



# **Хемијска кинетика**

# Сагоревање

---

- Сагоревање представља сложен физичко-хемијски процес оксидације горива праћен интензивним ослобађањем топлоте.
- У процесу сагоревања добијају се продукти који се могу одредити помоћу једноставних хемијских једначина.

# Сагоревање

---

- Процес сагоревања може да се проучава кроз:
  - Статику сагоревања – третирају се само поћетни и крајњи продукти настали при процесу сагоревања.
  - Динамику сагоревања – третирају се физичко-хемијски процеси који се одвијају током сагоревања.

# Сагоревање

---

- Реакције сагоревања су процеси у којима атоми у реактантима врше прегруписавање ставрајући продукте.
- Прегруписавање и спајање се врши како би спојени атоми прешли у стабилније енергетско стање.
- Молекули реактанта реагују само уколико су у довољно блиском контакту.

# Хемијска кинетика

---

- Део физичке хемије који се односи на законе о хемијским реакцијама у зависности од времена назива се хемијска кинетика.
- Хемијска кинетика проучава брзину и механизме хемијских процеса.

# Значај хемијске кинетике

---

- Термодинамика процеса сагоревања указује на могућност одвијања реакција сагоревања.
- Хемијска кинетика указује на брзину одвијања процеса, брзину настајања одговарајућих продуката.

# Значај хемијске кинетике

---

- Физикчка-хемија – средство за сагледавање природе реактанта (гориво и оксидатор), схватање начина настајања продукта, настајање и кидање хемијских веза, процењивање њихових енергија и веза.
- Математичко моделирање – теорија сагоревања и метода за смањење емисије токсичних компоненти.

# Значај хемијске кинетике

---

- Машинство – пројектовање одговарајућих постројења/уређаја за сагоревање и смањење емисије токсичних компоненти.
- Заштита од пожара – механизми настајања и сузбијања пожара.

# Процеси сагоревања

---

- Брзину одвијања процеса сагоревања одређују променљиве величине које зависе од врсте система.
- Хомогени системи
  - Температура
  - Пририсак
  - Састав.
- Хетерогени системи
  - Температура
  - Пририсак
  - Састав
  - Присуство више фаза.

# Процеси сагоревања

---

- Подаци о хемијској кинетици су повезани са подацима о брзинама преноса масе и топлоте, јер постоје интерактивна дејства ових процеса.
- Код хетерогених система – прелазак масе из једне фазе у другу је најважнији фактор/фаза.
- Пример: *сагоревање честице угља – дифузија кисеоника кроз гасни филм око честице.*

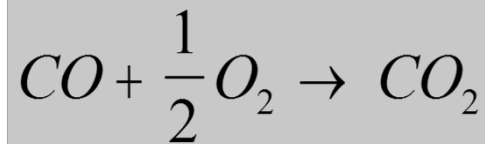
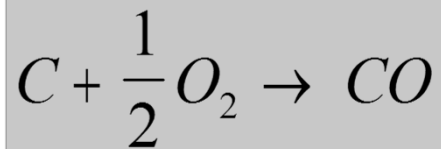
# Процеси сагоревања

---

- За процесе сагоревања који су условљени са неколико механизма, најспорији механизам има највећи утицај и одређује одвијање процеса – фактор који контролише брзину.

# Процеси сагоревања

- Већина хемијских реакција које се одвијају у процесима сагоревања имају сложен механизам, тј. не одвијају се директно по стехиометријским једначинама, већ преко низа међуреакција уз образовање различитих једињења која нису присутна на почетку и крају реакције



# Процеси сагоревања

---

- Одређивање брзине хемијских процеса.
- Одређивање карактеристичних кинетичких константи.
- Упознавање механизма процеса.
- Анализа процеса активирања хемијских процеса (Т, светлост, катализатор, ...).
- Анализа неких особина система.

# Хемијске реакције

---

- Све хемијске реакције су праћене ослобађањем или трошењем енергије.
- Егзотермне реакције
  - хемијске реакције при којима се ослобађа топлота (реакције сагоревања горивих елемената из горива).
- Ендотермне реакције
  - хемијске реакције за чије одвијање је потребно довести енергију (дисоцијација продуката сагоревања на високим температурама).

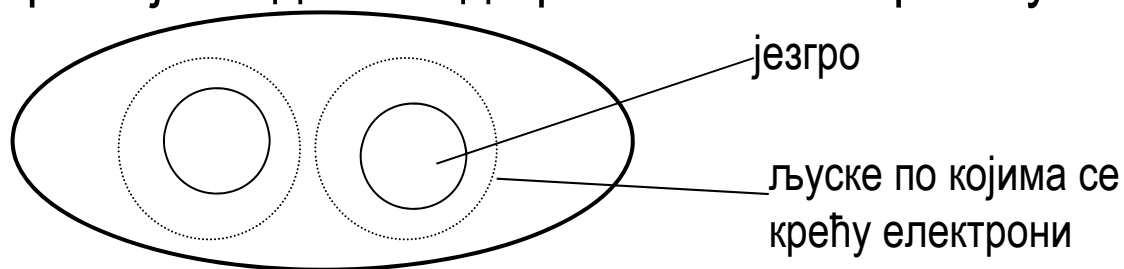
# Хемијске везе

---

- Хемијске везе – атоме у хемијском једињењу држе силе.
- За разлагање једињења на атоме потребно је довести енергију.
- Везивање атома у једињење снижава потенцијалну енергију једињења у односу на атоме.
- Врста и јачина хемијских веза одређује особине једињења.

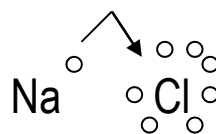
# Хемијске реакције

- Процеси хемијских реакција могу се представити као процеси при којима долази до размене електрона у спољној лъусци.

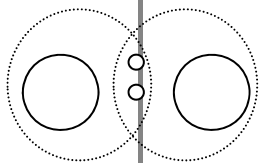


заједнички омотач

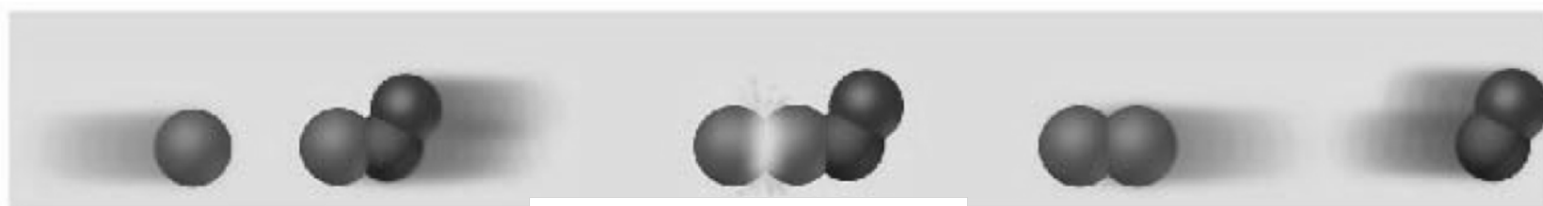
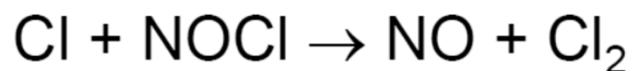
- Постоје два типа веза



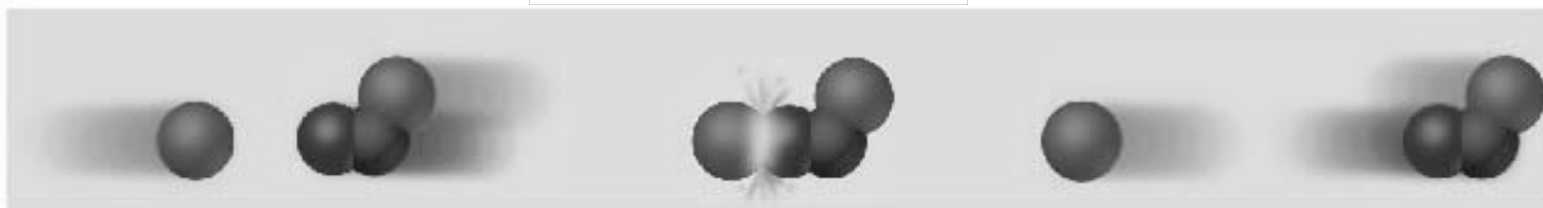
- јонске – потпуни пренос електрона са једног на други атом - када се око језгра скупи више или мање електрона у односу на стање пре него што су се атоми сјединили (NaCl, HCl),
- ковалентне – електрони се деле између атома, долази до укрштања орбита приликом изградње везе (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>),



# Хемијске реакције – теорија судара



Ефикасан судар



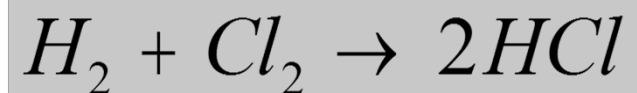
Неефикасан судар

Сваки судар молекула не доводи до реакције.

