

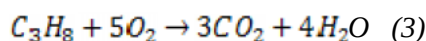
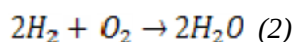
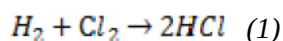
Лекция №5

Кинетика химических реакций горения и взрыва.

1. Уравнения и механизмы химических реакций и их взаимосвязь.
2. Роль двойных столкновений и активные частицы.
3. Активные столкновения. Энергия активации реакции и стерический фактор.

1. При химических реакциях происходит изменение химических связей. Химические связи, образующие молекулы реагентов распадаются, формируются новые связи, которые образуют молекулы новых веществ - продуктов реакции.

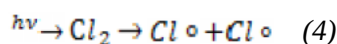
Этот факт обычно фиксируется с помощью уравнения реакции:



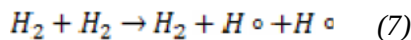
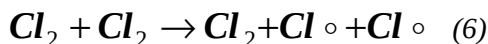
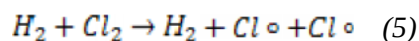
Вид приведенных уравнений реакций говорит о том, что слева находятся исходные реагенты, а справа продукты реакции. Коэффициенты, указывающие число молекул каждого вещества отражают состав системы и факт сохранения элементов при химических превращениях.

Основной вопрос: как же протекают химические реакции. В результате каких элементарных актов? Происходят ли они по схеме, как записаны уравнения? Для реакции (1) это двойное столкновение реагентов с последующим перераспределением двух связей, или существуют другие менее очевидные пути достижения результата? На первый взгляд реакция (1) протекает через двойное столкновение молекул H_2 и Cl_2 . При этом за время столкновения молекул H_2 и Cl_2 должны разорваться связи H-H и Cl-Cl , и образоваться две связи H-Cl . Изменение свободной энергии свидетельствует о том, что реакция должна идти в этом направлении, однако, рассмотренный элементарный акт связан со значительными затратами энергии на разрыв связей H-H и Cl-Cl , а такой энергией не обладает достаточное количество исходных молекул. Другими словами прямой путь образования HCl через молекулярные столкновения маловероятен и не соответствует экспериментальным данным, которые указывают на значительное содержание в зоне реакции атомов водорода и хлора, а также на сильное влияние ультрафиолетового излучения на скорость реакции в данной системе.

При облучении данной системы ультрафиолетом происходит взрыв, то есть реакция идет очень быстро. Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что реакция образования хлористого водорода идёт с участием атомов хлора и водорода. При облучении молекулы хлора ультрафиолетом она распадается на атомы по схеме



Распад молекулы на составляющие части называется диссоциацией, и это эндотермический процесс, так как происходит разрыв связи. Диссоциация может быть термической, то есть происходящей при соударении энергичных молекул по схеме:

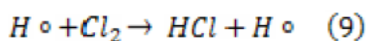


Реакции диссоциации с образованием атомов хлора более вероятны, чем реакции с образованием атомов водорода, так как энергия связи атомов хлора в молекуле $58 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ значительно меньше связи в молекуле водорода $103,3 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. Из вышеотмеченного следует, что ключевым моментом в развитии реакции образования HCl из молекул H_2 и Cl_2 является реакция диссоциации молекул хлора с образованием атомов хлора. В дальнейшем образовавшиеся атомы хлора атакуют молекулы водорода H_2 , концентрация которых велика, и в результате получается молекула продукта – хлористого водорода и новая активная частица – атом водорода.

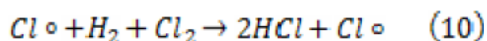


Несмотря на то, что концентрация атомов Cl в системе намного меньше концентрации молекул Cl_2 , и поэтому столкновения $Cl^\circ + H_2$ случаются намного реже, чем столкновения $Cl_2 + H_2$, выход хлористого водорода по реакции (8) в несколько раз превышает выход по реакции (1). А это свидетельствует о том, что эффективность и результативность каждого столкновения по схеме (8) настолько превышает результативность столкновений между молекулами $Cl_2 + H_2$, что в конечном итоге перекрывается роль количества столкновений (1).

Уравнение реакции (8) показывает, что образуется новый атом (активный центр), атом водорода H° , который далее реагирует с молекулой хлора по схеме:



с еще большей скоростью чем атом хлора с молекулой водорода по (8). В результате реакции (9) возобновляется атом хлора, и общий баланс образования HCl с участием активных частиц имеет вид:



Далее атом хлора снова вступает в реакцию (8) и т. д.

