

Хемизам сагоревања

Брзина реакције

Потребан услов да се догоди реакција је судар између честица реактаната (молекула; атома).

Молекулска кинетичка теорија гаса омогућава предвиђање броја судара између честица реактаната.

Фреквенција судара

Посматрајмо молекуле исте супстанце у топлотном кретању. Нека је пречник молекула означен са d а брзина U . Молекул ће се сударити са другим молекулом на удаљености d од његовог центра. Приликом кретања молекул ће пребрисати сударну запремину $U\pi d^2$ у секунди. Ако је концентрација молекула c , један молекул ће се сударити са $cU\pi d^2$ молекула у секунди. Пошто ће сви други молекули имати исти број судара, укупан број судара у секунди, или фреквенција судара, ће бити:

$$z = c(c\pi d^2)$$

За тачније решење треба узети у обзир да се брзина молекула расподељује по Maxwell-Boltzmann-овој функционалној расподели брзина:

$$z = \frac{2}{3}\sqrt{3}\pi c^2 \bar{U} \pi d^2$$

где \bar{U} означава средњу брзину молекула.

Ова анализа показује да је фреквенција судара молекула исте врсте пропорционална квадрату концентрација молекула.

Дакле, можемо закључити да је фреквенција судара молекула различите врсте пропорционална производу њихових концентрација:

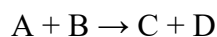
$$z \propto c_A c_B$$

Брзина хемијске реакције

Под брзином хемијске реакције W , подразумева се количина супстанце која реагује у секунди по јединици запремине система:

$$W = \frac{dc}{dt} .$$

За једноставну реакцију:



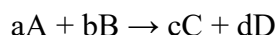
Брзина хемијске реакције је:

$$W = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_C}{dt} = \frac{dc_D}{dt} = k c_A c_B$$

Где је k коефицијент пропорционалности или константа брзине хемијске реакције.

Константа брзине хемијске реакције је карактеристична за дату хемијску реакцију. Она је независна за концентрације реактаната, али зависи од температуре. Негативан знак промене концентрације реактаната је ту зато што је промена промена концентрације реактаната са временом негативна.

За једноставну реакцију која садржи више молекула исте врсте може да се напише:



Брзина реакције је такође позната као закон о дејству маса:

$$W = k c_A^a c_B^b,$$

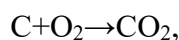
или

$$W = -\frac{dc_A}{dt},$$

и

$$-\frac{dc_A}{adt} = -\frac{dc_B}{bdt} = \frac{dc_C}{cdt} = \frac{dc_D}{ddt}.$$

Закон дејства маса за хетерогене реакције не обухвата концентрације супстанци ако су оне у чврстом стању, на пример за реакцију:



следи:

$$W = k c_{O_2}.$$

Зависност брзине хемијске реакције од температуре

Хемијска реакција ће се десити ако:

- се честице реактаната (молекули и атоми) сударају;
- су честице правилно орјентисане; (ова орјентација се обично назива просторни фактор)
- је кинетичка енергија између честица у судару довољно висока да активира реакцију.

Број молекула који има велику енергију може се израчунати преко кинетичке теорије гасова и Maxwell-Boltzmann- овог закона расподеле брзине.

Количник молекула $\Delta n/n$, има енергију translације $\varepsilon = \frac{mU^2}{2}$ између ε и $\varepsilon + \Delta\varepsilon$:

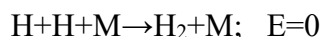
$$\frac{\Delta n}{\varepsilon \Delta \varepsilon} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right) \sqrt{\varepsilon}.$$

Где је k Boltzmann-ова константа, однос између гасне константе и Avogadro-вог броја, $k = \frac{R}{n_A} = 1,38 \cdot 10^{-23}$ [J/K]. Енергија молекула ε веома зависи од температуре гаса T , као што је приказано на сл. 3.1. Стога константа хемијске реакције треба да обухвати израз:

$$\exp \left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right) = \exp \left(-\frac{\varepsilon n_A}{RT} \right) = \exp \left(-\frac{E}{RT} \right),$$

и температуру T , пошто је енергија translације пропорционална температура гаса.