Судар је ефикасан само ако су реактанти у одговарајућој оријентацији и са довољном кинетичком енергијом.

# Брзина хемијске реакције

---



- Да би се добило једињење HCl, потребно је да се атоми H<sub>2</sub> и Cl<sub>2</sub> доведу у физички контакт.
- Јављају се судари, али само један део судара доводи до хемијске реакције.

# Брзина хемијске реакције

---

- При судару молекули се толико зближе тако да атоми и електрони једног молекула доспеју у област дејства електричних поља другог молекула стварајући услове за прегруписавање атома и као резултат насталих прегруписавања настају нови молекули.
- Учестаност судара одређује брзину хемијске реакције која зависи од брзине молекула и њиховог броја у јединици запремине.

# Брзина хемијске реакције

---

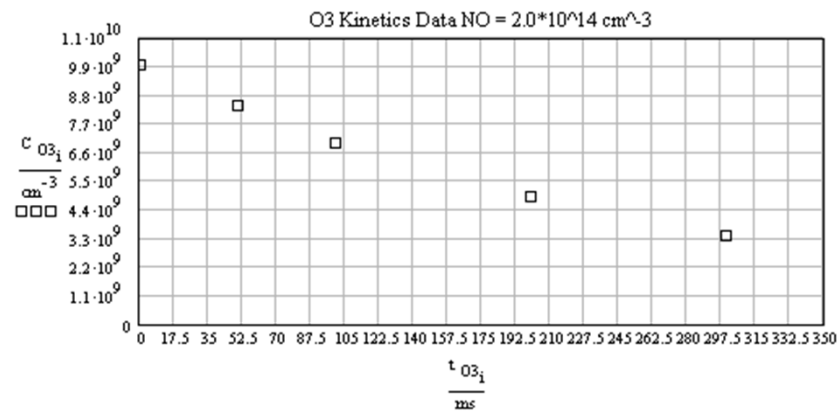
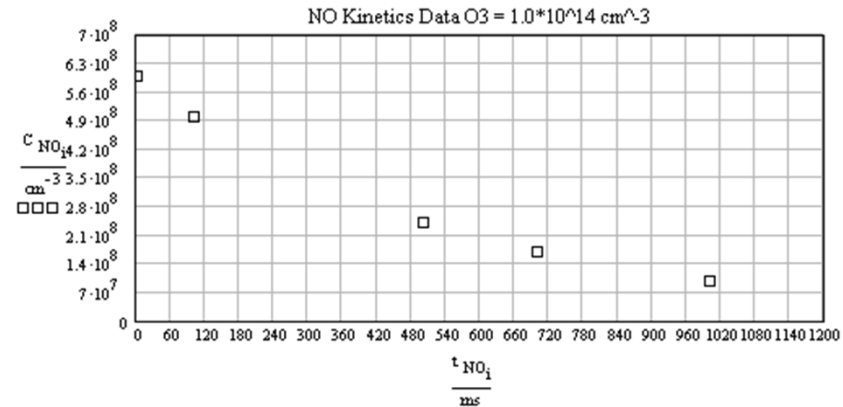
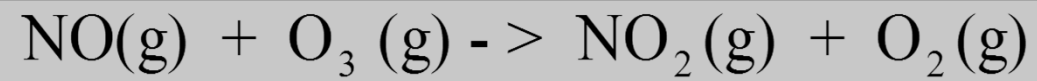
- Брзином хемијске реакције мери се промена концентрације материја које реагују у јединици времена.
- Под концентрацијом неке материје подразумева се њена количина у јединици запремине.
- На брзину хемијске реакције утичу
  - Концентрације материја које реагују
  - Температура.

# Брзина хемијске реакције

---

- Хемијске реакције могу се класификовати по броју молекула који истовремено ступају у процес хемијског преображаја
  - Мономолекуларне  $\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}$
  - Бимолекуларне  $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$
  - Тримолекуларне
- По кинетичкој теорији гасова, судар два молекула настаје често, али је судар три молекула мало вероватан.

# Брзина хемијске реакције



# Брзина хемијске реакције

- За већ познату хемијску реакцију



брзина хемијске реакције се дефинише

$$w = k \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta$$

где су:

- $w$  – брзина хемијске реакције
- $k$  – константа брзине хемијске реакције (специфична брзина реакције)
- $c_i$  – концентрација  $i$ -те компоненте.

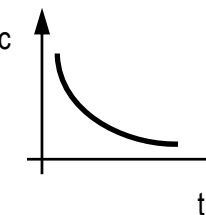
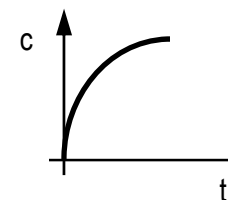
# Брзина хемијске реакције

- Брзина хемијске реакције може да се дефинише и преко промене концентрације у јединици времена

$$w = \pm \frac{dc}{dt}$$

+ концентрација расте –  
производи хем. реакције

- концентрација опада –  
реактанти хем. реакције



где је концентрација број молова по јединици запремине

$$c = \frac{n}{V}$$

# Брзина хемијске реакције

- Брзина хемијске реакције може да се дефинише и на следећи начин

$$w = k \cdot c^n$$

- где је  $n$  – ред хемијске реакције, одређује се експериментално (не мора да буде цео број, већ може бити и нула и разломак).
- Јединице
  - $w$  (mol/m<sup>3</sup>s)
  - $k$  – (m<sup>3</sup>/mol)<sup>( $\alpha$ + $\beta$ -1)/s); (m<sup>3</sup>/mol)<sup>( $n$ -1)/s)</sup></sup>
  - $c$  - (mol/m<sup>3</sup>).

# Брзина хемијске реакције

---

- Константа брзине хемијске реакције зависи од:
  - природе хемијске реакције
  - температуре,
- а не зависи од:
  - притиска
  - концентрације реагујућих материја.

# Брзина хемијске реакције

## ■ Константа брзине хемијске реакције

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{R_0 T}}$$

Arrhenius-ов закон

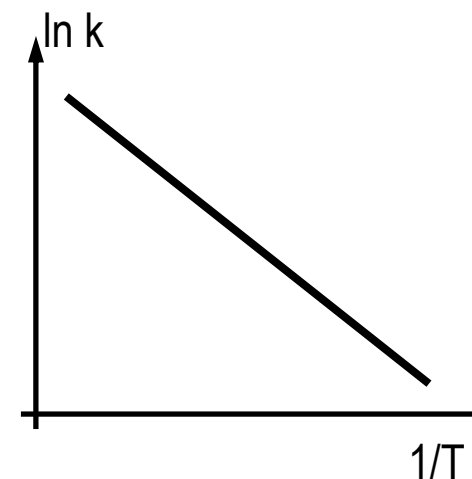
Закон важи за одређени опсег температура (1000-2000 K).

