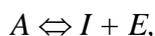
Поскольку левые части уравнений (20) и (21) равны, то следовательно, равны и их правые части:

$$\frac{Q}{RT^2} = \frac{E_2 - E_1}{RT^2},$$

Отсюда вытекает следующее равенство:  $Q = E_2 - E_1$ , которое и дает связь между тепловым эффектом реакции и энергией активации, а именно: тепловой эффект реакции равен разности энергий активации обратной и прямой реакций.

Если  $E_2 > E_1$ , то  $Q > 0$ , следовательно, реакция является *экзотермической*, т.е. идет с выделением тепла; если же  $E_2 < E_1$ , то  $Q < 0$ , следовательно, реакция является *эндотермической*, т.е. идет с поглощением тепла;

Теоретические соображения, выдвинутые Аррениусом в обоснование этого закона, базируются также на представлениях о равновесии. Аррениус предполагает, что в газовой системе всегда находится в равновесии определенная доля особых молекул, реакционноспособных, и только эти молекулы, названные им «*активными*», способны вступать в реакцию. Тепловой эффект образования активных молекул равен  $E$ , так что такого рода «реакцию» можно записать так:



где  $A$  обозначает активные молекулы,  $I$  – инертные. По закону действующих масс, обозначая концентрацию активных молекул через  $a^*$  и инертных через  $i$ , получим для константы равновесия  $K$  следующее выражение:  $K = \frac{a^*}{i}$ .

Принимая во внимание, что для  $K$  справедлив закон :

$$\frac{d}{dt} \ln K = \frac{E}{RT^2},$$

получим:

$$K = \text{conste}^{-\frac{E}{RT}}$$

Концентрация всегда практически совпадает с общей концентрацией молекул соответствующего вещества, участвующего в реакции (ввиду малости  $a^*$  – вспомните распределение Максвелла). Т.к. при  $T \rightarrow \infty$  все молекулы должны быть активными, то и, следовательно,  $const = 1$ . Тогда, обозначая общую концентрацию молекул вещества через  $a$ , получим

$$a^* = Ki \approx Ka = a e^{-\frac{E}{RT}} \quad (22)$$

Отсюда виден смысл величины  $e^{-\frac{E}{RT}}$  – она представляет собой долю молекул из общего их числа, способных к реакции. Величину  $E$ , связанную с энергетическими условиями активизации, принято, поэтому, называть **энергией активации**.

### 3.3 Связь энергии активации с тепловым эффектом реакции

Эти результаты касаются возможной теоретической трактовки процессов активации. Проиллюстрируем связь энергии активации с теплотой реакции на примере некоторой системы, стехиометрическое уравнение для обратимой реакции которой имеет простой вид:



Это означает, что атом  $A$  при столкновении с молекулой  $BC$  отрывает от нее один атом  $B$  и присоединяет его к себе. Величина  $Q$  – тепловой эффект этой реакции. В результате этой реакции опять получается двухатомная молекула  $AB$  и свободный атом  $C$ . Рассмотрим эту реакцию с энергетической стороны.

Энергия молекулы складывается из ее кинетической энергии  $E$  и энергии связи атомов в молекуле  $D$ , которая отрицательна. Таким образом полная энергия любой молекулы равна  $E - D$ . Воспользуемся законом сохранения энергии для нашей реакции:

до реакции энергия системы равна:  $E_A + E_{BC} - D_{BC}$

после реакции:  $E_{AB} - D_{AB} + E_C$

По закону сохранения:

$$E_A + E_{BC} - D_{BC} = E_{AB} - D_{AB} + E_C$$

или

$$(E_C + E_{AB}) - (E_A + E_{BC}) = D_{AB} - D_{BC}$$

В левой части уравнения стоит разность кинетических энергий продуктов реакции и исходных молекул. Она положительна, если  $D_{AB} > D_{BC}$ , то есть при образовании более устойчивой прочнее связанной молекулы появляется дополнительная кинетическая энергия. В результате такой реакции произойдет нагревание смеси, так как рост кинетической энергии движущихся частиц эквивалентен повышению температуры.

В обратном случае – при образовании более «рыхлых» молекул, чем исходные ( $D_{AB} < D_{BC}$ ), происходит уменьшение кинетической энергии частиц, то есть поглощение тепла.

Разность кинетических энергий конечных и исходных продуктов называют **тепловым эффектом реакции**  $Q$  ( $Q < 0$  – эндотермические реакции;  $Q > 0$  – экзотермические реакции). Именно поэтому в уравнении реакции (23) в правой части добавлено  $Q$ .

