

# ФИЗИКА ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Лектор: Болегенова Салтанат Алихановна

+7 701 386 97 55

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

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ГОРЕНИЯ

Цель лекции - Определение скорости реакции.

### 2.1 Коэффициенты стехиометрии

Обобщенное уравнение химической реакции горения можно представить следующим образом:



Здесь:  $A$  – топливо,  $B$  – окислитель,  $M$ ,  $N$  – продукты реакции; топливо и окислитель называют еще исходными веществами;

$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  - **мольные коэффициенты стехиометрии** - они показывают количество вещества данного компонента, участвующего в реакции;

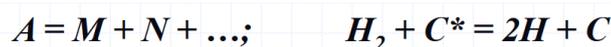
$Q$  - **тепловой эффект реакции (или теплотворная способность топлива)** - это количество энергии, выделяющееся при сгорании 1 моля топлива, или 1 кг топлива, или 1 куб.м топлива. Соответственно, единицы измерения теплового эффекта могут быть следующие: 1 Дж/моль, 1 Дж/кг, 1 Дж/м<sup>3</sup>.

Если  $Q > 0$ , реакция **экзотермическая** (идет с выделением тепла), при  $Q < 0$  реакция **эндотермическая** (идет с поглощением тепла). Очевидно, что все реакции горения являются экзотермическими.

## Порядок реакции

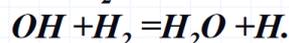
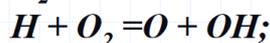
$$\alpha + \beta = \nu$$

1) **мономолекулярные реакции**, или реакции **первого** порядка:



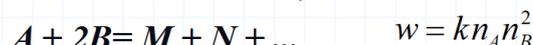
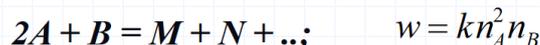
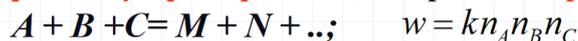
$$w = kn_A$$

2) **бимолекулярные реакции**, или реакции **второго** порядка:



$$w = kn_A n_B$$

3) **тримолекулярные реакции**, или реакции **третьего** порядка:



Например, реакции горения метана и водорода запишутся следующим образом:





Подсчитаем массу метана, участвующего в реакции, и массу кислорода, необходимую для его полного сгорания ( $M$  – молярная масса):

$$m_{H_2} = \alpha M_{H_2} = 1 \cdot (14 + 1 \cdot 4) = 18 \text{ кг},$$

$$m_{O_2} = \beta M_{O_2} = 2 \cdot 16 \cdot 2 = 64 \text{ кг}$$

Таким образом, для полного сгорания 18 кг метана необходимо использовать 64 кг кислорода.

Количество окислителя, необходимое для сгорания 1 кг топлива, определяется **массовым коэффициентом стехиометрии**:

$$\sigma_A = \frac{m_B}{m_A}. \quad (4)$$

Выражение (4) является определением массового коэффициента стехиометрии для окислителя. Массовый коэффициент стехиометрии для кислорода в реакции горения метана равен 4.

Перепишем выражение (4) следующим образом:

$$m_B = \sigma m_A \quad (5)$$

Формула (5) означает выполнение **условия стехиометрии: топливо и окислитель находятся в стехиометрическом соотношении, если они могут прореагировать без остатка.**

Если топлива взято больше, чем по условию стехиометрии (5), то говорят, что топливо имеется в избытке, в противном случае – в недостатке.

Определим **мольную концентрацию** следующим образом:

$$n = \frac{m}{MV} = \frac{\nu}{V}, \quad (6)$$

**Мольная концентрация** – это не что иное, как **количество вещества в единице объема.**

Количество топлива в единице объема:

$$n_A = \frac{m_A}{M_A V} = \frac{\alpha}{V} \quad (7)$$

Количество окислителя в единице объема:

$$n_B = \frac{m_B}{M_B V} = \frac{\beta}{V} \quad (8)$$

Выражения (7) и (8) перепишем следующим образом:

$$\frac{n_A}{\alpha} = \frac{1}{V}, \quad \frac{n_B}{\beta} = \frac{1}{V}$$

Отсюда следует:

$$\frac{n_A}{\alpha} = \frac{n_B}{\beta} \quad (9)$$

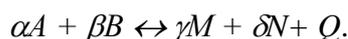
Это выражение представляет собой **условие стехиометрии для мольных концентраций**.