## ■ где су

- $k_0$  - предекспоненцијални фактор (фактор учестаности или фреквенције судара)
- $E$  – енергија активације
- $R_0$  – универзална гасна константа

$$w = k_0 c^n e^{-\frac{E}{R_0 T}}$$

$$w = k_0 T^\beta c^n e^{-\frac{E}{R_0 T}}$$

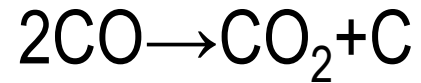


# Хемијске реакције

---

- Просте хемијске реакције
- Сложене хемијске реакције
  - Наизменичне хемијске реакције
  - Паралелне хемијске реакције
  - Повратне хемијске реакције
  - Ланчане хемијске реакције.

# Хемијске реакције првог реда



$$w = \frac{dc}{dt} = -k \cdot c$$

$$\frac{dc}{c} = -k \cdot dt$$

$$\ln c = -k \cdot t + \text{const}$$

$$t = 0$$

$$c = c_0$$

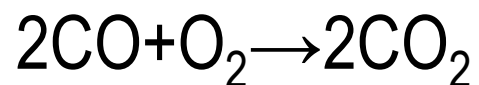
$$\ln c = \text{const}$$

$$\ln c = -k \cdot t + \ln c_0$$

$$\ln \frac{c_0}{c} = k \cdot t$$

$$c = c_0 e^{-k \cdot t}$$

# Хемијске реакције другог реда



$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot c^2$$

$$\frac{dc}{c^2} = -k \cdot dt$$

$$\frac{1}{c} = k \cdot t + \text{const}$$

$$t = 0$$

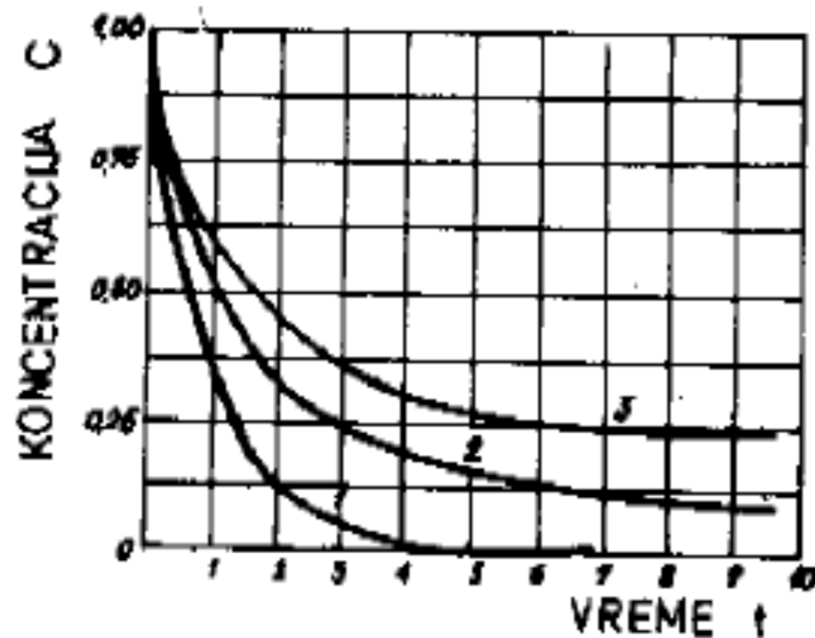
$$c = c_0$$

$$\frac{1}{c_0} = \text{const}$$

$$\frac{1}{c} = k \cdot t + \frac{1}{c_0}$$

$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{c_0} \left( \frac{c_0}{c} - 1 \right)$$

# Хемијске реакције првог, другог и трећег реда



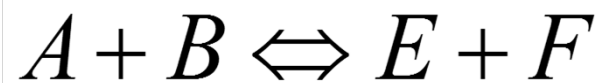
# Сложене хемијске реакције

---

- У основи кинетике сложених реакција је принцип независности тока различитих реакција.
- Уколико се у систему истовремено одвија неколико реакција, свака од њих се подвргава закону о дејству маса и свака се одвија независно једна од друге, при чему је укупна размена у систему једнака суми свих ових независних промена.

# Повратне хемијске реакције

- Општи облик повратне реакције



- Ефективна брзина повратне реакције дефинише се преко брзина директне и повратне хемијске реакције

$$\frac{dc}{dt} = \overset{\rightarrow}{w} - \overset{\leftarrow}{w} = \overset{\rightarrow}{k} \cdot c_A \cdot c_B - \overset{\leftarrow}{k} \cdot c_E \cdot c_F$$

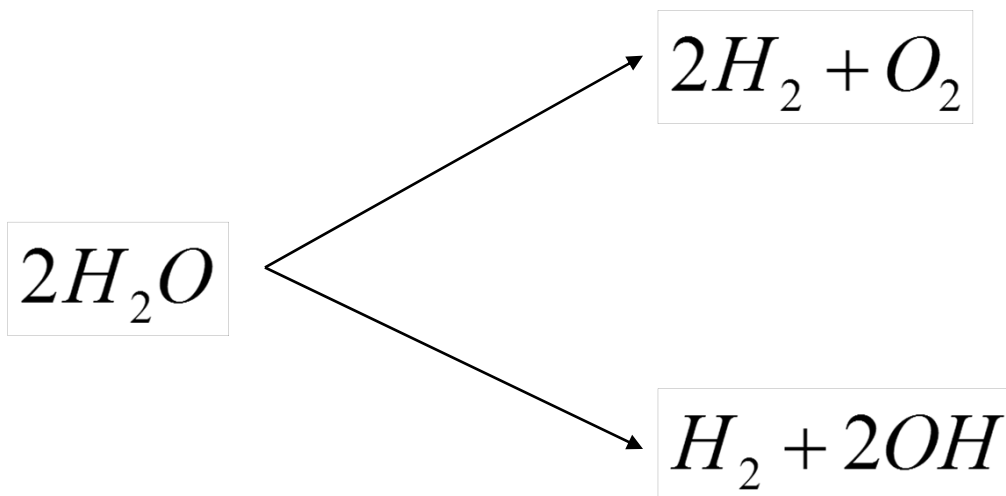
# Повратне хемијске реакције

---

- Све гасне реакције су повратне.
- При нижим температурама многе гасне реакције се одвијају само у једном смеру до краја, па практично постају неповратне.
- При доста високим температурама реакције практично се одвијају у супротном смеру.
- О повратности хемијских реакција може се говорити условно, у зависности од услова под којима се реакције одвијају.

# Паралелне хемијске реакције

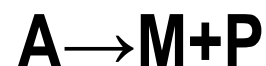
- Састоје се из неколико истовремених паралелних реакција са истим ползаним компонентама.



# Паралелне хемијске реакције

---

- Мономолекуларне паралелне хемијске реакције

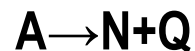
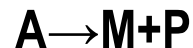


- Бимолекуларне паралелне хемијске реакције



# Паралелне хемијске реакције

- Мономолекуларне паралелне хемијске реакције



- Укупна брзина хемијске реакције једнака је збиру брзина двеју паралелних реакција

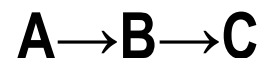
$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - x}$$

x је концентрација материје А у тренутку t

- Ако су реакције јако различите по брзинама, реакција са већом брзином се назива основном, а друга спорија назива се споредном реакцијом.

