МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА

Хімічна кінетика та масообмін

навчальний посібник

ОДЕСА
ОНУ
2017

УДК 544.3/4(075.8)
К172

Рекомендована до друку Вченою радою
ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 8 від 25 квітня 2017 г.

Рецензенти:

В. І. Михайленко – доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри фізики та хімії Національного університету «Одеська морська академія»;

В. П. Желєзний – доктор технічних наук, завідувач кафедри теплофізики та прикладної екології Одеської національної академії харчових технологій;

О. І. Герасімов – доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри загальної та теоретичної фізики Одеського державного екологічного університету.

Калінчак В. В.

К172 Хімічна кінетика та масообмін: навчальний посібник / В. В. Калінчак, О. С. Черненко – Одеса: Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2017. – 185 с.

ISBN 978-617-689-226-7

В даному навчальному посібнику представлені теоретичні відомості, які допоможуть студентам визначати теплові ефекти, напрям, а також швидкості протікання гомогенних і гетерогенних хімічних реакцій.

Посібник призначений студентам для індивідуальної роботи та самостійного розв'язку задач з курсу «Хімічна кінетика та масообмін».

УДК 544.3/4(075.8)

ISBN 978-617-689-226-7
© Калінчак В. В., Черненко О. С., 2017
© Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2017

Зміст

Вступ 6

I. ОСНОВИ ТЕОРІЇ МАСООБМІНУ ПРИ ГОМОГЕННИХ ТА ГЕТЕРОГЕННИХ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЯХ 8
§ 1.1. Види дифузії 8
§ 1.2. Основні закони дифузії. Перший і другий закони Фіка 9
§ 1.3. Коефіцієнт концентраційної дифузії різних тіл 12
§ 1.4. Коефіцієнт масопереносу і випаровування крапель 18

II. ХІМІЧНА КІНЕТИКА ПРИ ГОМОГЕННИХ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЯХ 20
§ 2.1. Швидкість гомогенної хімічної реакції. Молекулярність і порядок реакції 20
§ 2.2. Вплив тиску і відносної концентрації на швидкість гомогенної хімічної реакції 23
§ 2.3. Кінетика реакцій першого порядку 24
§ 2.4. Кінетика реакцій другого порядку 25
§ 2.5. Кінетика реакцій третього порядку 28
§ 2.6. Методи визначення порядку реакції 29
Приклади розв'язування задач 30
Завдання для самостійного розв'язку 34
§ 2.7. Кінетика обернених реакцій 35
§ 2.8. Кінетика паралельних реакцій 37
§ 2.9. Кінетика послідовних реакцій 38
§ 2.10. Кінетика фотохімічних реакцій 41
§ 2.11. Кінетика ланцюгових реакцій 44
Приклади розв'язування задач 50
Завдання для самостійного розв'язку 51
§ 2.12. Молекулярно-кінетичне обґрунтування законів Арреніуса і діючих мас 51
§ 2.13. Недоліки теорії зіткнення. Теорія перехідного стану 58
Приклади розв'язування задач 64
Завдання для самостійного розв'язку 66

III. ХІМІЧНА КІНЕТИКА І МАСОПЕРЕНОС ПРИ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЯХ 68
§ 3.1. Особливості протікання гетерогенно-каталітичних реакцій 68
§ 3.2. Кінетика хімічних реакцій і масообмін при гетерогенно-каталітичних реакціях 78
Приклади розв'язування задач 82
Завдання для самостійного розв'язку 84

IV. МАСООБМІН І КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ ВУГЛЕЦЕВИХ ЧАСТИНОК 85
§ 4.1. Схема окислення вуглецю 85
§ 4.2. Кінетика окислення вуглецевих частинок 87
§ 4.3. Розв'язок задачі внутрішньої дифузії 90
§ 4.4. Стефанівська течія 92
§ 4.5. Приведена плівка. Вплив конвекції. Поверхневі концентрації газових компонент і швидкості реакцій 93
§ 4.6. Вплив температури і діаметру частинки на інтенсивність хімічних перетворень при різному тиску 98
Приклади розв'язування задач 103

V. КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ І МАСООБМІН ПРИ ОКИСЛЕННІ МЕТАЛЕВИХ ЧАСТИНОК 109
§ 5.1. Елементи атомістичної теорії дифузії в твердих тілах 109
§ 5.2. Теорія реакційної дифузії. Теорія Вагнера 113
§ 5.3. Критерій Піллінга-Бедворса 117
§ 5.4. Закони окислення металів 119
§ 5.5. Взаємовплив кінетики процесів окислення і випаровування частинок летючих металів на прикладі магнію 121
§ 5.6. Масообмін і кінетика окислення на поверхні металевої частинки при утворенні одного щільного оксиду на прикладі заліза 129
§ 5.7. Масообмін і кінетика окислення на поверхні металевої частинки при послідовному утворенні трьох оксидів 135
Приклади розв'язування задач 139

VI. ЗАСТОСУВАННЯ ПЕРШОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ ДО ХІМІЧНО-РЕАГУЮЧИХ СИСТЕМ З УРАХУВАННЯМ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ 144
§ 6.1. Тепловий ефект реакції. Закон Гесса 144
§ 6.2. Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури. Закон Кірхгофа 148
§ 6.3. Максимальна адіабатична температура екзотермічної хімічної реакції 149
§ 6.4. Температура і тиск вибуху 151
§ 6.5. Експериментальне визначення теплових ефектів 153
Приклади розв'язування задач 154
Завдання для самостійного розв'язку 159

VII. ЗАСТОСУВАННЯ ДРУГОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ ДО ХІМІЧНО-РЕАГУЮЧИХ СИСТЕМ З УРАХУВАННЯМ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ 160
§ 7.1. Визначення напряму хімічній реакції по зміні енергії Гіббса або Гельмгольца 160
§ 7.2. Константа рівноваги хімічної реакції. Закон діючих мас 163

§ 7.3. Принцип Ле Шателье-Брауна в хімічній кінетиці 165
§ 7.4. Рівняння ізотерми хімічної реакції 166
§ 7.5. Залежність константи хімічної рівноваги від температури. Закон Арреніуса 167
§ 7.6. Розрахунок констант рівноваги. Метод Темкіна-Шварцмана 169
Приклади розв'язування задач 171
Завдання для самостійного розв'язку 176

ДОДАТОК. ДОВІДНИКОВІ ДАНІ
Таблиця №1 Значення теплоти згорання деяких горючих речовин при 298 К 177
Таблиця № 2 Стандартні значення теплоти утворення деяких поширених газів 177
Таблиця № 3 Середні теплоємності речовин при постійному тиску в інтервалі температур 298К до *T* 178
Таблиця № 4 Температурна залежність теплоємності деяких речовин 179
Таблиця № 5 Теплоємності і термодинамічні величини при стандартних умовах 179
Таблиця № 6 Фізичні властивості магнію та його оксиду 180
Таблиця № 7 Фізичні властивості заліза та його оксидів 181
Таблиця № 8 Фізичні властивості вольфраму та його оксидів 182

Список використаної літератури 183

ВСТУП

Будь-яка система, надана сама собі, прагне прийти в стан рівноваги. Властивості системи, що знаходиться в стані рівноваги, описує термодинаміка.

Об'єктами вивчення в хімічній кінетиці є системи, що не знаходяться в стані хімічної рівноваги. Прихід таких систем в рівновагу пов'язаний з протіканням хімічних реакцій. При цьому поведінка системи з часом визначається як швидкостями, так і набором тих хімічних реакцій, які протікають в системі. Таким чином, хімічна кінетика – це наука про швидкості і механізми хімічних перетворень. Кінетика хімічних реакцій вивчає швидкості протікання реакцій і залежність цих швидкостей від різних чинників (концентрації реагуючих речовин, температури, впливу каталізаторів і ін.).

Розрізняють два типи хімічних реакцій – гомогенні і гетерогенні.

Крім того, окрім швидкості протікання кожної з можливих хімічних реакцій при описі поведінки системи необхідно знати і кількість теплоти, здатну виділитися при повному перетворенні початкових компонентом певної маси. Іншими словами, необхідно знати тепловий ефект реакції.