Таким образом, получение продуктов из реагентов в данном случае получается более выгодным через несколько стадий с участием активных частиц (атомов) (5-6), (9), чем через одну стадию двойного столкновения молекул (1).

Физическая причина этой выгоды кроется в том, что вероятность протекания реакции зависит в большей степени от энергетических затрат на перевод реагентов в активное состояние, чем от частоты попыток (числа столкновений партнеров). В схеме (1) энергетические затраты связаны с одновременным активированием двух связей в молекулах H_2 и Cl_2 , а в схеме реакции по механизму (5)-(6) и (8)-(9) энергетические затраты связаны с активированием только одной связи при зарождении активных центров (5)-(6), и они в этом случае значительно меньше. Зародившиеся активные центры далее ведут процесс без затрат энергии (8,9), в то время как по (1) каждый акт сопровождается значительными затратами энергии.

Для протекания реакций (2) и (3) по прямому механизму молекулярных столкновений уже необходимо тройное столкновение в случае реакции $(2H_2 + O_2)$ и одновременное столкновение шести молекул $(C_3H_8 + 5O_2)$ в случае реакции (3). Очевидно, что энергетические затраты в этих случаях будут несравненно больше, а протекание реакции по таким механизмам еще более невероятным, ведь одновременно должно активироваться еще большее количество связей. В дальнейшем мы увидим, что реакции (2) и (3) также идут с участием активных частиц.

2. Реакции, проходящие с участием активных частиц, проходят в несколько стадий, причем каждая стадия или элементарный акт проходят в результате двойного столкновения (5-7), (8-9), то есть столкновения двух частиц. Частота двойных столкновений определяется соотношением:

$$Z_{BC} = (r_c + r_b)^2 \cdot \left(\frac{8\pi RT}{M} \right)^{1/2} \cdot n_B \cdot n_C \quad (11)$$

$$M = \frac{m_c m_b}{m_c + m_b}$$

m_c, m_b – молярные веса, $\frac{\text{кг}}{\text{моль}}$,

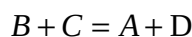
r_c и r_b – радиусы сталкивающихся частиц, м,

n_B и n_C – концентрации, $\frac{1}{\text{м}^3}$

$$R = 8,314 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$$

В выражении (11) концентрация выражается в количестве частиц на м^3 . Представим, что каждое столкновение приводит к химической реакции, тогда в результате получится

Z_{BC} частиц A или D , если реакция идет по схеме:



Оценим скорость образования вещества A при концентрации $n_B = n_C = 10^{24} \frac{1}{\text{м}^3}$;

$M = 30$; $T = 773^\circ \text{K}$; радиус столкновений $\sigma = r_B + r_C \approx 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

В единицу времени в единице объема будет получаться Z_{BC} молекул вещества A

$$\begin{aligned} W_A &= \frac{dC_A}{dt} = \frac{Z_{BC}}{N_A} = (2,5 \cdot 10^{-10})^2 \cdot \left(\frac{8\pi \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 773}{30} \right)^{1/2} \cdot \frac{(10^{24})^2}{6,023 \cdot 10^{26}} = \\ &= 6,25 \cdot 10^{-20} \cdot 2,32 \cdot 10^3 \cdot 10^{21} \cdot 1,66 = 240 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{сек}} \approx 12 \frac{\text{тонн}}{\text{м}^3 \cdot \text{сек}}; \quad m_A \approx 50; \end{aligned}$$

Мы видим, что это неправдоподобно большая величина.

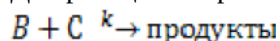
Поэтому, единственное предположение, которое мы сделали: «реакция происходит при каждом столкновении» - НЕВЕРНОЕ предположение.

Однако, не все столкновения приводят к активации химических связей, а только столкновения между энергичными партнерами. Т. к. большинство реакций горения

проходят при высокой температуре, то основным механизмом активации связей является термическая диссоциация (или термическая активация), и преодолеть энергетические затраты на эти процессы способны только партнеры с высокой энергией, которая определяется в данном случае температурой. Распределение Больцмана даёт выражение для доли частиц, энергия которых при данной температуре больше

E_a . Эта доля определяется Больцмановским фактором $e^{-\frac{E_a}{RT}}$.

Для реакции второго порядка:



Скорость реакции определяется выражением:

$$W = \frac{dn_B}{dt} = -k \cdot n_B \cdot n_C \left[\frac{\text{частиц}}{\text{м}^3 \cdot \text{сек}} \right] \quad (12)$$

Где k - константа скорости реакции, которая зависит только от температуры, но не зависит от концентрации реагентов.