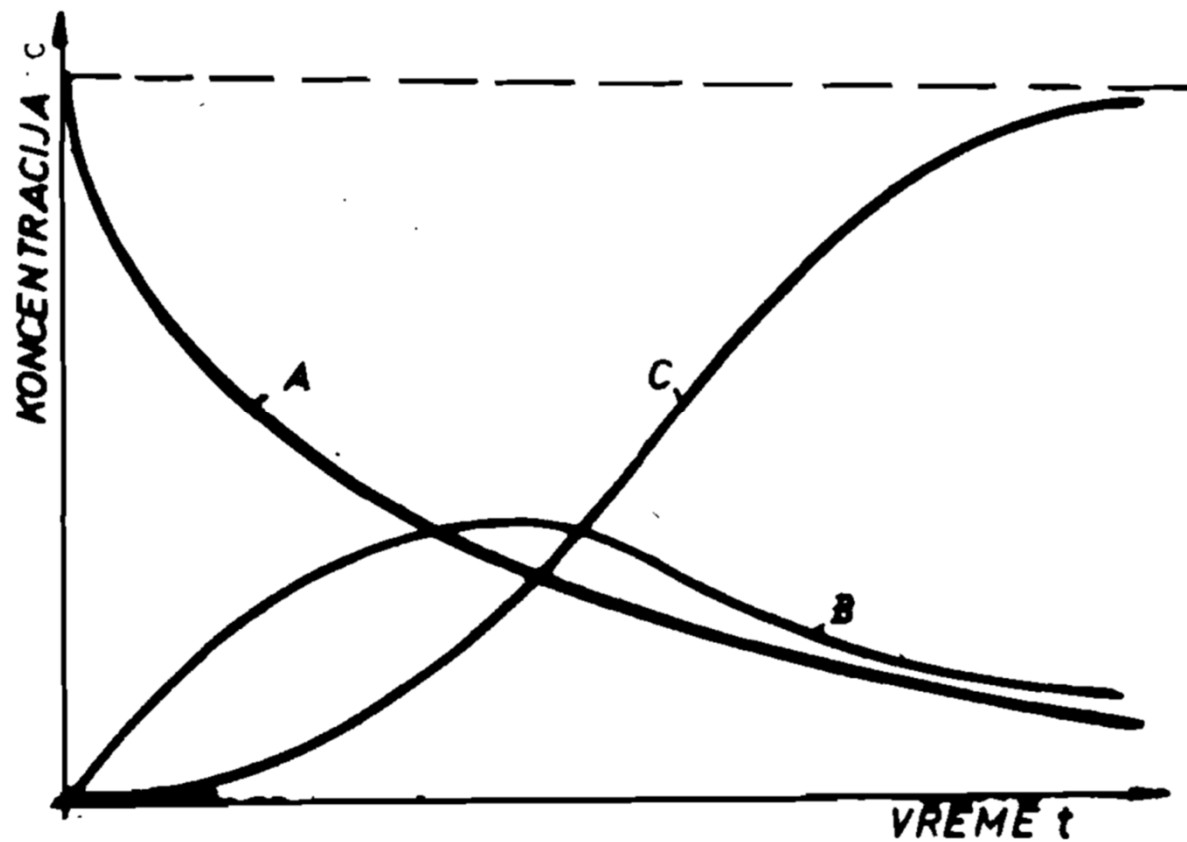
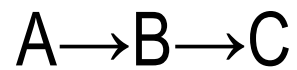
# Ступњевите хемијске реакције

---



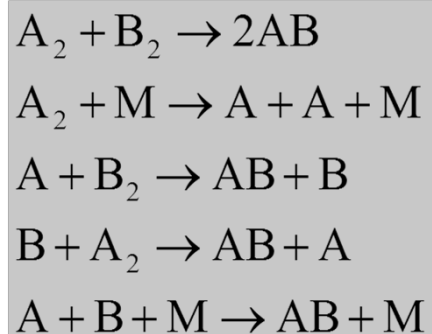
- Реакције које се одвијају кроз прелазне елементарне стадијуме.
- Имају значајну улогу у процесима гасификације и сагоревања.
- Поједини стадијуми ступњевите реакције одвијају се различитим брзинама.
- Брзина целог процеса је одређена брзином одвијања најспоријег проображаја.

# Ступњевите хемијске реакције



# Ланчане хемијске реакције

- Велики број хемијских реакција одвија се тако да се образују међупродукти и сукцесивно коначни продукти реакције



- Као активни међупродукти јављају се слободни атоми и радикали који ступају у реакцију са преосталим молекулима реактаната и настављају образовање ланца све до утрошка расположивих молекула реактаната.

# Ланчане хемијске реакције

---

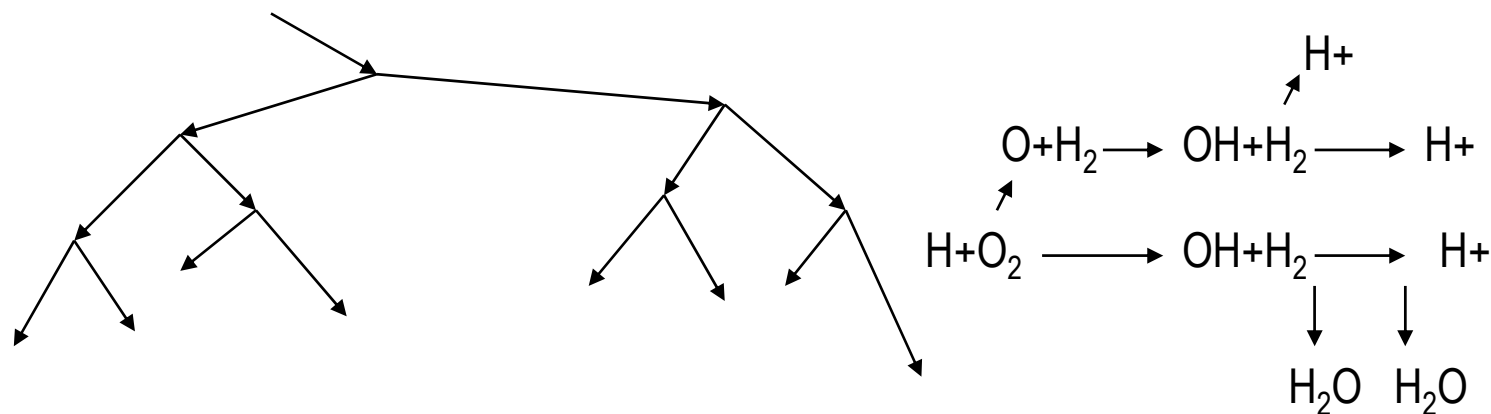
- Слободни атоми и радикали настају као последица
  - термичке дисоцијације молекула
  - при судару два молекула који поседују одговарајућу брзину
  - при повећању унутрашње енергије
  - при удару молекула у зид
  - при њиховом хемијском везивању са молеклама који се налазе у систему и који су способни да образују радикале.