Швидкість хімічного тепловиділення, яка пропорційна добутку теплового ефекту реакції на її швидкість, визначає темп нагрівання або охолодження, критичні умови виникнення займання, запалення, горіння або погасання хімічно реагуючої системи.

Масоперенос природно трактувати як перенос маси в цілому і як перенос окремих або сукупності компонентів речовини від джерела або до стоку. Джерелом або стоком служать хімічні реакції і фазові перетворення, протікання яких супроводжується виділенням або поглинанням енергії. Хімічні реакції можуть протікати в межах однієї фази (гомогенні), а фазові перетворення на поверхні розділу фаз (гетерогенні процеси).

Наприклад, в реакції горіння водню в повітрі або кисні початкові реагенти хімічної реакції зникають, і продукт реакції (вода) утворюється в межах однієї газової фази. Проте процес конденсації води гетерогенний. Він відбувається на поверхні розділу фаз на холодних стінках або ядрах конденсації. Пари води конденсуються на ядрах конденсації в газовій фазі і утворюють краплі туману. Слід враховувати, що в результаті конденсації відбувається виділення енергії. Також слід знати, що в цій реакції беруть участь атоми і радикали, які утворюються з початкових речовин. Реакція горіння водню може протікати по ланцюговому механізму в межах однієї газової фази з утворенням проміжних продуктів-атомів водню, кисню і молекул гідроксилу. Одночасно здійснюється масоперенос їх до стеків посудини, на яких протікає гетерогенні реакції.

Необоротні хімічні реакції, які йдуть з виділенням енергії, називаються екзотермічними. Хімічні реакції, які йдуть з поглинанням енергії, називаються ендотермічними.

Гомогенними називаються такі реакції, при яких всі початкові речовини і продукти взаємодії знаходяться в одній і тій же фазі, наприклад, в газовій фазі або в розчині. При цьому атоми або молекули реагуючих речовин взаємодіють у всьому зайнятому об'ємі. Відразу ж відзначимо, що при великій швидкості

масопереносу початкових реагентів до місця реакції швидкість її протікання визначатиметься числом активних зіткнень активних молекул початкових речовин в одиниці об'єму системи (посудини) за одиницю часу.

Гетерогенними називаються такі реакції, при яких речовини (включаючи і каталізатор), що беруть участь в реакції, знаходяться в різних фазах, а сам процес хімічного перетворення протікає на межі розділу цих фаз. Такі реакції поширені в природі і техніці.

Відмітними особливостями всіх гетерогенних процесів є їх складність і багатостадійність. Зазвичай гетерогенна реакція складається, щонайменше, з трьох стадій. Перша стадія полягає в масопереносі реагуючих речовин до поверхні розділу фаз – реакційної зони. Другою стадією є сама гетерогенна хімічна реакція. Третя стадія полягає у відведенні продуктів реакції з реакційної зони.

Оскільки швидкості процесів у всіх стадіях пропорційні величині поверхні, то швидкості гетерогенних реакцій повинні залежати від відношення між величинами поверхні розділу фаз і об'єму. Стадія, що визначає швидкість (лімітуючою або контролюючою процес), є найбільш повільна. Процеси перенесення реагуючих речовин, що здійснюються на першій і третій стадіях, називаються **масопередачою**.

У даному навчальному посібнику представлені теоретичні відомості, які допоможуть студентам визначати теплові ефекти, напрям, а також швидкості протікання гомогенних і гетерогенних хімічних реакцій.

І. ОСНОВИ ТЕОРІЇ МАСООБМІНУ ПРИ ГОМОГЕННИХ І ГЕТЕРОГЕННИХ РЕАКЦІЯХ

§ 1.1. Види дифузії

Масообміном називають процес, в результаті якого речовина переноситься з одного місця простору в інше. Масообмін спостерігається в системах, що складаються з декількох компонентів, концентрація яких неоднакова в різних точках системи. Згідно Д. В. Гіббсу **компонентами** називають речовини, що входять в систему і мають масу, достатню для утворення всіх фаз, тобто гомогенних частин даної системи. Як відомо, в термодинаміці під фазою розуміють рівноважний стан речовини, що відрізняється за своїми фізичними властивостями від інших рівноважних станів тієї ж речовини. Перехід речовини з однієї фази в іншу (фазовий **перехід)** пов'язаний з якісною зміною властивостей речовини.

Найбільший інтерес представляють ті масообмінні процеси, які протікають в системах, що складаються з декількох фаз. У цих випадках маса одного компоненту (або декількох компонентів) переміщається всередині однієї з фаз, досягає поверхні розділу, перетинає її та розповсюджується в іншій фазі. В нерухомому середовищі та при ламінарному русі перенос маси здійснюється молекулярною дифузією і ламінарним потоком. При турбулентному русі перенос маси здійснюється турбулентною дифузією і турбулентним потоком.

Дифузія – нерівноважний процес, що викликається молекулярним тепловим рухом і приводить до встановлення рівноважного розподілу концентрацій усередині фаз. В результаті дифузії відбувається вирівнювання хімічних потенціалів компонентів суміші. В однофазній системі при постійній температурі і відсутності зовнішніх сил дифузія вирівнює концентрацію кожного компоненту фази в об'ємі всієї системи. Якщо температура не стала або на систему діють зовнішні сили, то в результаті дифузії встановлюється просторово неоднорідний рівноважний розподіл концентрацій кожного з компонентів (термодифузія, бародифузія).

Молекулярною дифузією називають самовільний процес переносу маси, обумовлений рухом частинок даного компоненту. Молекулярна дифузія може бути концентраційною, термо- і бародифузією. Під **концентраційною** дифузією розумітимемо такий вид молекулярної дифузії, в якому перенос маси відбувається в системі, що має в усіх точках однакову температуру і однаковий тиск, але різні концентрації мас компонентів.

Якщо в середовищі є різниця температур, то легші молекули, що мають велику рухливість, прагнуть перейти в теплі області, а важкі молекули – в холодні (ефект Соре). Цей вид дифузії називається **термодифузією**. При постійному градієнті температури встановлюється стаціонарний градієнт концентрації речовини. Одночасно з термодифузією, що викликає часткове розділення суміші, виникає протилежно направлена градієнтна дифузія, що прагне вирівняти концентрації.

Якщо в нерухомому середовищі має місце градієнт тиску, то важкі молекули переходять в область високого тиску, а легкі – в область зниженого тиску. Цей вид дифузії називається **бародифузією**.

Конвективною дифузією називають процес переносу маси, обумовлений переміщенням молярних об'ємів компонентів, що складають систему.

Перенос маси з однієї фази в іншу спостерігається за наявності різних концентрацій даного компоненту в розглянутому та рівноважному станах. Концентрацію можна задати різними способами:

1) **чисельна n –** відношення числа молекул даного компоненту в об'ємі системи, 1/м^3**;**

2) **масова c_m** – відношенням маси даного компоненту до об'єму системи, кг/м^3;

3) **об'ємна** c_V **–** відношення парціального об'єму компоненту до об'єму всієї суміші або об'ємна частка даного компоненту в системі**;**

4) **молярна** c **–** відношення числа молей даного компоненту до всього об'єму суміші**,** моль/м^3**;**

5) **відносна чисельна Y_N, масова Y_m, молярна Y –** відношення, відповідно, числа молекул, маси або числа молей даного компоненту до загального числа молекул, маси або числа молей у всій системі.

§ 1.2. Основні закони дифузії. Перший і другий закони Фіка

При **концентраційній дифузії** результатом руху та зіткнення частинок даного компоненту буде переміщення їх в ту сторону, де концентрація цих частинок менша. Маса даного компоненту суміші, що проходить в одиницю часу через довільну поверхню, називається **потоком маси**. Потік маси, обумовлений молекулярною дифузією, називається **дифузійним потоком маси.**

Зв'язок між кількістю речовини, що переміщується таким чином, і полем його концентрації в однорідній по температурі і тиску макроскопічно нерухомої двокомпонентної суміші встановлюється першим **законом Фіка.** Згідно цього закону маса даного компоненту, що проходить через ізоконцентраційну поверхню, пропорційна градієнту концентрації, його площі ізоконцентраційної поверхні і тривалості процесу:

$$\vec{j}_i = -D_i \vec{\nabla} c_{m,i}; \text{ або } \vec{j}_i = -D_i \rho_g \vec{\nabla} Y_{m,i}; \qquad (1.2.1)$$

де ρ_g – густина середовища, кг/м^3; D_i – коефіцієнт молекулярної (концентраційної) дифузії даного компоненту в даному середовищі, м^2/с.