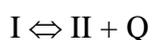
Обратим внимание на следующее обстоятельство. Уравнение (23) говорит о том, что реакция такого типа может происходить.  $A$  будет ли она на самом деле идти? Дело здесь обстоит так. Чтобы молекула  $BC$  разрушилась при столкновении с атомом  $A$ , исходная система  $A+BC$  должна обладать определенным запасом кинетической энергии, чтобы разорвать связь между атомами  $B$  и  $C$ .

Однако не следует думать, что эта кинетическая энергия должна быть больше энергии связи  $D_{BC}$ , чтобы в первой стадии реакции могли получиться три свободных атома  $A$ ,  $B$ ,  $C$ . Дело в том, что реакция может пойти так: оба этапа реакции – развал молекулы  $BC$  и образование молекулы  $AB$  – происходят одновременно. Атом  $B$ , удаляясь от  $C$  (при этом затрачивается энергия), в то же время приближается к  $A$  (энергия выделяется). При такой передаче атома  $B$  от  $C$  к  $A$  («из рук в руки») требуемая для начала реакции кинетическая энергия исходной системы может быть меньше  $D_{BC}$ . Если же реакция идет последовательно (сначала расщепляется молекула  $BC$ , а затем образуется молекула  $AB$ ), то кинетическая энергия исходной системы  $BC+A$  должна быть не менее  $D_{BC}$ .

*Наименьшая избыточная энергия, которой должны обладать сталкивающиеся частицы (бимолекулярная реакция) или распадающаяся частица (мономолекулярная реакция), для того, чтобы наступило химическое превращение, называется энергией активации.*

В соответствии с современными воззрениями связь энергии активации и теплового эффекта реакции можно также проиллюстрировать с помощью представления об «энергетическом барьере».

Представим себе два энергетических уровня I и II некоторой системы, соответствующие стехиометрическому уравнению обратимой реакции:



Переход из состояния I в состояние II слева направо возможен при первоначальной затрате энергии  $E_1$ ; обратный переход  $II \rightarrow I$  соответственно при первоначальной затрате энергии  $E_2$  (рисунок 3). При осуществлении реакции в результате выделяется ( $I \rightarrow II$ ) или поглощается ( $II \rightarrow I$ ) количество энергии:

$$Q = E_2 - E_1.$$

Высота потенциального барьера  $E$  есть минимальное значение кинетической энергии, которой должна обладать система, чтобы пошла химическая реакция. Величина  $E$  называется энергией активации, так как только те частицы будут химически активными, энергия которых не менее энергии активации.

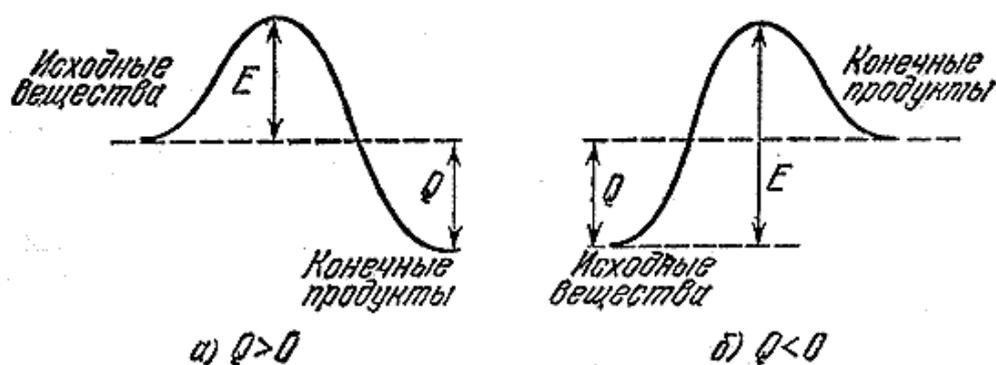


Рисунок 3 – Переход системы из одного состояния в другое при экзотермической (а) и эндотермической (б) реакциях.

Итак, химическая реакция происходит только между теми атомами или молекулами, суммарная кинетическая энергия которых больше или равна энергии активации. Поэтому очень важно знать распределения движущихся частиц в газе по энергиям (скоростям).

## 2.10 Молекулярно-кинетическое обоснование закона Аррениуса

Известно, что в газе, нагретом до определенной температуры, не все молекулы движутся с одинаковыми скоростями. При каждой температуре в газе устанавливается равновесное состояние, при котором, несмотря на непрерывные столкновения и обмен энергией между молекулами, доля молекул, имеющих энергии в каждом интервале энергий, остается неизменной. Эта доля определяется законом распределения Максвелла:

$$\frac{dN}{N} = \frac{4v^2}{\sqrt{\pi} \left(\frac{2kT}{\mu}\right)^{3/2}} e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}} dv, \quad (24)$$

который дает отношение числа молекул  $dN$ , обладающих скоростями (по модулю) от  $v$  до  $v+dv$  к общему числу молекул  $N$ . Здесь  $k$  - постоянная Больцмана ( $k = \frac{R}{N_A}$ ,  $N_A$  - число

Авогадро).