# Ланчане хемијске реакције

## ■ Неразграната ланчана реакција



## ■ Разграната ланчана реакција



# Хемијска равнотежа

- Запреминско-моларне концентрације

$$c_i = \frac{n_i}{V}$$

- Моларни удели

$$r_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

- Парцијални притисци

$$p_1, p_2, \dots, p_i$$

# Хемијска равнотежа

---

- За повратну хемијску реакцију



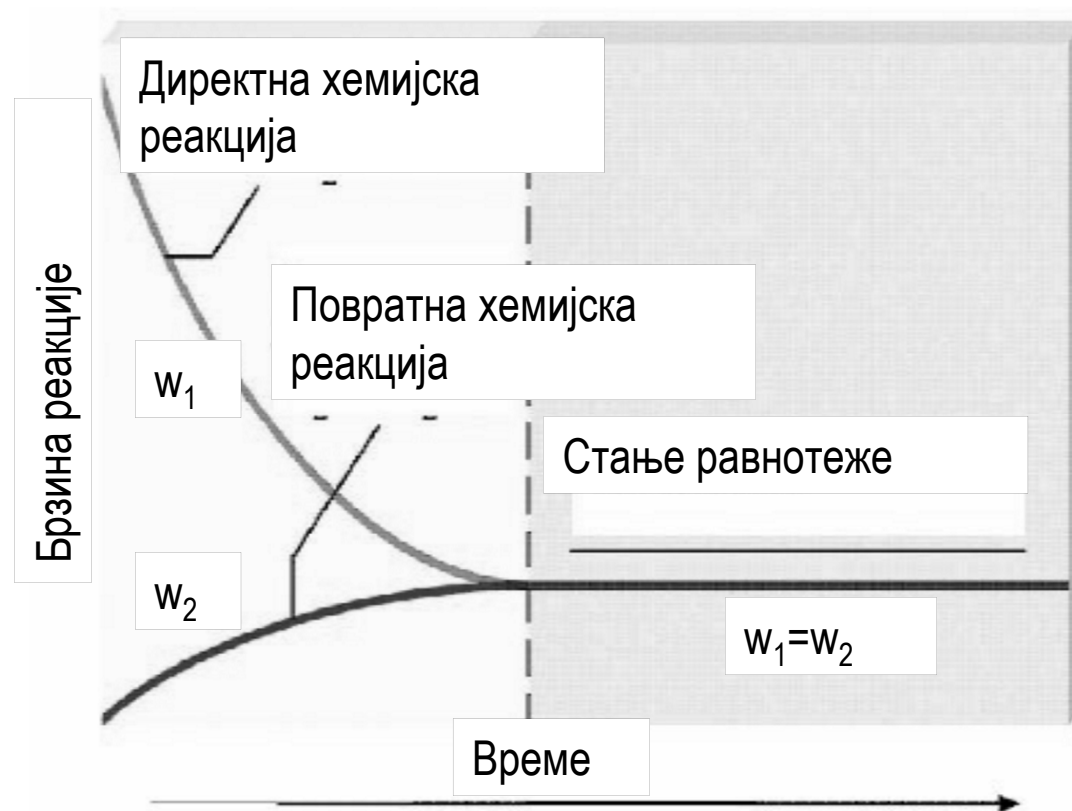
када се брзина директне ( $w_1$ ) и повратне ( $w_2$ ) реакције изједначе, наступа стање равнотеже и престаје даља промена концентрација свих материја које учествују у реакцији.

# Хемијска равнотежа

---

- Када се успостави хемијска равнотежа, нема промене концентрација у систему, али постоје локалне промене у концентрацији и зато је то стање динамичке равнотеже.

# Хемијска равнотежа



# Хемијска равнотежа

- Константу равнотеже дефинише однос концентрација у равнотежном стању добијен из једнакости брзина хемијских реакција

$$K = \frac{c_C^\gamma c_D^\delta}{c_A^\alpha c_B^\beta} = \frac{k_1}{k_2}$$

где су:

- $K$  ( $\text{mol/m}^3$ ) $^{(\gamma+\delta)-(\alpha+\beta)}$  – константа хемијске равнотеже
- $k_1, k_2$  – константе брзине хемијске реакције.

# Хемијска равнотежа

---

- Константа хемијске равнотеже зависи од:
  - природе хемијске реакције
  - температуре,
- а не зависи од:
  - притиска.

# Хемијска равнотежа

---

- $K \gg 1$  – концентрација продуката је већа од концентрације реактаната, што значи да преовлађује директна хемијска реакција
- $K \ll 1$  – концентрација реактанта је већа од концентрације продуката, што значи да преовлађује повратна хемијска реакција.

# Константе хемијске равнотеже

- Константа хемијске равнотеже може бити дефинисана на три начина:

- преко концентрације

$$K_c = \frac{c_C^\gamma c_D^\delta}{c_A^\alpha c_B^\beta}$$

- преко парцијалних притисака

$$K_p = \frac{p_C^\gamma p_D^\delta}{p_A^\alpha p_B^\beta}$$

- преко моларних удела

$$K_r = \frac{r_C^\gamma r_D^\delta}{r_A^\alpha r_B^\beta}$$

# Константе хемијске равнотеже

- Могуће је успоставити везе између константи хемијске равнотеже

$$K_c = \left( \frac{1}{R_o T} \right)^{\Delta n} K_p$$

$$K_c = \left( \frac{p}{R_o T} \right)^{\Delta n} K_r$$

$$K_p = (p)^{\Delta n} K_r$$

где су:

- $p$  – укупни притисак
- $T$  - температура
- $R_o$  – универзална гасна константа
- $\Delta n$  – промена броја молова при хемијској реакцији ( $\Delta n = (\gamma + \delta) - (\alpha + \beta)$ )



# Топлотни биланс

# Топлотни биланс

- Закон о одржању енергије
  - топлотна енергија гориве смеше једнака је топлотој енергији продуката сагоревања
- Топлотна енергија гориве смеше
  - топлотна моћ горива
  - енеталпија горива
  - енталпија ваздуха
- Топлотна енергија продуката сагоревања
  - енталпије продуката сагоревања
  - хемијске енергије горивих елемената ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_m\text{H}_n$ ) или компонената које међусобно могу реаговати и ослободити топлоту

$$H_d + h_g + Lh_v = H_{PS} + H_{gk}$$

# Топлотни биланс

- Уколико се претпостави да је сагоревање потпуно ( $H_{gk}=0$ ), а енталпије горива и ваздуха су релативно мале у поређењу са укупном количином топлоте

$$H_d + h_g + Lh_v = H_{PS} + H_{gk}$$

# Топлотни ефекат хемијске реакције

---

- Процес сагоревања може бити
  - изобарско-изотермски процес  $p \cdot T = \text{const}$
  - изохорско-изотермски процес  $V \cdot T = \text{const}$
- Хемијске реакције се могу поделити на:
  - егзотермне – одавање топлоте
  - ендотермне – везивање (трошење) топлоте.

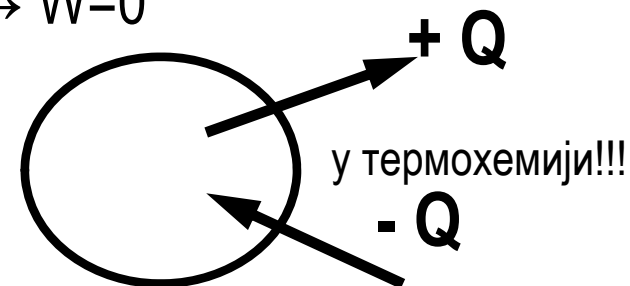
# I закон термодинамике

$$Q = \Delta U + W$$

- $Q$  – топлотни ефекат реакције
- $\Delta U$  – промена унутрашње енергије система
- $W$  - рад

За реакцију која се одвија при  $V = \text{const} \rightarrow W = 0$

$$Q_V = \Delta U = U_1 - U_2$$



*Топлотни ефекат хемијске реакције при  $V = \text{const}$  једнак је промени унутрашње енергије система.*

# I закон термодинамике

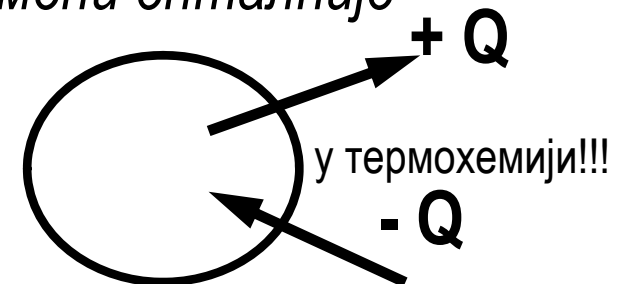
За реакцију која се одвија при  $p = \text{const}$

$$Q_p = \Delta U + W = U_1 - U_2 - p(V_2 - V_1)$$

Енталпија  $H = U + pV$

$$Q_p = H_1 - H_2$$

*Топлотни ефекат хемијске реакције при  $p = \text{const}$  једнак је промени унутрашње енергије и механичког рада који се при томе врши, односно једнак је промени енталпије система.*