Коефіцієнт дифузії – фізичний параметр, що має зміст коефіцієнта пропорційності при градієнті концентрації певного компоненту суміші в рівнянні (1.2.1). Залежно від кількості компонентів суміші розрізняють коефіцієнт дифузії бінарної суміші і коефіцієнт дифузії багатокомпонентної суміші. Для однокомпонентного середовища застосовується термін коефіцієнт самодифузії, що характеризує дифузію одних молекул середовища по відношенню до інших.

Вектор $\vec{\nabla}$ у різних системах координат представляється через одиничні орти таким чином:

– декартова: $\vec{\nabla} = \vec{i}\,\frac{\partial}{\partial x} + \vec{j}\,\frac{\partial}{\partial y} + \vec{k}\,\frac{\partial}{\partial z}$;

– циліндрова: $\vec{\nabla} = \vec{e}_r\,\frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\varphi\,\frac{1}{r}\,\frac{\partial}{\partial \varphi} + \vec{e}_z\,\frac{\partial}{\partial z}$;

– сферична: $\vec{\nabla} = \vec{e}_r\,\frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\varphi\,\frac{1}{r}\,\frac{\partial}{\partial \varphi} + \vec{e}_\theta\,\frac{1}{r\sin\theta}\,\frac{\partial}{\partial \theta}$.

Кількісно **термодифузію** зазвичай оцінюють залежністю

$$\vec{j}_i = -\rho_g\,\frac{D_{T,i}}{T}\,\vec{\nabla}T, \qquad D_{T,i} = k_{Ti}D_i \tag{1.2.2}$$

де $D_{T,i}$ – коефіцієнт термодифузії і-го компоненту, $k_{T,i}$ – термодифузійне відношення для *i*-го компоненту. Явище термодифузії враховують тільки при великих градієнтах температур, оскільки $k_{T,i}$ для сумішей газів, як правило, менше 0.1.

Переміщення компонентів, обумовлене неоднаковістю температури в різних точках системи, викликає неоднаковість концентрації компонентів в цих точках. Останнє, отже, створює появу в даній системі градієнтів концентрації компонентів. Потік маси, обумовлений концентраційною дифузією, протилежний потоку маси, обумовленому термодифузією.

Вираз для густини потоку маси, обумовленого **бародифузією**, можна записати в вигляді

$$\vec{j}_i = -\rho_g\,\frac{D_{p,i}}{p}\,\vec{\nabla}p, \qquad D_{p,i} = k_{pi}D_i, \tag{1.2.3}$$

де p – загальний тиск суміші, $D_{p,i}$ – коефіцієнт бародифузії *i*–го компоненту, $k_{p,i}$ – бародифузійне відношення для і-го компоненту.

Для системи, що складається з двох компонентів, для визначення $k_{p,i}$ рекомендується залежність

$$k_{sp} = \frac{\rho_1\rho_2}{\rho_g^2}\,\frac{M_2 - M_1}{M},$$

де ρ_1, ρ_2, ρ_g – густини компонентів і суміші; M_1, M_2, M – молекулярні маси, відповідно, компонентів і суміші.

Переміщення компонентів, обумовлене градієнтом тиску, викликає появу градієнта концентрації. Останнє обумовлює концентраційну дифузію. При рівності молекулярних мас компонентів, складових систему, бародифузія відсутня.

Перенесення маси при **конвективній дифузії** зазвичай описують у вигляді

$$\vec{j}_i = \vec{\omega}\rho_g Y_{mi}, \tag{1.2.4}$$

де ω – лінійна швидкість переміщення об’ємів компонентів.

Конвективна дифузія завжди супроводжується молекулярною дифузією.

Загальний вираз для густини масового потоку *і-го* компоненту в газовій суміші, використовуючи (1.2.1) – (1.2.4), визначається як

$$\vec{j}_i = -D_i \rho_g \left(\vec{\nabla} Y_{m,i} + \frac{k_{T,i}}{T} \vec{\nabla} T + \frac{k_{p,i}}{P} \vec{\nabla} P \right) + \vec{\omega} \rho_g Y_{mi}, \qquad (1.2.5)$$

представляє собою **узагальнений перший закон Фіка**.

Другий закон Фіка. Другий закон Фіка встановлює залежність між концентрацією, координатами і часом для процесу розповсюдження маси шляхом молекулярної дифузії. В найбільш загальному випадку при гомогенних хімічних реакціях він має вигляд:

$$\frac{\partial c_{mi}}{\partial t} = -div \vec{j}_i \pm W_i \quad \text{або} \quad \rho_g \frac{\partial Y_{mi}}{\partial t} = -div \vec{j}_i \pm W_i, \qquad (1.2.6)$$

де W_i – швидкість гомогенної реакції по i-му компоненту. Знак «+» відповідає хімічній реакції з виділенням i-го компоненту, «–» – поглинанням.

Підстановка (1.2.5) в (1.2.6) приводить до найбільш поширеного запису другого закону Фіка, якщо $D\rho_g \neq f(x_i)$:

$$\rho_g \frac{\partial Y_{mi}}{\partial t} = D_i \rho_g \left(\nabla^2 Y_{mi} + \frac{k_{Ti}}{T} \nabla^2 T + \frac{k_{pi}}{P} \nabla^2 P \right) - \rho_g \vec{\omega} \vec{\nabla} Y_{mi} \pm W_i. \qquad (1.2.7)$$

Багато авторів конвективну складову в другому законі Фіка об'єднують з частинною часовою похідною концентрації в повну часову похідну:

$$\frac{dY_{mi}}{dt} = \frac{\partial Y_{mi}}{\partial t} + \vec{\omega} \vec{\nabla} Y_{mi} = \frac{\partial Y_{mi}}{\partial t} + \omega_x \frac{\partial Y_{mi}}{\partial x} + \omega_y \frac{\partial Y_{mi}}{\partial y} + \omega_z \frac{\partial Y_{mi}}{\partial z}.$$

В результаті рівняння дифузії (другий закон Фіка) прийме вигляд:

$$\rho_g \frac{dY_{mi}}{dt} = D_i \rho_g \left(\nabla^2 Y_{mi} + \frac{k_{Ti}}{T} \nabla^2 T + \frac{k_{pi}}{P} \nabla^2 P \right) \pm W_i.$$

Оператор $\Delta = \nabla^2$ у різних системах координат представляється таким чином:

– декартова: $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$;

– циліндрова: $\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$;

– сферична: $\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$.

Перший і другий закони Фіка, строго кажучи, справедливі тільки для бінарних систем. У той же час, передбачається, що швидкість переносу маси нескінченно великий, що зазвичай виконується за звичайних умов, що зустрічаються на практиці. Проте, в розріджених середовищах при високоінтенсивних процесах масообміну процес передачі маси деякого компоненту відбувається з деякою, хоча і дуже великою, але кінцевою швидкістю. В цьому випадку за наявності тільки концентраційної дифузії виконується закон Фіка в наступному вигляді:

$$\vec{j}_i = -D_i \rho_g \vec{\nabla} Y_{m,i} - \tau_r \frac{\partial \vec{j}_i}{\partial \tau}.$$

Для стаціонарної густини потоку маси другий доданок відсутній і виходить звичайний закон Фіка.

§ 1.3. Коефіцієнт концентраційної дифузії різних тіл

Коефіцієнт молекулярної дифузії. Коефіцієнт молекулярної дифузії D_i, ($м^2/с$) чисельно дорівнює масі даного компоненту, що проходить через одиничну площу ізоконцентраційної поверхні в одиницю часу при одиничному градієнті концентрації цього компоненту. Значення коефіцієнта молекулярної дифузії залежить від фізичних властивостей як даного компоненту, так і інших компонентів, що входять в систему, від режимних параметрів: температури, тиск (для газів), а також від концентрації компонентів. Для бінарних систем (що складаються з двох компонентів) в більшості випадків приймають однаковими коефіцієнти дифузії обох компонентів, складових систему. В цьому випадку коефіцієнт молекулярної дифузії розглядається як коефіцієнт взаємної дифузії і при його написанні індекс опускається.