E се назива енергијом активације и она представља минималну кинетичку енергију судара молекула потребну за успостављање реакције. Енергија активације се разликује за различите реакције. У зависности од реакције E може бити негативна, нулта или позитивна. За реакције атома и активних молекула (радикала) је $E \leq 0$.



Обично је E реда величине $10^4 - 10^5$ [J/mol].

Из предходно наведеног долауимо до закључка да константа брзине реакције k има добија следећи облик:

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

$k_0 T^a$ називамо предекспоненцијалним фактором, који заправо представља фреквенцију судара честица. Често се узима да је $a = 0$. За дату реакцију, k_0 и E не зависе ни од температуре ни од концентрације.

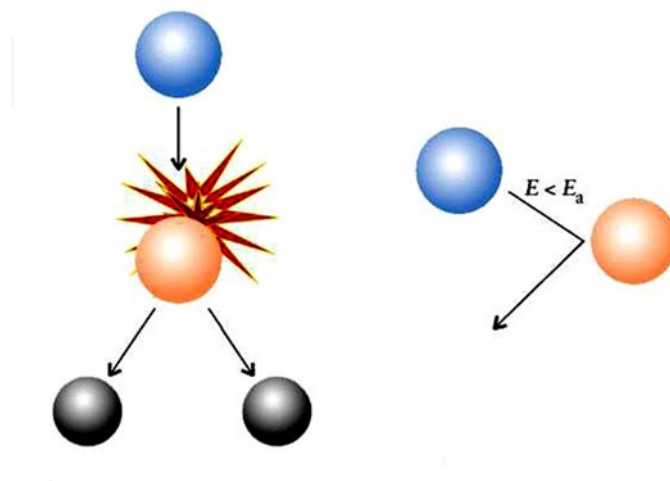
Комплекс активације

За покретање хемијске реакције захтева се значајна енергија активације за раскидање или слабљење везе између атома и молекула реактаната. Једном покренути, реактанти уносе нестабилно стање које карактерише високу енергију система. Ово стање се назива комплекс активације. Према томе, реакција се одвија у два корака:

Реактанти → Комплекс активације → Продукти

Arrhenius-ов закон

Arrhenius је претпоставио да молекули морају да поседују минимум енергија да би реаговали. Та енергија потиче од кинетичке енергије молекула који се сударају. После судара она се користи за истезање, савијање, раскидање веза, водећи до хемијске реакције. Да би реаговали, молекули морају да имају укупну кинетичку енергију, већу од неког неопходног минимума. Тај минимум енергије назива се енергија активације.



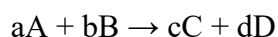
Слика 4. Судар + енергија активације

Arrhenius је експериментално формулисао зависност температуре од константе брзине реакције k и практично добио исти резултат раније формулисан теоријским путем:

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

Где је k_0 фреквенциони фактор, фреквенца судара и вероватноћа да судар доведе до реакције.

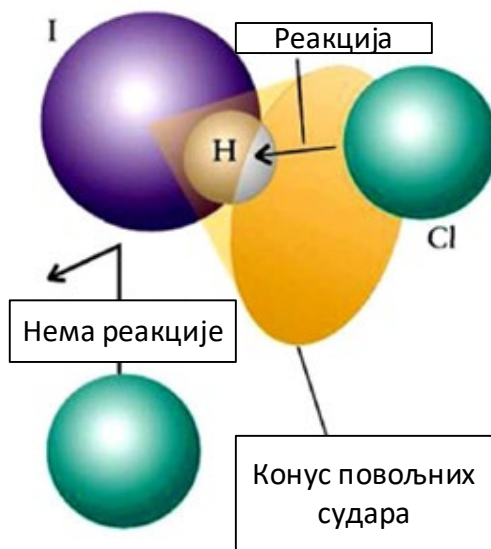
Стога, брзина хемијске реакције



постаје:

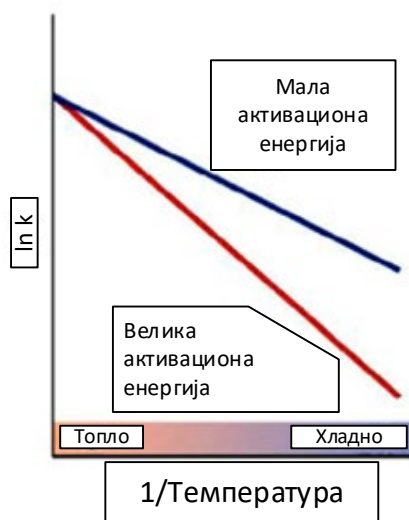
$$W = k c_A^a c_B^b = c_A^a c_B^b k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

Да би дошло до хемијске реакције, молекули поред енергије активације морају да буду и на одређени начин оријентисани у простору. κ , обухвата и остале услове неопходне за изазивање хемијске реакције: релативну оријентацију молекула при судару, тзв. стерни услов за хемијску реакцију.



Слика 5. Сферни услови

Мала вредност енергије активације значи и мањи утицај на константу брзине хемијске реакције.



Слика 6. Значај енергије активације

Зависност брзине хемијске реакције од притиска

За једноставну реакцију важи зависност:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n = kT^n \left(\frac{p}{RT}\right)^n,$$

Односно, брзина хемијске реакције је пропорционална притиску подигнутом на степен n , где n представља ред хемијске реакције. За сложене реакције утицај притиска на брзину реакције је компликованије одредити него за једноставне реакције.

Молекуларност и ред хемијске реакције

Молекуларност реакције је број честица који учествује у простим, једноступеним реакцијама. Молекуларност је цео број.

Ред реакције је дефинисан експонентом у закону о дејству маса.

$$W = k c_A^a c_B^b.$$

Укупан ред реакције је $a + b$. Ред реакције реактанта A је a , односно B је b . Вредност реда сложених реакција је позитиван или негативан рационалан број, а може бити и нула зависно до конкретне реакције.

Хемијска равнотежа

Други закон термодинамике за затворен, хемијски реактиван систем гласи:

$$dS_{\text{sys}} = \frac{dQ_{\text{sys}}}{T_0}.$$

Ова једначина се може употребити за формулисање услова хемијске равнотеже, који гласи:

Све док је промена ентропије већа или једнака од пренете топлоте система подељен са температуром околине, реакција се може наставити све до тренутка нарушавања другог закона.

Ако се реакција одвија у затвореном, адијабатском систему, онда други закон гласи:

$$dS_{\text{sys}} \geq 0,$$

А услов хемијске равнотеже постаје:

$$dS_{\text{sys}} = 0.$$

Могуће је дефинисати критеријум за хемијску равнотежу за било које специфичне термодинамичке услове. Сматрајући да се реакција одвија при $p, T = \text{const.}$, добијамо следеће:

$$\begin{aligned} dS_{\text{sys}} &\geq \frac{dQ_{\text{sys}}}{T_0}, \\ T_0 dS_{\text{sys}} &\geq dQ_{\text{sys}}, \\ T_0 dS_{\text{sys}} &\geq dH, \end{aligned}$$

$$dH - T_0 dS_{sys} \leq 0,$$

$$dG_{sys} \leq 0.$$

Према томе услов хемијске равнотеже при $p, T = \text{const}$ је да је Gibbs-ова енергија система минимална:

$$dG_{sys} = 0.$$

Исти услов се може добити из потенцијалне хемијске једначине:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i.$$

За затворени систем и при $p, T = \text{const}$. Процесу, ова једначина гласи:

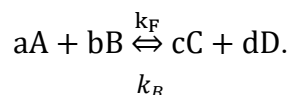
$$dG = \sum \mu_i dn_i.$$

Пошто је при равнотежним условима $dn_i = 0$ добија се:

$$dG = 0.$$

Константа хемијске равнотеже

Посматрамо хемијску реакцију при $p = p_0 = \text{const}$. и $T = \text{const}$.