# Топлотни ефекат хемијске реакције

Ако се хемијска реакција одвија без промене броја молова

$$Q_V = Q_p$$

Ако се хемијска реакција одвија тако да постоји промена броја молова

$$Q_p = \Delta U - p(V_2 - V_1) = Q_V - \Delta n R_o T$$

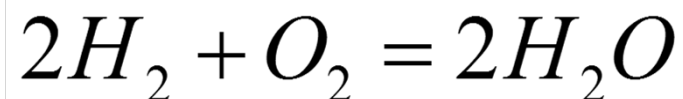
$\Delta n$  је промена броја молова током одвијања хемијске реакције, представља разлику броја молова продуката и броја молова реактаната

$$\Delta n = n_P - n_R$$

# Топлотни ефекат хемијске реакције

Пример за промену броја молова

Хемијска реакција



$$\Delta n = n_P - n_R = 2 - (2 + 1) = -1$$

$$Q_p = \Delta U - p(V_2 - V_1) = Q_V - (-1)R_oT = Q_V + R_oT$$

# Топлотни ефекат хемијске реакције

Ако се током хемијске реакције смањује запремина

$$Q_p > Q_V$$

$$Q_p = \Delta U + W = U_1 - U_2 - p(V_2 - V_1)$$

Ако се хемијска реакција одвија тако да се повећава запремина

$$Q_p < Q_V$$

У системима са чврстим и течним горивом, промена запремине се може занемарити

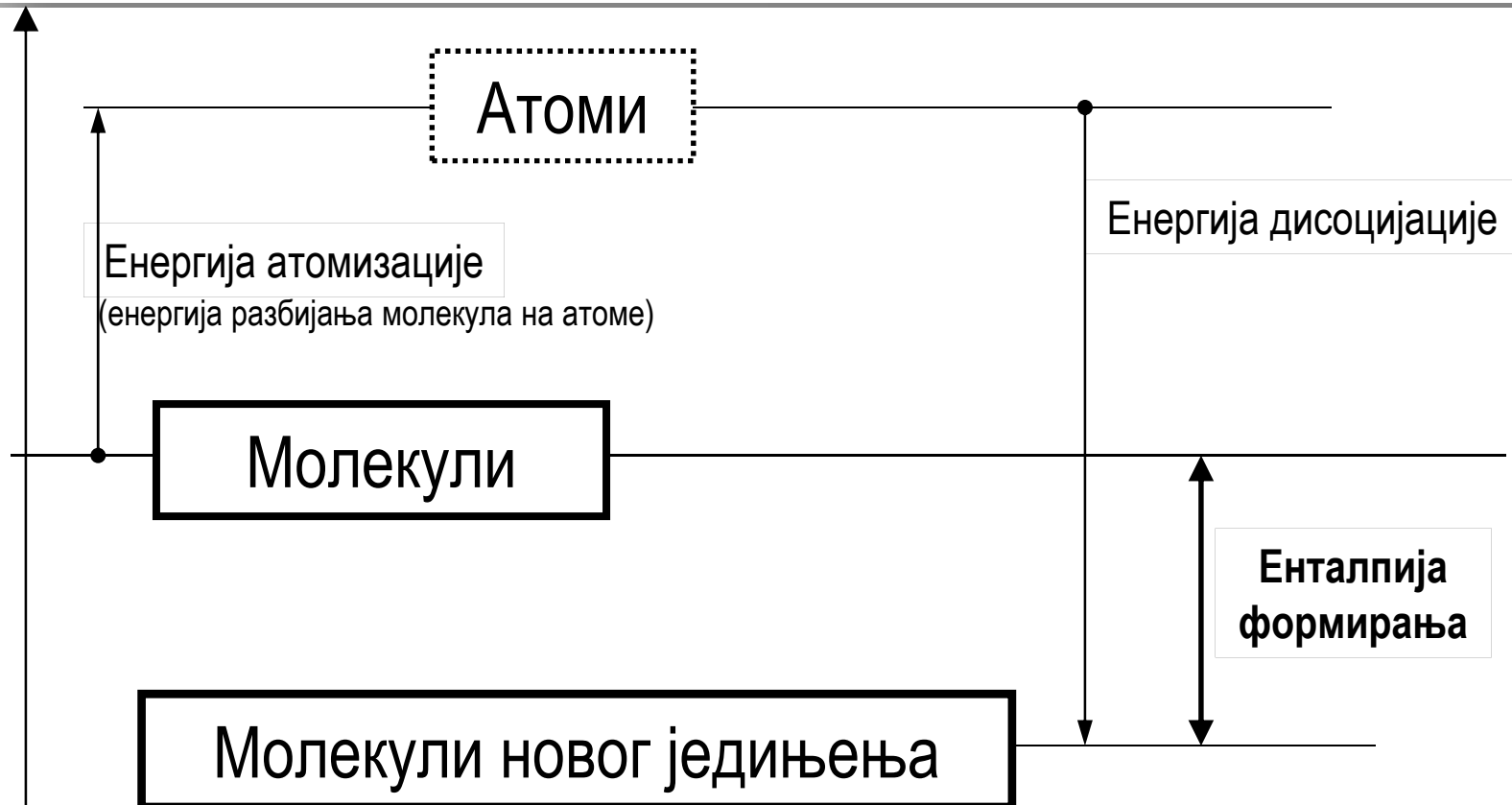
$$Q_p = Q_V$$

---

# **Енталпија формирања (Топлота формирања)**

# Енталпија формирања

Егзотермна реакција

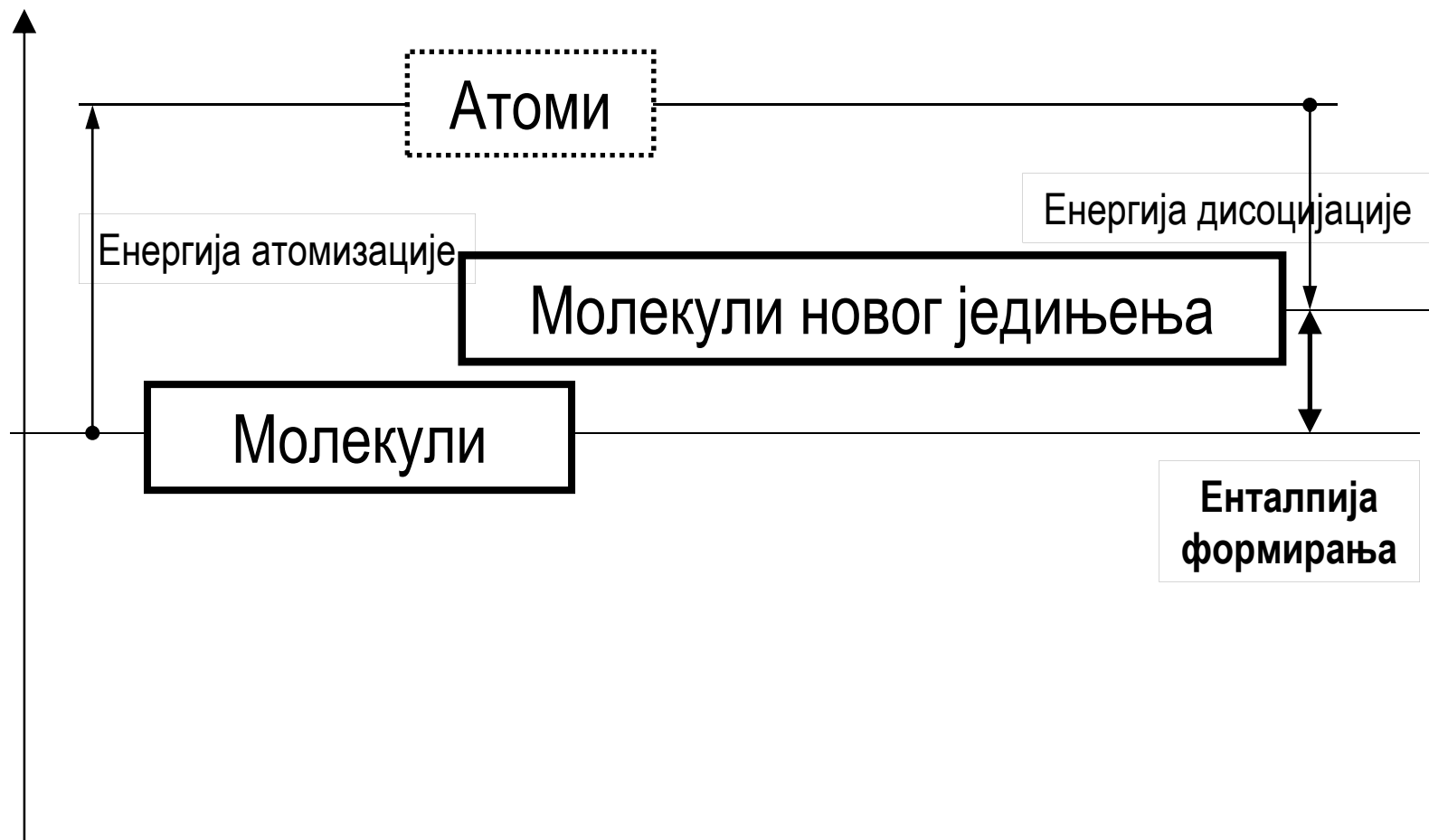


Топлота формирања се дефинише и као енергија везе.