Дифузія в газах. В газах дифузія визначається добутком середньої довжини вільного пробігу $\overline{\ell}$ молекул, яка значно більше середньої відстані між ними, і середньої арифметичної швидкості теплового руху молекул $\overline{\upsilon}$. Коефіцієнт дифузії для газу

$$D \cong \frac{1}{3}\overline{\ell}\cdot\overline{\upsilon}.$$

Коефіцієнт дифузії обернено пропорційний тиску газу (оскільки $\overline{\ell} \sim P^{-1}$) і пропорційний $T^{3/2}$ (оскільки $\overline{\upsilon} \sim \sqrt{T}$, $\overline{\ell} \sim T$).

Для обчислення коефіцієнта молекулярної дифузії пари або газів в повітрі рекомендується формула

$$D = D_0 \frac{P_0}{P}\left(\frac{T}{T_0}\right)^n, \qquad 1.5 \le \mathrm{n} \le 2,$$

де D_0, P_0, T_0 – тиск і температура за нормальних умов; P, T – те ж за даних умов.

Достатньо простою є формула Сазерленда для розрахунку коефіцієнта дифузії (табл. 1.1):

$$D_{12} = D_{12,0}\frac{P_0}{P}\left[\frac{(C_1+T_0)(C_2+T_0)}{(C_1+T)(C_2+T)}\right]^{1/2}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2},$$

де $D_{12,0}$ – коефіцієнт дифузії при тиску P_0 і температурі T_0; C_1 и C_2 – коефіцієнти

Таблиця 1.1

Коефіцієнти Сезерленда для різних газів

Речовина	С, К	Речовина	С, К
Повітря	115	Оксид вуглецю	102
Азот	107	Водень	83
Кисень	138	Метан	198
Вуглекислий газ	255	Водяна пара	670

Таблиця 1.2

Значення приведеного інтеграла $\Omega_{11}(T_*)$ при використанні потенціалу Леннарда–Джонса

T_*	$\Omega_{1.1}$	T_*	$\Omega_{1.1}$
0.5	2.066	7.0	0.7896
1.0	1.439	8.0	0.7712
1.5	1.198	9.0	0.7556
2.0	1.075	10	0.7424
2.5	0.9996	20	0.6640
3.0	0.9490	30	0.6232
3.5	0.9120	50	0.5756
4.0	0.8836	100	0.5130
4.5	0.8610	200	0.4644
5.0	0.8422	400	0.4170
6.0	0.8124		

Таблиця 1.3

Значення величин *d* і ε для деяких газів

Газ	*d*, А	ε/*k*, К	Газ	*d*, А	ε/*k*, К
H_2	2.92	38.0	CH_4	3.80	144.0
Повітря	3.69	84.0	C_2H_5OH	4.46	391.0
N_2	3.75	79.8	C_6H_6	5.27	440.0
O_2	3.54	88.0	C_6H_{14}	5.91	413.0
CO	3.71	88.0	Ізооктан C_8H_{18}	7.79	428.0
CO_2	3.90	213.0			

Сазерленда для складових суміші, К.

Детальніші розрахунки коефіцієнта дифузії в газах дає вирішення кінетичного рівняння Больцмана для неоднорідного стану газової суміші при заданих градієнтах концентрацій для спеціальних моделей міжмолекулярних сил методом Чепмена-Енскога.

Для низького тиску (включаючи атмосферне) згідно висновків кінетичної теорії Енскога та Чепмена коефіцієнт дифузії в бінарному середовищі

$$D_{12} = 2.66 \cdot 10^{-2} \frac{\sqrt{T^3/M_{12}}}{P\sigma_{12}^2 \Omega_{11}(T_*)}, \qquad (1.3.1)$$

де приведена маса молекул 1 і 2 $M_{12} = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$; $T_* = k_б T / \varepsilon_{12}$ – безрозмірна приведена температура; ε_{12}, σ_{12} – параметри функції, що виражають потенціальну енергію взаємодії молекул першого і другого компоненту; $k_б$ – стала Больцмана; $\Omega_{11}(T_*)$ – приведений інтеграл взаємодії (зіткнень) молекул першого і другого компоненту. Тиск P підставляється у формулу (1.3.1) в Паскалях, ε_{12} у джоулях, σ_{12} в ангстрем, величина D_{12} виходить в м^2/с.

Значення інтеграла $\Omega_{11}(T_*)$, обчисленого з використанням потенціалу Леннарда-Джонса, приводяться для деяких значень T_* в табл. 1.2

Для простої моделі, в якої молекули розглядаються як тверді сфери, $\Omega_{11} \equiv 1$. Для жорстких сфер $\sigma_{12}^2\Omega_{11}(T_*) = {d_{12}}^2$, де $d_{12}=(d_1+d_2)/2$ – приведений діаметр молекул (d – діаметр молекули).

З достатньою для практики точністю в розрахунках можна використовувати модель Леннарда-Джонса, по якій потенціальна енергія взаємодії залежно від відстані між молекулами r виражається формулою

$$\varphi_{12}(r) = 4\varepsilon_{12}\left[\left(\frac{d_{12}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{d_{12}}{r}\right)^{6}\right].$$

Отже, величина d_{12} виражається через величини d_1 і d_2 (близькі до діаметрів молекул першого і другого компоненту) як середнє арифметичне:

$$d_{12} = \frac{d_1 + d_2}{2},$$

а величина ε_{12} через величини ε_1 і ε_2 для компонентів – як середнє геометричне

$$\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1\varepsilon_2},$$

де ε і d – параметри потенціалу, що характеризують відповідно максимальне значення енергії тяжіння і відстань r між молекулами, при якому енергія взаємодії дорівнює нулю (рис. 1.1, табл. 1.3). Величини d_{12} і ε_{12} характеризують взаємодію неоднакових молекул в бінарних сумішах, а d_1, d_2, ε_1, і ε_2 – сталі, що характеризують потенціал взаємодії між однаковими молекулами.

В бінарній суміші газів, молекули яких взаємодіють як тверді сфери з діаметрами d_1 і d_2, коефіцієнт дифузії дорівнює

$$D = \frac{3}{8\pi d_{12}^2}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

де $d_{12} = (d_1 + d_2)/2$ – середній діаметр частинок; m_* – приведена маса: $m_* = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$, де m_1 и m_2 – маси частинок.

При дифузії легкого газу в важкому ($m_1 < m_2$) коефіцієнт дифузії

$$D = \frac{T}{3P}\left\langle\frac{\upsilon}{\sigma_*}\right\rangle,$$

де υ – швидкість легких атомів, $\sigma_* = \int(1-\cos\Theta)\,d\sigma$ – транспортний перетин зіткнення, Θ – кут між траєкторіями частинок, $d\sigma$ – диференціальний ефективний переріз. Усереднення <...> ве-

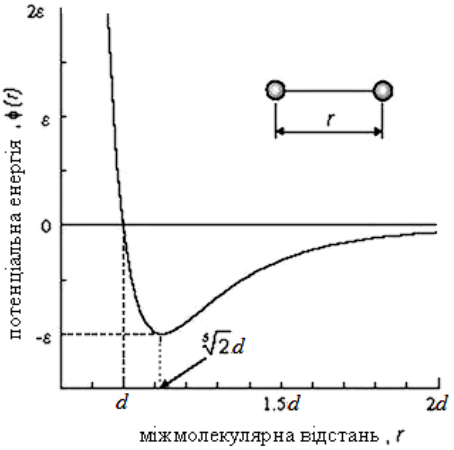


Рис. 1.1. Потенціальна енергія взаємодії залежно від відстані між молекулами

деться по розподілу Максвела легких частинок.