Арениус предложил выражения для константы скорости реакции:

$$k = A e^{-E/RT} \left[\frac{\text{м}^3}{\text{сек}} \right] \quad (13)$$

Это выражение называется законом Арениуса.

Для бимолекулярных реакций можно записать, что

$$W = \frac{dn_B}{dt} = -Z_{BC} \cdot P \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (14)$$

Где Z_{BC} — общее число столкновений между В и С, P - так называемый стерический фактор.

Он учитывает взаимную ориентацию взаимодействующих частиц ;

E - энергии активации процесса, $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$.

Сравнивая выражения (12), (13) и (14) можно увидеть, что:

$$A \cdot n_B \cdot n_C = Z_{BC} \cdot P$$

Учитывая (11), получим:

$$A = (r_C + r_B)^2 \cdot \left(\frac{8\pi RT}{M} \right)^{1/2} \cdot P \left[\frac{\text{м}^3}{\text{сек}} \right] \quad (15)$$

Если скорость реакции (12) записать в виде

$$W = \frac{dC_B}{dt} = -k \cdot C_B \cdot C_C \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{сек}} \right] \quad (16)$$

Где C_B и C_C $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$;

то величина предэкспонента. A в 15 должна умножаться на число Авогадро

$N_A = 6,023 \cdot 10^{26} \frac{1}{\text{м}^3}$. Соответственно, константа скорости – k в (16) приобретает другое

значение и другую размерность. $k \left[\frac{\text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{сек}} \right]$

Пример 5.1 Оценить Больцмановский фактор для случая $E_K = 30 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, при температуре 500K, 1000K, 1500K.

Решение:

$$500\text{K: Б.Ф.} = e^{-E/RT} = e^{\frac{-50000}{1.987 \cdot 500}} \approx e^{-30} \approx 10^{-13}$$

$$1000\text{K: Б.Ф.} \approx e^{-15} \approx 10^{-6.5} \approx 3.1 \cdot 10^{-5}$$

$$1500\text{K: Б.Ф.} \approx e^{-10} \approx 10^{-4.3} \approx 5 \cdot 10^{-3}$$

Если учесть, что стерический фактор- величина меньше единицы, то можно сделать очевидный вывод о том, что при температуре примерно 1000K только каждое миллионное столкновение приводит к реакции.

Экспериментально энергия активации определяется при измерении скорости реакции путем потенцирования выражения (13), см. рис 1.

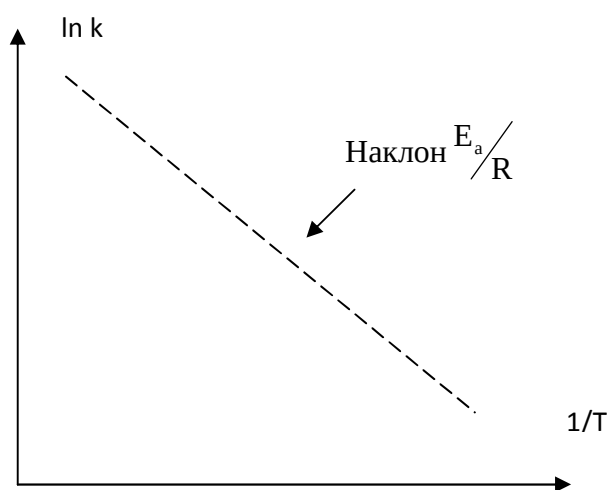


Рис. 1. Графическое определение энергии активации

Пример 5.2. Определить энергию активации процесса, если измерены константы его скорости при двух различных температурах T_2 и T_1 , например, измеряя концентрации реагентов и используя (16).

Решение: Логарифмируем выражение (13):

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E}{RT_1};$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E}{RT_2};$$

Вычитая одно из другого и пользуясь свойством логарифма получим:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\text{или } E = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2};$$

На практике определяет k при нескольких температурах и проводят прямую линию см.

рис.1. В плоскости $\ln k - \frac{1}{T}$.

Стехиометрические коэффициенты для элементарных реакций(актов) дают информацию о количестве реагирующих молей, но не об изменении объема или веса. Если в качестве меры объема выбрать м^3 , то константа скорости будет иметь размерность:

$$[k] = \frac{[w]}{[n_i]^N} = \frac{1/(M^3 \cdot \text{сек})}{1/(M^3)^N} = \frac{M^{3N-3} / \text{сек}}{(\text{частиц})^{N-1}};$$

Если концентрация веществ измеряется в $[n], \frac{\text{частиц}}{M^3}$,

N - порядок реакции.