Это распределение качественно представлено на рисунке 4.

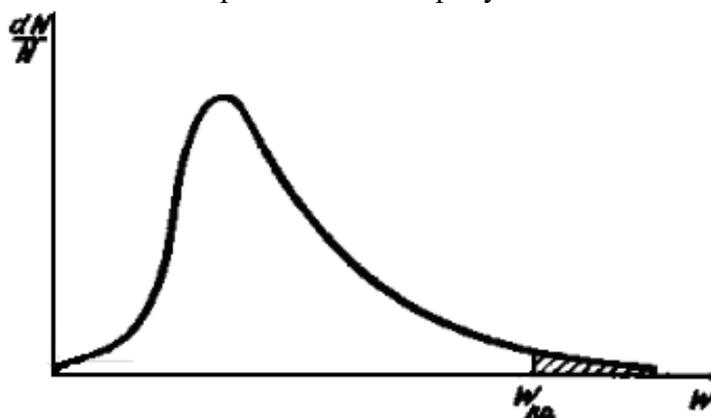


Рисунок 4 – Кривая распределения Максвелла

Наивероятнейшая скорость определяется следующим образом:

$$v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{\mu}}$$

Если ввести безразмерную скорость  $u = \frac{v}{v_0}$ , то (24) будет иметь следующий вид:

$$\frac{dN}{N} = \frac{4v_0^2 u^2}{\sqrt{\pi} v_0^3} e^{-u^2} v_0 du = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2 du$$

Нас интересуют только "быстрые", реакционноспособные молекулы, скорость которых превышает некоторую критическую величину  $u'$ . Сколько же таких молекул? Очевидно, их число будет равно заштрихованной площадке на графике:

$$\frac{N_a}{N} = \int_{u'}^{\infty} \frac{dN}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{u'}^{\infty} e^{-u^2} u^2 du$$

Вычислить этот интеграл трудно, но, имея в виду, что  $u' \gg 1$ , можно написать его приближенное значение:

$$\left. \frac{N_a}{N} \right|_{u' \gg 1} \approx 1,128ue^{-u^2}$$

Действительно, если взять производную от  $N_a/N$  по  $u$ , то получим:

$$-\frac{4}{\sqrt{\pi}}e^{-u^2}u^2 \approx 1,128e^{-u^2}(1-2u^2).$$

При больших  $u$  ( $u \geq u'$ ) единиц в правой части можно пренебречь, и тогда это равенство обратится в тождество.

Значит, число (доля) реакционноспособных молекул определяется выражением:

$$\frac{N_a}{N} \approx 1,128ue^{-u^2} = 1,128 \frac{v}{\sqrt{\frac{2kT}{\mu}}} e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}}.$$

Величина  $\frac{\mu v^2}{2}$  представляет собой кинетическую энергию одной молекулы,  $\frac{\mu N_a v^2}{2} \equiv E_k$

- кинетическая энергия одного моля газа, тогда

$$\frac{N_a}{N} \approx 1,128 \sqrt{\frac{E_k}{RT}} e^{-\frac{E_k}{2kT}}. \quad (25)$$

Правая часть полученного выражения представляет собой ту долю молекул, которая обладает кинетической энергией выше  $E_k$ . Если считать, что именно кинетическая энергия поступательного движения молекул является активирующей реакцию энергией, то полученное выражение, которое по виду очень похоже на эмпирический закон Аррениуса, вкладывает физическое содержание в несколько неопределенное понятие активных молекул и объясняет этот закон с чисто физических позиций.

Молекулярно-кинетическая трактовка протекания реакций наиболее непосредственно применима к бимолекулярным реакциям. Для каждого из реагирующих газов  $A$  и  $B$  можно написать выражения для числа молекул, имеющих энергию больше некоторых заданных величин в виде:

$$a' = a \cdot 1,128 \sqrt{\frac{E_a}{RT}} e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad b' = b \cdot 1,128 \sqrt{\frac{E_b}{RT}} e^{-\frac{E_b}{RT}},$$

$$\sqrt{\frac{E_a}{RT}}, \sqrt{\frac{E_b}{RT}} - \text{можно считать константами.}$$