Для дифузії важкого газу в легкому коефіцієнт дифузії

$$D = \frac{3T^2}{m_1^2 P \left\langle \sigma_* \upsilon^3 \right\rangle}.$$

Коефіцієнт молекулярної дифузії газу в суміші можна виразити через молярні об'єми газів

$$D_A = \frac{4.27 \cdot 10^{-2} \cdot T^{3/2}}{P \cdot \left(\nu_A^{1/3} + \nu_B^{1/3} \right)} \sqrt{\frac{1}{M_A} - \frac{1}{M_B}}, \text{ (м}^2\text{/с)},$$

де P, T – повний тиск (Па) і абсолютна температура (К) суміші; M_A, M_B – молярні маси газів A і B; ν_A, ν_B – молярні об'єми газів A і B.

Приклади значень коефіцієнтів дифузії представлені в табл. 1.4.

Розрахунок дифузії в багатокомпонентних газових сумішах складний. У задачах горіння допустимо (зважаючи на загальну складність таких задач і необхідності спрощень) використовувати квазібінарну модель дифузії, протиставляючи даному компоненту (позначимо його індексом 1) суміш решти компонентів як єдиний газ. Відповідний компонент дифузії може бути оцінний знайдений за допомогою формули

$$D_{1n} = \frac{1 - Y_1}{Y_2 / D_{12} + Y_3 / D_{13} + Y_4 / D_{14} + \ldots}$$

де Y_1, Y_2, Y_3 і т.д. – молярні долі компонентів в суміші; D_{12} , D_{13} , D_{14} і т.д. – коефіцієнти взаємної (бінарною) дифузії компоненту 1 в суміші з компонентом 2, компонентом 3 і т.д.

Дифузія в рідинах. Кінетична теорія дифузії в рідинах значно складніша, ніж в газах, оскільки в рідинах середня відстань між молекулами того ж порядку, що і радіус сил взаємодії між ними, і сили взаємодії не такі малі, як в газах. Поняття вільного пробігу для рідин не має сенсу, і для них не вдається побудувати достатньо обгрунтованого кінетичного рівняння. Теорія дифузії в рідинах (як і ін. процесів переносу) розвивалася на двох різних рівнях. Один з них заснований на аналогії між структурою рідини і твердого тіла. Інший, фундаментальний, виходить із загальних принципів статистичної фізики та уявлення про локальну рівновагу.

У теоріях першого типу передбачається існування в рідині ближнього порядку і процес дифузії визначається скачками молекул з «осілих» станів в сусідні вакантні стани, що пов'язане з подоланням потенціального бар'єру. Кожен стрибок відбувається при передачі молекулі енергії, достатньої для розриву її зв'язків з сусідніми молекулами і переходом в оточення інших молекул. Час «осілого життя» в часовому положенні рівноваги між активаційними скачками $\overline{\tau} \sim \overline{\tau}_0 \exp\left(\frac{W}{kT}\right)$, де W – енергія активації, τ_0 – середній період коливань молекули в «осілому» стані ($\overline{\tau}_0 \sim 10^{-12}$с). Коефіцієнт дифузії в рідинах по порядку величини рівний:

Таблиця 1.4

Коефіцієнти дифузії деяких газів в повітрі і воді

Газ	$D_0 \cdot 10^6$, м^2/с	
	В повітрі (при T_0 = 273 К и P =10^5Па)	В воді (при T = 293 К)
Азот	13.2	0.0019
Аміак	17.0	0.0018
Водень	61.1	0.0053
Водяна пара	21.9	–
Двоокис вуглецю	13.8	0.0018
Кисень	17.8	0.0021
Сірководень	8.9	0.0016
Хлор	–	0.0016
Діоксид сірки	10.3	–
Сірчаний ангідрид	9.4	–
Метиловий спирт	13.3	–
Етиловий спирт	10.2	–
Хлористий водень	13.0	0.0023

$$D \cong \frac{d^2}{6\tau} = \frac{d^2}{6\tau_0} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right),$$

де d – середня відстань між молекулами. Зі зростанням температури сильно зменшується τ і декілька збільшується d, тому D сильно зростає. Експоненціальна залежність D рідини від температури підтверджується експериментально.

У строгому варіанті елементарної теорії дифузії приймається, що структура рідини відмінна від структури твердих тіл і розмір вакансій змінюється (теорія вільного об'єму), так що перескок можливий лише починаючи з деякого критичного розміру вакансії.

Фундаментальні теорії дифузії в рідинах засновані на тому, що щільність числа молекул кожного з компонентів $n_i(x)$ є гідродинамічна змінна, що повільно змінюється в просторі і в часі. Тому статистична рівновага встановлюється в два етапи: спочатку в макроскопічних малих об'ємах встановлюється локально рівноважний розподіл, що відповідає заданому нерівноважному розподілу концентрацій суміші, а потім він поволі прагне до стану рівноваги пропорційно градієнтам концентрацій. У цьому підході справедлива формула Гріна-Кубо для коефіцієнта дифузії

$$D = \frac{1}{3}\int_0^\infty \langle \upsilon \cdot \upsilon(t) \rangle dt,$$

де υ – динамічна змінна швидкості молекул. Розрахунок коефіцієнта дифузії за допомогою формули Гріна-Кубо дуже складний, проте він можливий з допомогою ЕОМ. При виведенні формули Гріна-Кубо для дифузії не робиться якихнебудь припущень про характер теплового руху, тому вона справедлива для рідин, газів і твердих тіл.

Формулу для визначення коефіцієнта молекулярної дифузії рідин можна представити у такому вигляді:

$$D = kT / \left(6\pi r\eta\right),$$

де k – стала Больцмана, T – абсолютна температура, r – радіус молекул розчиненої речовини; η – динамічний коефіцієнт в'язкості розчинника.

Для слаборозбавлених розчинів рекомендується залежність для визначення значення коефіцієнта молекулярної дифузії D_2 при будь-якій температурі T_2, якщо відоме його значення при температурі $T_1(D_1)$:

$$D_2 = D_1 \frac{T_2}{T_1} \frac{\eta_1}{\eta_2},$$

де η_1, η_2 – динамічні коефіцієнти в'язкості розчину при температурі T_1 і T_2.

Для визначення коефіцієнта молекулярної дифузії газу, розчиненого в рідині, при температурі, відмінної від $T = 273$K:

$$D = D_{20}[1 + b(T - 273)],\ b = \frac{0.2\sqrt{\eta_g}}{3\sqrt{\rho_g}}.$$

Тут η_g – динамічний коефіцієнт в'язкості рідини (при $T = 273$K), Па·с; ρ_g – густина рідини, кг/м^3

Коефіцієнт дифузії газу (рідини) A у рідину B (розчиннику)

$$D_A = \frac{8.2 \cdot 10^{-15} \cdot T}{\eta_B \cdot \nu_A^{1/3}} \left[1 + \left(3\frac{\nu_B}{\nu_A}\right)^{2/3}\right],$$

де η_B – динамічний коефіцієнт в'язкості розчинника, Па с; ν_A, ν_B – молярні об'єми газу (рідини) A і розчинника B.

Дифузія в твердих тілах. Процес дифузії в твердих тілах може здійснюватися за допомогою декількох механізмів: обмін місцями атомів кристалічної структури з її вакансіями, переміщення атомів по міжвузлям, одночасне циклічне переміщення декількох атомів, обмін місцями двох сусідніх атомів. При утворенні твердих розчинів заміщення переважає обмін місцями атомів і вакансій.

Коефіцієнт дифузії в твердих тілах дуже залежить від дефектів структури, збільшуючись зі зростанням їх числа. Для дифузії в твердих тілах характерна експоненціальна залежність коефіцієнту дифузії від температури з енергією активації, більшої, ніж у рідин.

Мікроскопічна теорія дифузії атомів, заснована на механізмі перескоків по вакансіях, була розвинена Я. І. Френкелем. Заміщення атомом кристалічної структури вакансії пов'язане з можливістю переходу його через потенціальний бар'єр. Припускається, що після переходу атома у вакансію, він завдяки сильній взаємодії його з сусідніми атомами встигає віддати частину енергії ΔE перш, ніж повернеться на своє колишнє місце. Час перебування даного атома в сусідньому з вакансією вузлі рівний

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right),$$

де τ_0 – час порядку періоду коливань атомів кристалічної структури, відповідних частоті акустичного спектру ($\tau_0 \sim 10^{-13}$ с). Тоді коефіцієнт самодифузії матиме вигляд

$$D = \frac{a^2}{\tau_0} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right), \tag{1.3.2}$$

де $W = U + \Delta E$ – енергія активації, a – стала гратки, U – енергія утворення вакансії. Для різних грат W відрізняються не дуже сильно, величини a і τ_0 у формулі (1.3.2) можуть сильно відрізнятися.