## 2.2 Химическое равновесие

Для суждения о том или ином превращении необходимо, прежде всего, знать, в каких соотношениях исходные вещества вступают в соединения и каков состав получающихся продуктов. Ответ на этот вопрос дают фундаментальные классические законы химической статики: закон сохранения массы (Ломоносов – Лавуазье) и закон простых кратных отношений (Дальтон), а также учение о химическом равновесии.

Учение о равновесии базируется на законе действующих масс – фундаментальном законе химической статики, сформулированном впервые в качественной форме Гульдбергом и Вааге (1867 г.) и позже выведенном Ван’т- Гоффом (1885 г.) на основании чисто динамических положений.

Практически все химические реакции являются обратимыми, т.е. уравнение (1) правильнее написать так:



Так как скорость протекания реакции зависит от концентрации исходных веществ в смеси, то в начальный момент времени скорость прямой реакции максимальна. Затем концентрации исходных веществ убывают, следовательно скорость прямой реакции уменьшается, а скорость обратной реакции, наоборот, увеличивается, поскольку растет концентрация продуктов реакции, которые для обратной реакции являются исходными веществами. Таким образом, в некоторый момент времени должна возникнуть ситуация, когда скорости прямой и обратной реакции сравняются - это и будет состояние равновесия.

*Закон действующих масс гласит, что если в газовой или другой реакционной системе возможна как прямая реакция между исходными веществами, например  $A$  и  $B$ , так и обратная реакция между продуктами прямой реакции, например, между  $M$  и  $N$ , то при достаточном времени всегда наступает равновесие между всеми реагирующими веществами, характеризующееся следующим соотношением между мольными концентрациями этих веществ:*

$$\frac{n_A^\alpha n_B^\beta}{n_M^\gamma n_N^\delta} = K, \quad (10)$$

где  $K$  носит название **константы равновесия** и по Ван’т-Гоффу зависит от температуры следующим образом:

$$\frac{d}{dT} \ln K = \frac{Q}{RT^2} \quad (11)$$

где  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

Закон действующих масс выведен в предположении, что физические параметры (температура, давление и др.) не изменяются. На практике химическое равновесие никогда

не наблюдается, т.к. в реальных реагирующих системах температура и давление изменяются очень сильно.

### 2.3 Скорость реакции

Если в данном объеме изменение концентраций веществ происходит только за счет реакции и не имеет места процесс диффузии, то скорость изменения концентрации может приниматься в таком случае за скорость реакции.

*Скорость химической реакции горения равна количеству вещества, реагирующего в единице объема за единицу времени:*

$$w = \pm \frac{dn}{dt} \quad (12)$$

Скорость убывания топлива не равна скорости убывания окислителя, поэтому и скорости реакции, определенные по топливу и по окислителю, отличаются:

$$w_A = -\frac{dn_A}{dt}, \quad w_B = -\frac{dn_B}{dt}$$

В правой части этих равенств стоит знак минус, т.к. концентрации  $n_A$  и  $n_B$  уменьшаются. Аналогично определяются скорости образования продуктов реакции:

$$w_M = \frac{dn_M}{dt}, \quad w_N = \frac{dn_N}{dt}$$

В правой части этих равенств стоит знак плюс, т.к. концентрации  $n_M$  и  $n_N$  увеличиваются.

В действительности существует одна единственная скорость реакции, и ей соответствует вполне определенная скорость выделения (или поглощения) тепла; именно эта величина, в конечном счете, и существенна для большинства вопросов теории горения.