Нето промена *Gibbs*-ове енергије система је:

$$\Delta G = G_P - G_R.$$

Пошто је $dG = dH - TdS - SdT = Vdp - SdT$, а за $T = \text{const}$. добија се:

$$dG = Vdp = \frac{nRT}{p} dp,$$

после интеграљења од стања 1 до стање 2 добијамо:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Према томе важе следеће релације:

$$\Delta G_A = G_A - G_A^0 = aRT \ln \frac{p_A}{p_0},$$

$$\Delta G_B = G_B - G_B^0 = bRT \ln \frac{p_B}{p_0},$$

$$\Delta G_C = G_C^0 - G_C = cRT \ln \frac{p_0}{p_C},$$

$$\Delta G_D = G_D^0 - G_D = dRT \ln \frac{p_0}{p_D}.$$

Нето промена *Gibbs*-ове енергије ће бити:

$$\Delta G = G_P - G_R = (G_C + G_D) - (G_A + G_B) = G_C^0 + G_D^0 - (G_A^0 + G_B^0) + RT \left(\ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} - \ln p_0^{(c+d-a-b)} \right).$$

При равнотежним условима $\Delta G = 0$ па се претходна једначина може написати као:

$$\Delta G^0 = G_C^0 + G_D^0 - (G_A^0 + G_B^0) = -RT(\ln K_P - \ln p_0^{(c+d-a-b)}).$$

Где је равнотежна константа K_P (константа хемијске равнотеже) дефинисана као:

$$K_P = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}.$$

Треба напоменути да је стандарно стање *Gibbs*-ове енергије дефинисано на стандардном притиску p_0 и оно је само функција температуре. Због тога је константа хемијске равнотеже K_P само функција температуре. K_P се може одредити ако је позната стандардна *Gibbs*-ова енергја и ако се вредности $K_P = K_P(T)$ за број хемијске реакције могу наћи у литератури. Помоћу равнотежне константе се може проценити равнотежни састав. Већа вредност K_P значи да директна реакција преовладава, док нижа вредност K_P значи да повратна реакција преовладава.

Такође, треба напоменути да равнотежни састав зависи од температуре и тоталног притиска система.

Утицај температуре на константу хемијске равнотеже

Ако диференцирамо једначину која се односи на *Gibbs*-ову енергију и константу хемијске равнотеже у односу на температуру, имаћемо:

$$-\frac{d\Delta G^0}{dT} = R(\ln K_P - \ln p_0^{(c+d-a-b)}) + RT \frac{d \ln K_P}{dT},$$

Пошто је:

$$G = H - TS \text{ и}$$

$$dG = Vdp - SdT,$$

комбиновањем Gibbs-ове енергије за изобарске услове добијамо:

$$dG = -SdT,$$

или

$$\frac{d\Delta G}{dT} = -\Delta S,$$

и

$$G = H - TS,$$

$$\frac{G-H}{T} = -S,$$

$$\frac{\Delta G - \Delta H}{T} = -\Delta S = \frac{d\Delta G}{dT},$$

За стање стандардних услова $p = p_0$, добијамо:

$$\frac{\Delta G^0 - \Delta H^0}{T} = \frac{d\Delta G^0}{dT}.$$

Добијена једначина се може комбиновати са једначином:

$$-\frac{d\Delta G^0}{dT} = R(\ln K_P - \ln p_0^{(c+d-a-b)}) + RT \frac{d \ln K_P}{dT},$$

$$\Delta G^0 - \Delta H^0 = -RT(\ln K_P - \ln p_0^{(c+d-a-b)}) + RT^2 \frac{d \ln K_P}{dT},$$

и даљим комбиновањем са изразом:

$$\Delta G^0 = -RT(\ln K_P - \ln p_0^{(c+d-a-b)}),$$

добијамо зависност константе хемијске равнотеже од температура:

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}.$$

Le Chateriel-ов принцип

Ако се систем налази у равнотежном стању при чему се сваки параметар система (концентрација, притисак, температура) мења због спољашњих утицаја, систем ће спонтано прећи у ново равнотежно стање које ће тежити да промене одређених параметара сведе на минимум.