§ 1.4. Коефіцієнт масообміну і випаровування крапель

Максвел для опису дифузії розглянув простий випадок стаціонарного випаровування нерухомої сферичної краплі в нескінченному середовищі. Він припустив, що концентрація пари у поверхні дорівнює концентрації насиченої пари, що справедливо для крапель, розміри яких значно більше довжини вільного пробігу молекул пари. В цьому випадку масовий потік (маса в одиницю часу) через будь-яку сферичну поверхню концентричну з краплею є величина стала:

$$I = -4\pi r^2 D \frac{\partial c_m}{\partial r}. \tag{1.4.1}$$

Після інтегрування, застосувавши граничні умови

$$r = \infty \qquad c_m = c_{m\infty},$$
$$r = r_s \qquad c_m = c_{ms},$$

отримаємо **формулу Максвела**:

$$I = 4\pi r_s D\left(c_{ms} - c_{m\infty}\right). \tag{1.4.2}$$

Оскільки c_{ms} і $c_{m\infty}$ не змінюються з часом, то випаровування можна вважати квазістаціонарним, і за умови $c_{ms} << \rho$ (ρ – густина краплі) користуватися формулою (1.4.2).

Таким чином, швидкість випаровування великих крапель повністю визначається швидкістю дифузії пари в навколишнє середовище.

Рівняння для визначення коефіцієнта масообміну має вигляд:

$$\beta\left(c_{ms} - c_{m\infty}\right) = -D_i \left.\frac{\partial c_m}{\partial r}\right|_s \quad \text{або} \quad \beta\rho_g\left(Y_{m,is} - Y_{m,i\infty}\right) = -D_i \rho_{gs} \left.\frac{\partial Y_{m,i}}{\partial r}\right|_s. \tag{1.4.3}$$

Порівняння (1.4.2) і (1.4.3) показує, що для нерухомої сферичної краплі коефіцієнт масообміну рівний

$$\beta = D_i / r_s.$$

Таким чином, рівняння (1.4.2) є аналогом закону Ньютона-Ріхмана для масопереносу

$$I = 4\pi r_s^2 \beta\left(c_{ms} - c_{m\infty}\right)$$

або через густину масового потоку

$$j = \beta\left(c_{ms} - c_{m\infty}\right) \text{ або } j = \beta\rho_{gs}\left(Y_{ms} - Y_{m\infty}\right). \tag{1.4.4}$$

Вимушена та природна конвекції впливають на коефіцієнт масообміну через дифузійне число Нуссельта або число Шервуда:

$$\beta = \frac{D_i Nu_D}{2r_s} = \frac{D_i Sh}{2r_s}.$$

Число Нуссельта визначає товщину приведеною плівкою, яка зменшується зі зростанням відносної швидкості руху частинки. На межі приведеної плівки можна рахувати властивості газового середовища такими ж як і на нескінченності. Тобто зміна концентрації пари або активного компоненту відбувається тільки в межах приведеної плівки навколо тіла. Наприклад, для сферичної краплі товщина приведеної плівки визначається як

$$r_f = r_s \left(1 - 2/Nu_D\right)^{-1}.$$

За допомогою приведеної плівки можна врахувати вплив відносної швидкості руху частинки на кінетику хімічних реакцій та тепломасообмін. В разі відсутності вимушеної і природної конвекції радіус приведеної плівки дорівнює нескінченності ($Nu_D = 2$). Зі зростанням інтенсивності конвекції радіус приведеної плівки наближається до радіусу частинки ($Nu_D \to \infty$).

Критерій Нуссельта Nu_D є функцією від чисел Прандтля Pr, Рейнольдса Re, Грасфгофа:

$$\mathrm{Nu}_D = 2 + 0.6\,\mathrm{Re}_{eff}^{1/2}\,\mathrm{Pr}^{1/3},$$

$$\mathrm{Re}_{\mathrm{eff}} = \mathrm{Re} + \sqrt{0.5\mathrm{Gr}},\ \mathrm{Re} = \frac{\omega d}{\nu_g}, Gr = \frac{g d^3 \left|T - T_g\right|}{273\nu_g^2}, \nu_g = \frac{\lambda_g}{c_g \rho_g}\mathrm{Pr},$$

ω – відносна швидкість руху, м/с; ν_g – кінематична в'язкість навколишнього середовища, м^2/с, c_g – питома теплоємність повітря, Дж/(кг·К), ρ_g, λ_g, D_g – густина газової суміші, коефіцієнти теплопровідності газової суміші і дифузії газу в суміші.

При швидкоплинних процесах густина масового потоку вибраного компоненту, як випливає з розв'язку нестаціонарної задачі дифузії поблизу сферичної частинки, містить наступну поправку

$$j = \beta \rho_{gs} \left(Y_{ms} - Y_{m\infty}\right)\left(1 + \sqrt{\frac{r_s^2}{\pi D_i t}}\right).$$

Тільки при закінченні деякого характерного часу процес переносу маси можна вважати квазістаціонарним.

ІІ. ХІМІЧНА КІНЕТИКА І МАСОПЕРЕНОС ПРИ ГОМОГЕННИХ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЯХ

§ 2.1. Швидкість гомогенної хімічної реакції. Молекулярність і порядок реакції

Хімічною кінетикою називається вчення про швидкість протікання хімічних реакцій і залежність цієї швидкості від різних чинників (природи і концентрації реагуючих речовин, температури, тиску, впливу каталізаторів та ін.).

Для практичного використання будь-якої реакції необхідно знати швидкість, з якою вона здійснюватиметься, оскільки від цього залежатиме інтенсивність виробничого процесу, в якому використовується ця реакція. Вивчення впливу різних чинників на швидкість реакції дозволяє намітити шляхи інтенсифікації виробничих процесів, що використовують хімічні реакції, у тому числі і процесів спалювання і газифікації палива.

Під **швидкістю хімічної реакції** розуміється швидкість зміни кількості речовини або маси будь-якого компонента в одиниці об'єму за одиницю часу

$$W_i = \pm\frac{1}{V}\frac{d\nu_i}{dt},\ \text{моль/(м}^3\cdot\text{с)}, \qquad (2.1.1)$$

або

$$W_{m,i} = \pm\frac{1}{V}\frac{dm_i}{dt},\ \text{кг/(м}^3\cdot\text{с)}.$$

Знак похідної може бути і позитивним і негативним залежно від того, зростає чи падає концентрація і маса даної реагуючої речовини. Швидкість хімічної реакції при збереженні зовнішніх умов не залишається сталою. В міру витрачання вихідних речовин їх концентрація безперервно падає, а, отже, згідно з законом діючих мас (див. нижче), повинна безперервно падати і швидкість реакції.

Часто при визначенні швидкості реакції користуються простішим рівнянням, яке справедливе в системі сталому об'єму V = const. Тоді, враховуючи, що молярна концентрація визначається як $c_i = \nu_i / V$, отримаємо, що швидкість хімічної реакції при сталому об'ємі представляється як зміна молярної концентрації в одиниці часу.

$$W_i = \pm\frac{dc_i}{dt},\ \text{моль/(м}^3\cdot\text{с)}.$$

При розгляді гомогенних хімічних реакцій часто визначають швидкість через зміну кількості речовини (2.1).

При протіканні хімічної реакції справедливий закон Ломоносова-Лавуазье – закон збереження маси, тобто $m = \sum_i m_i = const$. Тоді, враховуючи, що густина газової суміші $\rho_g = m/V$, а відносна масова концентрація $Y_{m,i} = m_i / m$, отримаємо, що швидкість хімічної реакції при зміні маси компонента визначається як

$$W_{m,i} = \pm\rho_g \frac{dY_{m,i}}{dt}.$$

У зв’язку з тим, що компоненти хімічної реакції пов'язані між собою певними стехіометричними рівняннями, немає необхідності вивчати зміну концентрації усіх реагентів, досить вивчити швидкість зміни концентрації одного з реагентів.