Среди существующей классификации реакций обычно выделяется класс так называемых односторонних или «необратимых» реакций. В отличие от обратимых реакций, упомянутых выше, в данном случае реакция идет только в одну сторону и до конца, поскольку обратная реакция отсутствует.

Нужно сказать, что среди газовых реакций, строго говоря, не существует необратимых реакций. При достаточно высокой температуре обратная реакция делается всегда заметной, так что о необратимости данной газовой реакции можно говорить лишь приближенно, как о реакции, в данных условиях практически необратимой, односторонней. Так обстоит дело, например, с распространенными реакциями горения – горением окиси углерода, водорода и прочих, которые в обычных условиях горения в воздухе можно считать практически идущими до конца.

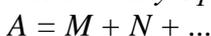
### 2.4 Порядок реакции

Односторонние реакции различаются их порядком, т.е. общим числом молекул, вступающих в соединение. В обозначениях уравнения (6) порядок реакции равен сумме:

$$v_1 + v_2 + v_3 + \dots$$

Согласно терминологии Ван’т-Гоффа, все “необратимые” реакции разделяются на три группы: мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции. Химические уравнения, соответствующие этим трем группам реакций записываются следующим образом:

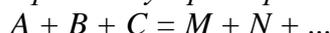
*мономолекулярные реакции, или реакции первого порядка:*



*бимолекулярные реакции, или реакции второго порядка:*



*тримолекулярные реакции*, или реакции третьего порядка:



Реакции более высокого порядка предполагаются невероятными вследствие молекулярно-кинетических представлений, т.к. вероятность одновременного столкновения четырех молекул ничтожна. В этом случае, реакция идет, очевидно, через более простые реакции и обычное изображение реакции химическим уравнением представляется не более как связь начальных и конечных состояний системы (стехиометрическое соотношение).

Для приведенных трех типов реакций закон действующих масс позволяет написать следующие кинетические уравнения. Если мольные концентрации образующихся веществ в любой момент времени обозначить как  $m$ ,  $n$  и т.д., то для мономолекулярной реакции:

$$\begin{aligned} \frac{dm}{dt} &= ka \left[ \frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \text{с}} \right] \\ \frac{dn}{dt} &= k'a \left[ \frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \text{с}} \right] \end{aligned} \quad (13)$$

где  $K$  и  $K'$  и т.д. называются **константами скорости реакции**,  $m$ ,  $n$  – мольные концентрации веществ  $A$  и  $B$  соответственно.

Для бимолекулярной реакции:  $\frac{dm}{dt} = kab \left[ \frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \text{с}} \right]$

Для тримолекулярной реакции:  $\frac{dm}{dt} = kabc \left[ \frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \text{с}} \right]$

Выше уже отмечалось, что величина концентрации соответствует числу молекул в единице объема. Практически пользуются мольными концентрациями – числом молей в единице объема (единица измерения –  $\text{моль}/\text{м}^3$ ) или массовыми концентрациями (с единицей измерения –  $\text{кг}/\text{м}^3$ ). Очень удобными оказываются так называемые относительные (безразмерные) концентрации, которые представляют собой отношение числа молекул данного вещества к общему числу всех молекул системы в единице объема; в случае газов они же будут процентными концентрациями. Очевидно, что в зависимости от выбора того или иного способа определения концентраций размерность констант будет различной.

Надо помнить, однако, всегда, что абсолютное значение скорости, в конце концов, определяется мольными концентрациями, являющимися функциями давления и температуры реагирующей системы.

## 2.5 Зависимость скорости реакции от давления

Величина давления оказывает существенное влияние на скорость протекания реакций, причем влияние это различно для реакций различного порядка. Рассмотрим этот вопрос.