$$\Delta H_f = \sum H_a - \sum H_d$$

# Енталпија формирања

Ендотермна реакција



# Енталпија формирања

---

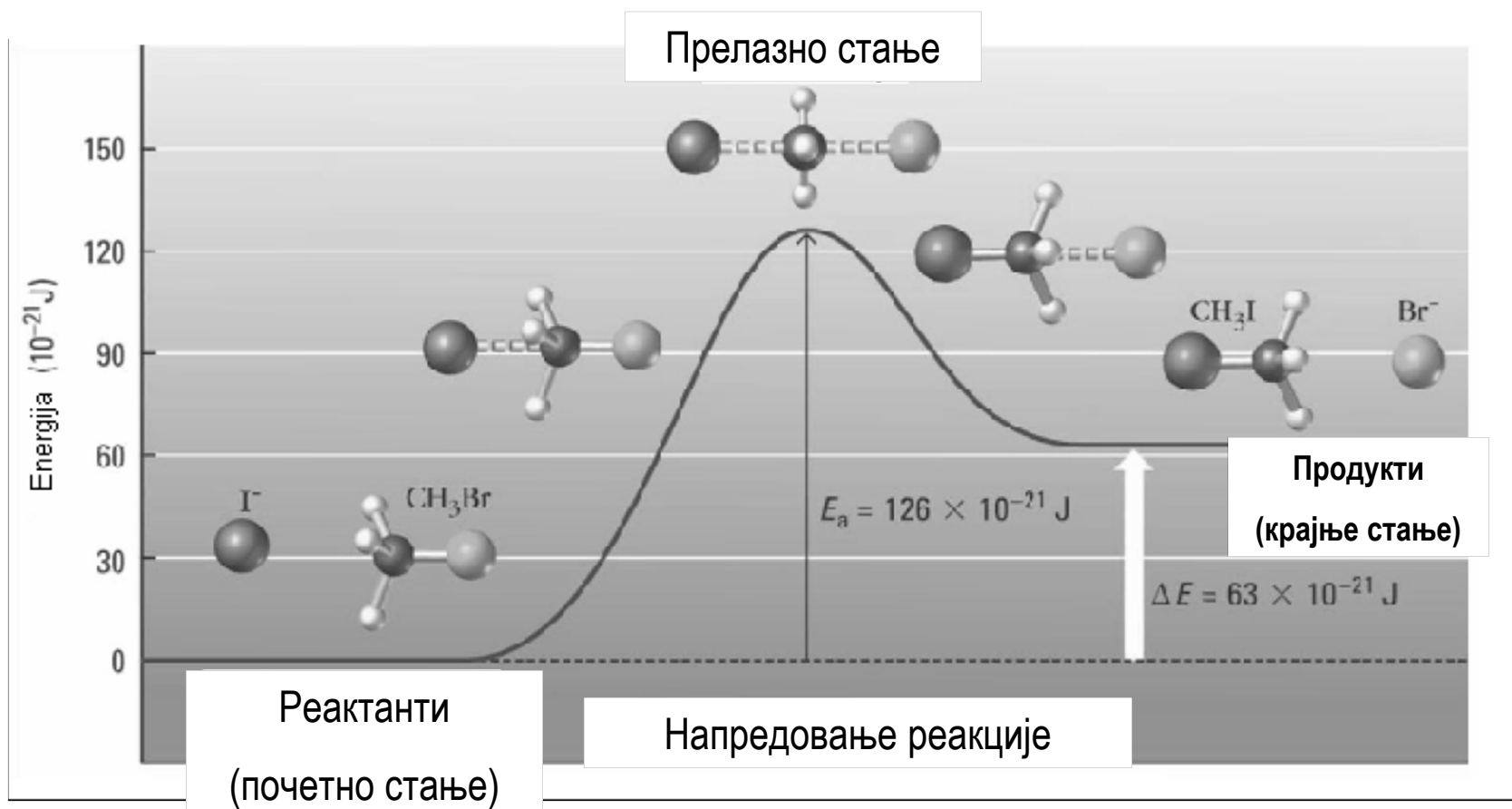
- Lavoize-Laplace-ов закон

енергија коју је потребно довести да би се молекули разградили на атоме, једнака је енергији која се добије када се исти атоми поново вежу у исти молекул.

- Hess-ов закон

укупни енергетски биланс хемијске реакције не зависи од пута кроз који реакција пролази, већ зависи само од почетног и крајњег стања.

# Хемијске реакције



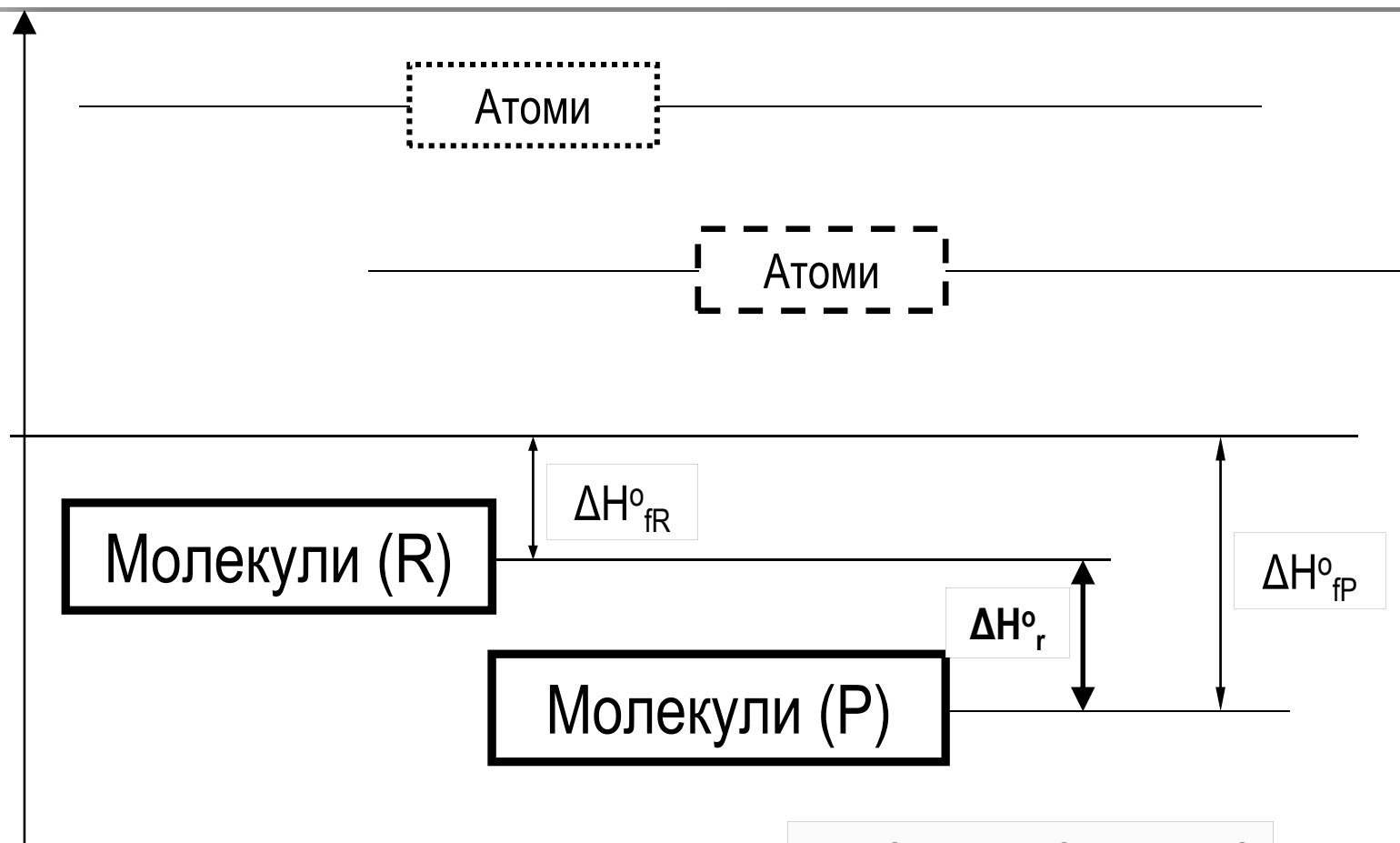
# Енталпија формирања

$$\Delta H_f^{\circ} = \sum H_a - \sum H_d - \sum H_v \pm L$$

$H_v$  - енталпија вибрација (карактеристична за бензол)