Если скорость реакции равна числу соударений активных молекул, т.е.  $w = z' \frac{1}{M^3 c}$  и, так

$$\text{как } z' = \pi r^2 \sqrt{\bar{v}_a^2 + \bar{v}_b^2} a' b'$$

где  $r$  - сумма радиусов действия сталкивающихся разнородных молекул, а  $\bar{v}_a$  и  $\bar{v}_b$  - средние тепловые скорости этих молекул, то получаем:

$$w = \pi r^2 \sqrt{\bar{v}_a^2 + \bar{v}_b^2} \cdot 1,128 \sqrt{\frac{E_a E_b}{R^2 T^2}} a b e^{-\frac{E_a + E_b}{RT}}.$$

$$\text{Обозначим: } 1,128\pi r^2 \sqrt{\bar{v}_a^2 + \bar{v}_b^2} \sqrt{\frac{E_a E_b}{R^2 T^2}} \equiv k_0,$$

тогда получим:

$$w = k_0 ab e^{-\frac{E}{RT}} \quad (26)$$

Здесь  $k_0 ab$  есть общее число соударений в единицу времени в единице объема, а  $E$  - сумма кинетических энергий двух сталкивающихся молекул. В силу последнего обстоятельства энергия активации бимолекулярной реакции является суммой кинетических энергий двух сталкивающихся молекул. Для протекания реакции необходимо, чтобы эта сумма равнялась определенной величине, характерной для данной реакции.

Выражение (26) показывает, что из всего числа соударяющихся молекул веществ  $A$  и  $B$  в реакцию вступает только незначительная их доля, и именно те молекулы, суммарная кинетическая энергия которых при столкновении превосходит некоторую критическую величину  $E$ . В такой трактовке величина  $E$  имеет в конечном счете чисто тепловую природу. Источником активации является неупорядоченное тепловое движение, в котором непрерывно осуществляется Максвелловский закон распределения. Число молекул, обладающих кинетической энергией выше значения  $E$ , тем меньше, чем больше эта энергия превосходит среднюю энергию молекул системы и тем больше, чем выше температура системы.

Полученные результаты не являются в полной мере строгими. Дело в том, что закон распределения Максвелла предполагает наличие в газовой системе упругих соударений молекул. Наличие в системе химических процессов означает, однако, что соударения не являются упругими. Молекулы, сталкиваясь, ассоциируются в пары, а затем или снова расходятся или вступают в тесное соединение. Возможны также вращательные и колебательные движения молекул и атомов, а также более сложные энергетические изменения внутри самих молекул, в результате чего энергия поступательного движения молекул может переходить во внутримолекулярную или, напротив, в результате освобождения при реакции внутримолекулярной энергии. Во всех этих случаях также нельзя говорить, что в системе имеют место упругие соударения. Тем не менее, опыт показывает, что подавляющее число реакций хорошо следует закону Аррениуса, даже если эти реакции не простые, имеют дробный порядок и пр. Почему реакция может иметь дробный порядок мы обсудим позднее, а сейчас обратим внимание на опытную проверку справедливости закона Аррениуса.

Простейшим способом проверки закона Аррениуса для температурной зависимости констант скоростей реакции, представленной в виде:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (27)$$

и определения значения  $k_0$  и  $E$  является представление экспериментальных данных в системе  $\ln k$  и  $1/T$ . Действительно, логарифмируя (27), получим:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Это уравнение прямой линии в координатах  $\ln k$  и  $1/T$  с угловым коэффициентом  $\operatorname{tg} \alpha = E/R$  (рисунок 5). Отсюда:

$$E = R \operatorname{tg} \alpha \text{ Дж/моль}$$

Значение же  $k_0$  определится из величины отрезка прямой, отсекаемой на оси  $\ln k$ .

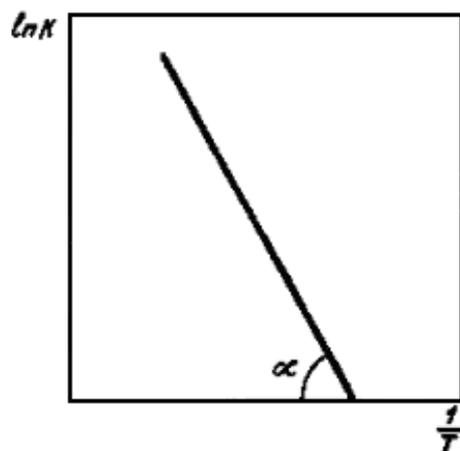


Рисунок 5 – Зависимость константы скорости реакции  $k$  от температуры

**Контрольные вопросы:**

- 1 Что показывают молярные коэффициенты реакции? Что такое тепловой эффект реакции? Назовите условие стехиометрии.
- 2 О чем гласит закон действующих масс?
- 3 Как определяется скорость химической реакции?
- 4 Чему равен порядок реакции?
- 5 Как скорость реакции зависит от давления?
- 6 Запишите закон Аррениуса для константы скорости реакции.
- 7 Как связаны между собой тепловой эффект реакции и энергия активации реакции?