Если температура остается неизменной, и мы имеем дело с заданным составом исходной газовой смеси (заданные отношения компонент, т.е. заданный процентный состав), то по уравнению состояния для каждой из концентраций можно написать:

$$p_a = aRT, \quad p_b = bRT.$$

Здесь  $a$ ,  $b$ , ... – мольные концентрации, а  $p_a$ ,  $p_b$ , ... – парциальные давления соответствующих газов. Если общее число молей в единице объема есть  $z$ , то точно таким же образом для общего давления в смеси  $p$  получим:

$$p = zRT.$$

Отсюда

$$p_a = \frac{a}{z}p, \quad p_b = \frac{b}{z}p.$$

Но  $\frac{a}{z}, \frac{b}{z}, \dots$  – есть относительные объемные концентрации. Обозначая их через  $A, B, \dots$  имеем

$$p_a = Ap, \quad a = \frac{p_a}{RT} = \frac{p}{RT}A,$$

$$p_b = Bp, \quad b = \frac{p_b}{RT} = \frac{p}{RT}B$$

Рассмотрим мономолекулярный процесс:

$$\frac{dm}{dt} = ka = k \frac{p_a}{RT} = k \frac{p}{RT}A, \quad (10)$$

т.е. скорость превращения в этом случае прямо пропорциональна величине давления:

$$\frac{dm}{dt} \sim p.$$

Для бимолекулярной реакции

$$\frac{dm}{dt} = kab = k \left( \frac{p}{RT} \right)^2_{AB}, \quad \text{т.е.} \quad \frac{dm}{dt} \sim p^2 \quad \text{– скорость реакции пропорциональна квадрату}$$

давления.

Соответственно для тримолекулярной реакции получим:

$$\frac{dm}{dt} = k \left( \frac{p}{RT} \right)^3_{ABC} \quad \text{и} \quad \frac{dm}{dt} \sim p^3.$$

Отсюда следует, что для реакции  $\nu$  – го порядка  $\frac{dm}{dt} \sim p^\nu$ .

Видно, что по характеру зависимости скорости превращения от давления можно судить о порядке реакции. Ввиду этого соответственно по величине показателя степени при давлении также можно говорить о реакциях первого, второго, третьего порядка.

Опыт показывает, что не всегда порядок реакции, вытекающий из химического уравнения, совпадает с наблюдаемыми порядками реакции, в частности, с *порядком*, вытекающим из зависимости скорости реакции от давления; в особенности это справедливо для реакций многомолекулярных.

## 2.6 Экспериментальное определение порядка реакции

Если в реакции участвуют два вещества, например, окись углерода и кислород, то вид искомого кинетического уравнения, будет:

$$w = \frac{dm}{dt} = ka^{\nu_1} b^{\nu_2}, \quad \text{в котором } \nu_1 \text{ и } \nu_2 \text{ – есть искомые величины, определяющие порядок}$$

реакции по каждому из компонент.

Чтобы найти величины  $\nu_1$  и  $\nu_2$  следует провести две серии опытов, каждый раз сохраняя неизменной одну из концентраций и изменяя другую. В результате уравнение реакции в одном случае будет иметь вид:

$$w_a = k'a^{\nu_1} \text{ в другом } w_b = k''b^{\nu_2} \text{ Здесь } k' = k b^{\nu_2}, k'' = k'a^{\nu_1}$$

Логарифмируя эти уравнения, получаем:

$$\lg w_a = \nu_1 \lg a + \lg k'$$

$$\lg w_b = \nu_2 \lg b + \lg k''$$

Отсюда видно, что в системе  $\lg w$  и  $\lg a$  (или  $\lg b$ ) обе зависимости изображаются в виде двух прямых линий, наклон которых определяет величины  $\nu_1$  и  $\nu_2$ .

Значительно проще определяется по величине  $w$  суммарный порядок по давлению. Согласно ранее сказанному,  $w \sim p^\nu$ , т.е. скорость реакции пропорциональна давлению в степени  $\nu$ , если берутся молекулярные концентрации. Поэтому график зависимости  $\lg w$  от  $\lg p$  позволяет, как и ранее, определять значения  $\nu$  посредством измерения угла наклона прямой с осью  $\lg p$ .

### **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?