Утицај катализатора

Ако су у систему присутне такве супстанце које имају каталитичко дејство, то јест имају способност смањења енергије активације реактаната, број успешних судара се повећава, а тиме и брзина реакције.

У неким реакцијама сам производ реакције има каталитичко дејство (нпр. у перманганометрији Mn^{2+} јон), значи реакција сама себе катализује. Такав случај се зове аутокатализа.

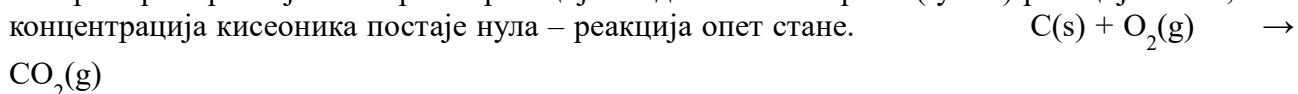
Супстанце које успоравају реакције називају се инхибитори.

Хемијске реакције могу бити:

1. Неповратне (коначне или иреверзибилне) и
2. Повратне (реверзибилне).

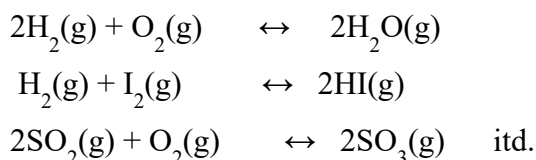
Неповратне реакције теку у једном смеру. Одвијају се све док концентрација једног од реактаната не достигне нулу.

На пример: Горење је неповратна реакција. Када нестане гориво (угаљ) реакција стане, или концентрација кисеоника постаје нула – реакција опет стане.

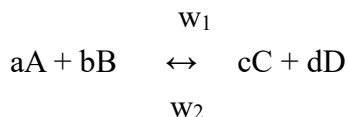


Повратне реакције теку у оба смера. Већина хемијских реакција је повратна.

Примери:



Повратне реакције у општем облику можемо приказати:



Када брзина директне реакције (w_1) буде једнака брзини повратне реакције (w_2), успоставља се динамичка равнотежа.

Изрази за брзине су:

$$w_1 = k_1 [A]^a [B]^b \quad \text{и} \quad w_2 = k_2 [C]^c [D]^d \quad \text{пошто је,}$$
$$w_1 = w_2$$

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d ,$$

Сређивањем израза добија се:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

K – је константа равнотеже.

Израз је познат као закон о дејству маса.

Концентрације у изразу представљају равнотежне концентрације.

Ако се ради о гасовитим супстанцама у израз за константу равнотеже могу се писати парцијални притисци!

Константа равнотеже је константна вредност на одређеној температури.

Ако је:

$K = 1$ Брзине директне и повратне реакције су једнаке.

$K > 1$ Брзина директне реакције је већа од брзине повратне, и

$K < 1$ Брзина повратне реакције је већа од директне реакције.

Ако константа равнотеже има малу вредност реакција се једва одиграва, а ако је веома велика, реакција је практично завршена.

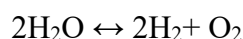
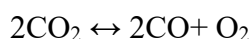
Дисоцијација

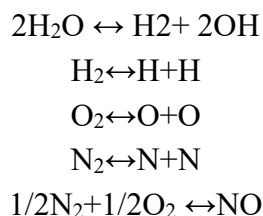
У процесима сагоревања код којих температура сагоревања има високу вредност јављају се ендотермне реакције за чије одвијање је потребно довести систему одређену количину енергије, која се у коначном енергетском билансу система јавља као губитак. Због тога је нужно, при анализи термохемијског прорачуна трансформације високоенергетске гориве материје код које температура сагоревања досеже преко 3000 K узети у обзир ефекте дисоцијације. Овај ефекат почиње да се јавља на температурама сагоревања реда 1500 K и нагло расте са порастом температуре сагоревања.