Если концентрация измеряется в $[C], \frac{\text{моль}}{M^3}$, то размерность

$$[k] = \text{моль}^{1-N} \cdot M^{3N-3} / \text{сек}.$$

Для экзотермических реакций закон Арениуса является важным фактором ускорения реакции с повышением температуры.

Между энергетическими характеристиками элементарного химического акта – тепловым эффектом и энергиями активации прямой и обратной реакции существует простое соотношение. Его нагляднее всего пояснить на рис. 2, на котором представлена потенциальная энергия взаимодействия атомов, участвующих в реакции, как функция координаты реакции, характеризующей взаимное пространственное положение атомов (глубину превращения).

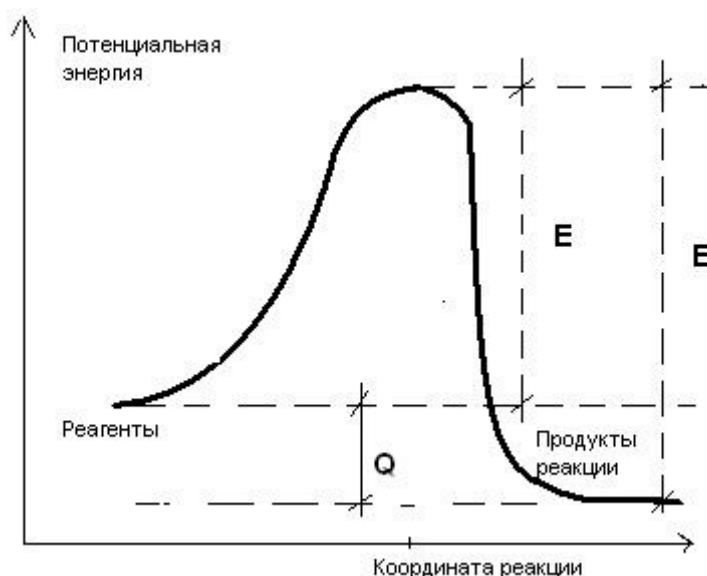


Рис. 2 Соотношения между энергетическими характеристиками элементарного акта химического превращения.

Начальный и конечный уровни энергии отличаются между собой на величину теплоты реакции Q. Экзотермическая реакция соответствует превышению начального уровня энергии над конечным, при эндотермической реакции энергия конечного состояния больше. Переход из начального состояния в конечное связан с преодолением потенциального барьера – энергия E для прямой реакции и E' – для обратной.

Таким образом, $E' - E = Q$

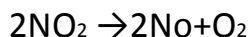
Для экзотермической реакции $E' > E$, то есть скорость прямой реакции слабее зависит от температуры, чем скорость обратной. Для эндотермической реакции имеет место обратная ситуация.

Основные результаты лекции.

1. Уравнения химических реакций не отражают реальных механизмов, по которым протекают реакции. В реакциях горения это превращение происходит в несколько стадий и с участием активных частиц.
2. Элементарные акты реакции происходят в основном при двойных столкновениях. Однако, не все столкновения приводят к активации химических связей, то есть к реакции. Для активации химической связи содержащиеся частицы должны обладать соответствующей энергией относительного движения, чтобы преодолеть энергетический барьер активации связей.
3. При активации связей образуются активные частицы: атомы и радикалы. Реакция с их участием идет быстрее, так как эти частицы обладают повышенной энергией.
4. На начальном этапе реакции в актах активации связей участвуют только самые энергичные частицы, то есть частицы, находящиеся в «хвосте максвелловского распределения».
5. При экзотермических реакциях происходит рост температуры в системе, увеличивается количество энергичных молекул, что приводит к росту скорости реакции. Этот эффект называется законом Аррениуса, зависимостью скорости реакции от температуры.

Вопросы для домашней работы.

1. Определить размерность константы скорости реакции, если ее порядок
 $N=1$. $C_A \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3}$; $N=2$; C_A и $C_B \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3}$; $N=3$; C_A
2. Написать выражения для скорости реакции распада двуокиси азота по схеме:



Указать размерность константы скорости прямой и обратной реакций.

3. Изобразить графически в координатах $\ln R - \frac{1}{T}$ случай, когда при температурах $T < T^*$ энергия активации равна E_1 , а при $T > T^*$ энергия активации равна $E_2 > E_1$

4. Оценить общее число соударений в воздухе за 1сек., оценить количество соударений между собой молекул кислород – кислорода, азот- азот, азот – кислород.