Якщо реакція описується стехіометричним рівнянням

$$\sum_{i=1}^{g} \nu_i A_i \rightleftarrows \sum_{j=1}^{f} \eta_j B_j , \qquad (2.1.2)$$

де ν_i, η_j – стехіометричні коефіцієнти при вихідних компонентах і продуктах реакції; A_i, B_j – вихідні речовини і продукти реакції, то між зміною числа молей речовин і, отже, зміною концентрації встановлюються співвідношення

$$-\frac{1}{\nu_1}\frac{dc_{A_1}}{dt} = -\frac{1}{\nu_2}\frac{dc_{A_2}}{dt} = \ldots = \frac{1}{\eta_1}\frac{dc_{B_1}}{dt} = \frac{1}{\eta_2}\frac{dc_{B_2}}{dt}$$

Швидкість реакції залежить від природи речовин, їх концентрації, температури і від наявності деяких речовин, які не входять до складу кінцевих продуктів, але чинять вплив на протікання реакції (каталізатори). Залежність швидкості реакції від концентрації вихідних продуктів виражається законом діючих мас. Якщо реакція (2.1.2) є реакцією простого типу, то швидкість запишеться у вигляді закону діючих мас:

$$W = kc_{A_1}^{\nu_1} c_{A_2}^{\nu_2} \ldots c_{A_i}^{\nu_i} = k\prod_{i=1}^{g} c_{A_i}^{\nu_i} .$$

Тут c_{A_1} – молярна концентрація компонента A_1.

Величина k не залежить від концентрації реагуючих речовин, але залежить від виду і кількості каталізатора, температури, від природи реакції і називається константою швидкості хімічної реакції. Величина k визначається згідно закону Арреніуса

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

де k_0 – передекспоненціальний множник; R – універсальна газова стала; E – енергія активації; T – абсолютна температура.

Хімічне реагування відбувається в результаті зіткнення молекул одна з одною. При зіткненні молекули зближуються настільки, що електрони і атоми однієї молекули потрапляють в сферу дії електричних полів іншої молекули, при цьому створюються умови для переходу електронів з одних атомів в інші і перегрупування атомів, внаслідок чого виникають нові молекули. Частота зіткнень, яка визначає швидкість хімічної реакції, залежить від швидкості руху молекул і від числа їх в одиниці об'єму.

Хімічні реакції класифікують за ознакою молекулярності і за ознакою порядку реакції.

Молекулярність реакції визначається числом молекул, одночасно взаємодіючих зі здійсненням акту хімічного перетворення. За цією ознакою розрізняють реакції: а) одномолекулярні (чи мономолекулярні); б) двохмолекулярні (чи бімолекулярні); в) тримолекулярні реакції.

Згідно кінетичної теорії газів подвійне зіткнення молекул відбувається досить часто. Одночасне зіткнення трьох молекул є малоймовірним і тримолекулярні реакції зустрічаються рідко. Елементарні реакції, в яких бере участь більше трьох молекул, практично невідомі. Якщо в рівнянні хімічної реакції бере участь більше трьох молекул, це означає, що ця реакція здійснюється через дві або більше число послідовно протікаючих бі- чи тримолекулярних реакцій. Такі реакції, що складаються з декількох елементарних реакцій, називаються складними.

Прикладом мономолекулярної реакції можуть служити реакції розкладання, наприклад розкладання водню при його нагріванні, $H_2 \to H + H$.

Для цієї реакції достатньо, щоб молекули тільки одного типу прийшли в реакційно здатній стан (в даному випадку молекули водню).

Прикладом бімолекулярної реакції може служити, наприклад, гомогенна реакція утворення молекулярного водню в результаті реакції рекомбінації атомів водню $H + H \to H_2$.

Порядок реакції визначається по виду рівняння, що виражає залежність швидкості хімічної реакції від концентрацій реагуючих речовин. Порядок реакції дорівнює сумі показників степенів при концентрацій в кінетичному рівнянні, що виражає залежність швидкості реакції від концентрацій реагуючих речовин.

У загальному випадку, якщо швидкість якої-небудь реакції виражається згідно з **законом діючих мас**

$$W_A = \frac{dc_A}{dt} = kc_A^{\alpha} c_B^{\beta},$$

те порядок реакції буде рівний $(\alpha + \beta)$.

Прикладом реакції першого порядку може служити реакція розкладання окислу вуглецю у присутності залізного каталізатора $2CO \to CO_2 + C$, оскільки швидкість цієї реакції описується рівнянням

$$W_{CO} = \frac{dc_{CO}}{dt} = kc_{CO} \quad \text{або} \quad W_{m,CO} = \frac{d\left(\rho_g Y_{m,CO}\right)}{dt} = k\rho_g Y_{m,CO},$$

де сума показників степенів при концентрації дорівнює одиниці.

Прикладом реакції другого порядку може служити реакція горіння CO при концентраціях кисню менше за 6%. Рівняння швидкості цей реакції $(2CO + O_2 \to CO_2)$

$$W_{CO_2} = \frac{dc_{CO_2}}{dt} = kc_{CO}c_{O_2} \text{ або } W_{m,CO_2} = \rho_g \frac{dY_{m,CO_2}}{dt} = k\rho_g^2 Y_{m,CO} Y_{m,O_2}.$$

Порядок реакцій не завжди співпадає з молекулярністю. Окрім реакції першого, другого і третього порядків існують реакції нульового і дробового порядків.

Відмінність між молекулярністю і порядком виникає, наприклад, коли у бімолекулярній реакції одна з реагуючих речовин знаходиться у великому надлишку і його витрати в реакції практично не позначається на зміні його концентрації. Швидкість такої реакції залежить лише від концентрації другої речовини

і така реакція протікає як реакція першого порядку. Є ряд інших причин неспівпадання молекулярності і порядку реакцій.

§ 2.2 Вплив тиску і відносної концентрації на швидкість гомогенної хімічної реакції

Для з'ясування впливу тиску на швидкість різних реакцій скористаємося зв'язком між молярною концентрацією c_i і молярною часткою компонента Y_i (відношення числа молей компонента до молей системи): $c_i = \frac{Y_i P}{RT}$.

Для мономолекулярної реакції першого порядку $A \to B + C$ маємо

$$\frac{dc_A}{dt} = -kc_A = -kY_A \frac{P}{RT} (\text{моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})),$$

т. е. швидкість реакції першого порядку прямо пропорційна тиску.

Для бімолекулярної реакції другого порядку $A + B \to C + D$

$$\frac{dc_A}{dt} = -kc_A c_B = -kY_A Y_B \frac{P^2}{\left(RT\right)^2}, (\text{моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})),$$

т. е. швидкість реакції другого порядку пропорційна квадрату тиску.

Отже, для реакцій *n*-го порядку матимемо

$$\frac{dc_A}{dt} \sim P^n.$$

При експериментальних дослідженнях і в технічних розрахунках зручніше користуватися швидкістю реакції, що виражена через молярні частки або об'ємні відсотки. Диференціюючи за часом співвідношення $c_i = \frac{Y_i P}{RT}$, отримаємо

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{dY_i}{dt} \frac{P}{RT}.$$

Підставивши це співвідношення, отримаємо, що при вираженні швидкості реакції через молярні відсотки, швидкість реакції першого порядку виявляється не залежною від тиску, а швидкість реакцій вищого порядку пропорційна тиску в степені на одиницю менше порядку реакції. Дійсно, для реакції першого порядку

$$\frac{dY_A}{dt} = -kY_A, \text{ с}^{-1};$$

для реакції другого порядку

$$\frac{dY_A}{dt} = -kY_A Y_B \frac{P}{RT}, \text{ с}^{-1}.$$

У загальному вигляді для реакції *n*-го порядку

$$\frac{dY_A}{dt} \sim P^{n-1}.$$

По характеру впливу тиску на швидкість хімічного перетворення можна судити про порядок реакції. Очевидно, що з підвищенням тиску в обернених реа-

кціях більшою мірою прискорюються реакції вищого порядку, які протікають зі зменшенням об'єму, що призводить до відповідного зміщення рівноваги.