Дисоцијација је распад стабилних продуката потпуног сагоревања, угљен диоксида и водене паре, на продукте непотпуног сагоревања, угљен моноксид CO и водоник H.

Физичко објашњење овог феномена своди се упрошћено гледано на понашање међумолекуларних сила када неки сложени молекули врло брзо дође у подручје високих температура. У таквим условима сложени молекули долази у стање термичког распадања, изазваног наглим слабљењем међумолекуларних сила. Овај процес тече знатно брже од процеса стварања носилаца реакција слободних атома и радикала који кроз егзотермне реакције регулишу трансформацију потенцијалне у топлотну енергију система.

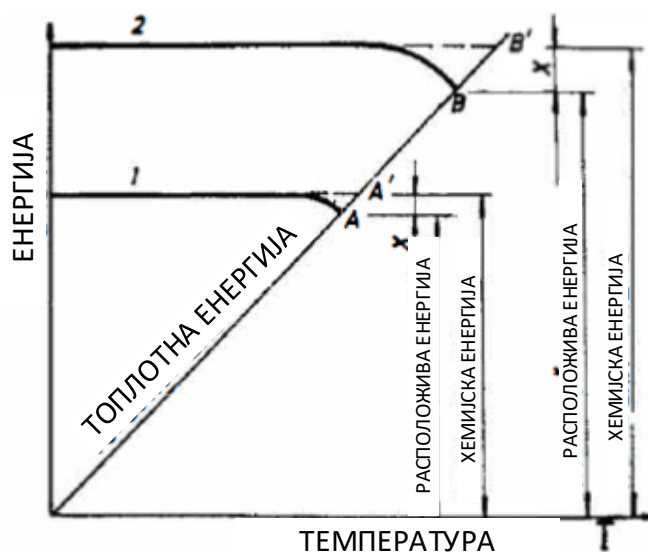
У процесу сагоревања посебан интерес представљају равнотеже следећих гасних реакција:





Код виших температура реакције сагоревања водоника и угљенмооксида практично теку неповратно до краја. Код повишених температура (изнад 2200 K) марамо рачунати са повратношћу реакције, тј. са формирањем продуката дисоцијације. При фоннирању дисоцираних продуката реакције троши се одређени део хемијске енергије у зависности од величине температуре сагоревања, што значи да су реакције дисоцијације ендотермичке реакције.

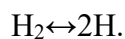
Горлва са високом хемијском енергијом имају вишу температуру сагоревања, па је и утицај дисоцијације код њих знатно већи. што се може видети на дијаграму на слици 7.



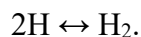
Слика 7.

Коначна температура за гориво (1) и (2) биће одредјена тачкама А, односно Б. Из дијаграма се види да расположива топлотна енергија није пропорционална хемијској енергији горива и да је степен дисоцијације зависан од вредности хемијске енергије. Као последица дисоцијације јављају се следећи продукти: CO_2 , CO , H_2O , H_2 , O_2 , OH , H , O , N и NO_2 .

Под утицајем високе температуре неки молекули, као на пример H_2 , могу бити дисоцирани у два атома водоника у складу са ендотермичком реакцијом:



Обратно, ако би било могуће сахранити (сачувати - стокирати) атоме водоника, они би могли бити, у комори за сагоревање, рекомбиновани у молекул водоника са изразитом егзотермском реакцијом:



што може корисно послужити као нови вид горива - слободни радикали.

Уопштено, слободни радикали могу бити дефинисани као електрично неутралан атом или група атома са нестабилним распоредом електрона који у комбинацији са неким другим слободним радикалом или молекулом формирају стабилне молекуле. Ова чињеница нарочито је погодна за коришћење у системима за сагоревање где се расположива топлотна енергија, трансформацијом у кинетичку енергију - брзину истицања експанзијом користи као радни медијум, што је случај код пропулзионих система.