$L$  - енталпија промене фазе

# Топлотни ефекат хемијске реакције



$\Delta H^{\circ}$  се дефинише за притисак  
 $p=101325 \text{ Pa}$  и  $T=298 \text{ K}$

$$\Delta H_r^{\circ} = \Delta H_{fP}^{\circ} - \Delta H_{fR}^{\circ}$$

# Топлотни ефекат хемијске реакције

---

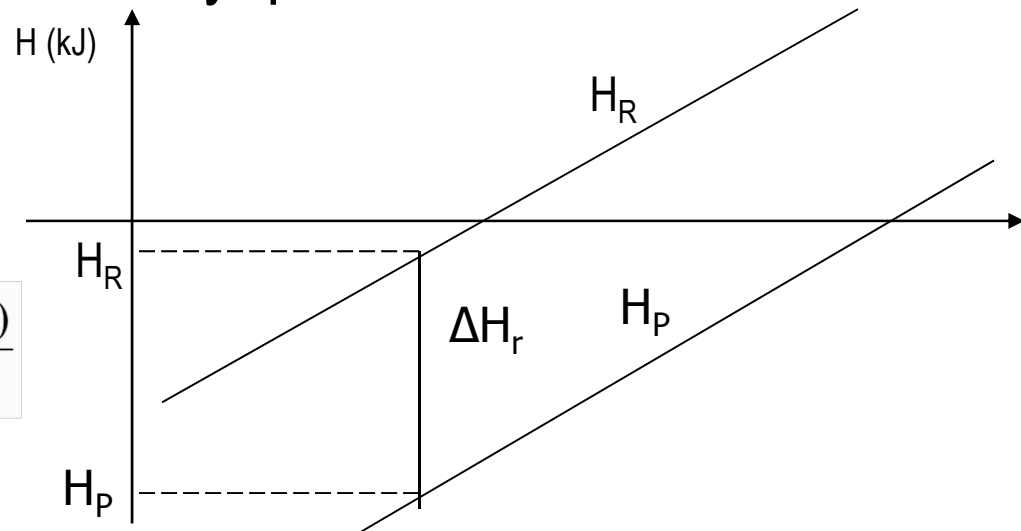
- Топлотни ефекат хемијске реакције мења се са температуром

$$\Delta H_r = \Delta H_r^o + \Delta H_{298}^T$$

# Енталпија формирања

- Енталпија формирања у случају хемијских реакција сагоревања горивих елемената, представља енталпију сагоревања.
- Топлотна моћ је бројно једнака енталпији формирања (сагоревања) подељеној са моларном масом, само што има супротан знак.

$$H_{g,d}(\text{kJ} / \text{kg}) = -\frac{\Delta H_r^{\circ}(\text{kJ} / \text{kmol})}{M(\text{kg} / \text{kmol})}$$



# Топлотни ефекат хемијске реакције

---

- Топлотни ефекат хемијске реакције зависи од температуре на којој се одвија реакција.
- Промена тоplotног ефекта хемијске реакције од температуре
  - хемијска равнотежа
  - дисоцијација продуката сагоревања

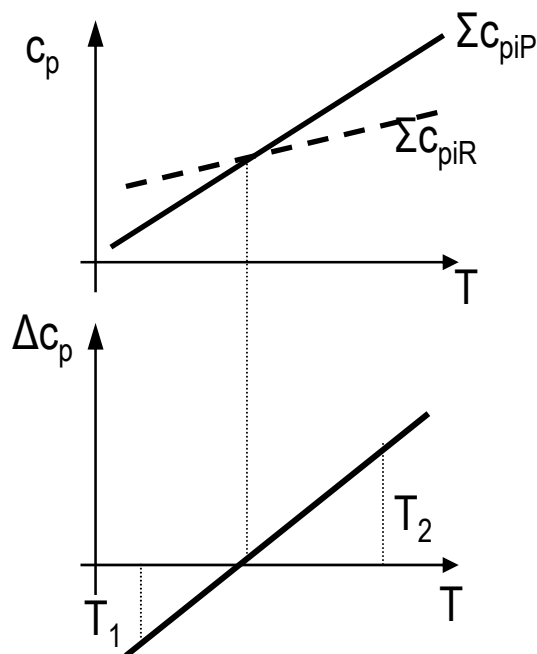
# Утицај температуре на топлотни ефекат хемијске реакције

$p = \text{const}$

$$\Delta Q = \Delta H$$

$$\frac{\partial(\Delta Q)}{\partial T} = \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} = \Delta c_p = f(T)$$

$$d(\Delta H) = \Delta c_p dT = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT$$



$$\Delta c_p = \Sigma c_{piP} - \Sigma c_{piR}$$

$V = \text{const}$   $\Delta Q = \Delta U$

$$\frac{\partial(\Delta Q)}{\partial T} = \frac{\partial(\Delta U)}{\partial T} = \Delta c_v = f(T)$$

$$\Delta c_v = \Sigma c_{viP} - \Sigma c_{viR}$$

# Утицај температуре на топлотни ефекат хемијске реакције

---

- Температурни коефицијент топлотног ефекта хемијске реакције једнак је разлици специфичних топлота полазне материје и коначних продуката.
- Кирхов закон
  - топлотни ефекат не зависи од температуре када је сумарна специфична топлота полазне материје једнака сумарној специфичној топлоти продуката реакције.



# **Температура сагоревања**

# Температура сагоревања

---

- Температура до које се загреју гасовити продукти сагоревања услед ослобођене топлоте током процеса сагоревања
  - Калориметарска температура сагоревања
  - Теоријска температура сагоревања
  - Стварна температура сагоревања
- Теоријска температура сагоревања узима у обзир дисоцијацију продукта сагоревања и може да се одреди из топлотног биланса процеса сагоревања.

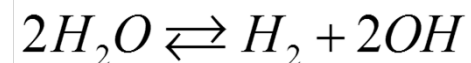
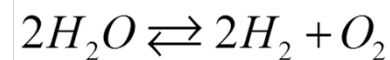
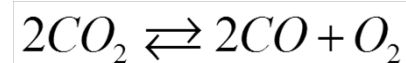
# Температура сагоревања

$$H_d + h_g + h_v = H_{PS} + Q_{dis}$$

$$H_{PS} = (\sum V_i c_{pmi}) T_s$$

$$T_s = \frac{H_d + h_G + Lh_v - Q_{dis}}{\sum V_i c_{pmi}}$$

$$Q_{dis} = Q_{pCO} V_{CO} + Q_{pH_2} (V_{H_2} + 0,5V_{OH})$$



Q <sub>p</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )	Температура (K)					
	298	1000	1500	2000	2500	3000
Q <sub>pCO</sub>	12670	12640	12516	12307	12348	12474
Q <sub>pH<sub>2</sub></sub>	10800	11176	11260	11176	10925	10310

# Дисоцијација продуката сагоревања