Якщо вихідна газова суміш містить, наприклад, тільки два компоненти, то сума відносних концентрацій рівна одиниці: $Y_A + Y_B = 1$.

Звідси швидкість бімолекулярної реакції

$$A + B = Пр$$

рівна

$$W = k_0 \left(\frac{P}{RT} \right)^2 Y_A (1 - Y_A) \exp\left(-\frac{E}{RT} \right).$$

Основна зміна швидкості реакції при зміні початкового складу суміші визначається множником $Y_A(1 - Y_A)$, який зростає від нуля, проходить через максимум і знову прямує до нуля. Максимум швидкості досягається при однакових концентраціях, тобто $Y_A = Y_B = 0.5$.

Наявність в суміші третього, але інертного компонента не змінює отриманих результатів. Інертний газ можна розглядати як домішка до окисника (наприклад, повітря). Якщо частку окисника в суміші з інертним компонентом позначити як ε, а частку інертного компонента – γ, то справедлива умова: $Y_A + Y_B(\varepsilon + \gamma) = 1$. В цьому випадку швидкість хімічної реакції представиться в вигляді:

$$W = k_0 \left(\frac{P}{RT} \right)^2 Y_A \cdot \varepsilon Y_B \exp\left(-\frac{E}{RT} \right) \text{ або } W = k \left(\frac{P}{RT} \right)^2 Y_A \cdot \varepsilon (1 - Y_A),$$

тобто в ε раз менше, ніж без інертного компонента. Максимум швидкості також приходиться на відносну концентрацію $Y_A = 0.5$.

Проте інертна домішка змінює склад суміші, необхідної для повного завершення хімічної реакції, тобто стехіометричної суміші. Так як. стехіометричне співвідношення $Y_A = \varepsilon Y_B$, то концентрація компонента А, що відповідає стехіометричній суміші, рівна:

$$Y_{A,стех} = \frac{1}{1 + 1/\varepsilon}.$$

Чим менше ε, тим сильніше зміщується стехіометрична концентрація $Y_{A,стех}$ ліворуч від концентрації, що відповідає максимальній швидкості реакції $Y_A = 0.5$.

§ 2.3. Кінетика реакцій першого порядку

Застосовуючи закон діючих мас, кінетичне рівняння реакцій першого порядку $A \rightarrow B$ представимо у виді

$$-\frac{dc_A}{dt} = +\frac{dc_B}{dt} = kc_A,\ c_A(t = 0) = a,\ c_B(t = 0) = 0. \qquad (2.3.1)$$

Інтегрування правої частини (2.3.1)

$$-\frac{dc_A}{dt} = +\frac{dc_B}{dt}, \qquad -\int_a^{c_A} dc_A = \int_0^{c_B} dc_B$$

з урахуванням початкової умови призводить до рівняння

$$a - c_A = c_B. \tag{2.3.2}$$

Підставляючи (2.3.2.) в (2.3.1), отримаємо

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A, \qquad +\frac{dc_B}{dt} = k(a - c_B). \tag{2.3.3}$$

Розв'язок кінетичного рівняння (2.2.3) представимо в виді

$$\ln c_A = \ln a - kt \tag{2.3.4}$$

і

$$c_A = a \cdot \exp(-kt). \tag{2.3.5}$$

Для практичних цілей іноді зручна інша форма рівняння. Позначимо зменшення концентрації вихідної речовини до моменту часу t через $x = a - c_A$, тоді підставляючи в рівняння (2.3.4) $c_A = a - x$, отримаємо

$$\ln\frac{a}{a-x} = kt \quad \text{або} \quad \ln\frac{a-x}{a} = -kt. \tag{2.3.6}$$

З рівнянь (2.3.5) і (2.3.6) витікає, що $c_A = a - x = 0$ настане при $t = \infty$, тобто хімічна реакція повністю завершиться лише через нескінченно великий проміжок часу.

Швидкість реакцій першого порядку, разом з константою швидкості, характеризується також періодом напіврозпаду. Під **періодом напіврозпаду** розуміється час, необхідний для того, щоб прореагувала половина вихідної речовини.

Приймаючи $c = a/2$, отримуємо з рівняння (2.3.4)

$$kt_n = \ln 2 = 0.6932. \tag{2.3.7}$$

З рівняння (2.3.7) витікає, що період напіврозпаду залежить тільки від константи швидкості реакції і не залежить від тиску.

§ 2.4. Кінетика реакцій другого порядку

Розглянемо реакції другого порядку з точки зору основного закону кінетики. Розберемо спочатку найбільш прості два випадки: 1) коли одна речовина реагує по другому порядку (наприклад, $2HI \to H_2 + I_2$); 2) дві речовини, вступають в реакцію в еквівалентних кількостях (наприклад, $H_2 + I_2 \to 2HI$) і присутні в однакових концентраціях.

Для першого випадку закон діючих мас для реакції $2A \to B_1 + B_2$ для вихідних речовин представимо у виді

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A{}^2, \tag{2.4.1}$$

$$c_A(t=0) = a,\ c_{B_1}(t=0) = 0, c_{B_2}(t=0) = 0.$$

для продуктів реакції

$$\frac{1}{2}\frac{dx}{dt} = +\frac{dc_{B_1}}{dt} = +\frac{dc_{B_2}}{dt}. \tag{2.4.2}$$

У цих випадках швидкість визначається однією єдиною концентрацією. Позначаючи її як $c = a - x$, де a – початкова концентрація, отримуємо диференціальне рівняння швидкості реакції

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^2, \quad x(t=0) = 0.$$

Тут k – константа швидкості другого порядку. Розділяючи змінні і інтегруючи, отримуємо

$$\frac{x}{a(a-x)} = kt \quad \text{або} \quad x = \frac{a^2kt}{1+akt}. \tag{2.4.3}$$

Зробимо деякі висновки. Із співвідношень (2.4.3) виходить, що розмірність константи другого порядку складніша, ніж першого, а саме:

$$[k] = [ct]^{-1} = \left[\text{м}^3/(\text{моль}\cdot\text{с})\right],$$

тобто окрім часу у неї входить обернена концентрація.

Таким чином, чисельне значення константи залежить також і від вибору одиниць концентрації.

Застосування поняття періоду напіврозпаду, повністю ясне для реакції першого порядку, дещо ускладнюється при вищих порядках. Найбільш прості випадки, коли одно речовина реагує по другому порядку або дві речовини є присутніми в однакових концентраціях. Для більш складніших умов можна застосувати поняття періоду напіврозпаду (напівперетворення) по відношенню до якої-небудь однієї речовини.

Звернемося до найбільш простого випадку. Підставляючи у формулу (2.4.3) значення $x = a/2$, отримаємо

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{ak}. \tag{2.4.4}$$

Таким чином, для реакцій другого порядку період напіврозпаду залежить не лише від величини константи; він також обернено пропорційний до початкової концентрації. На залежності $\tau_{1/2}$ від початкової концентрації (2.4.4) заснований один з методів визначення порядку реакцій.

Розглянемо застосування основного закону кінетики до реакції другого порядку, записаного в найбільш загальному вигляді:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \to \sum_j \nu'_j B_j$$

Диференціальне рівняння швидкості має в цьому випадку вигляд

$$-\frac{dc_{A_1}}{dt} = kc_{A_1}c_{A_2}. \tag{2.4.5}$$

У наступному для інтегрування необхідно встановити зв'язок між концентраціями c_{A_1} і c_{A_2}. Позначимо початкові концентрації речовин A_1 і A_2 через a_1 і a_2, а зменшення концентрації речовини A_1 до моменту часу t – через x. Тоді

$c_{A_1} = a_1 - x$ і $dc_{A_1} = -dx$, а $c_{A_2} = a_2 - \frac{\nu_2}{\nu_1}x$. Таким чином, рівняння для швидкості реакції переходить в наступне:

$$-\frac{dc_{A_1}}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a_1 - x)\left(a_2 - \frac{\nu_2}{\nu_1}x\right), \quad x(t=0) = 0.$$

Розділяючи змінні, отримуємо

$$\frac{dx}{(a_1 - x)\left(a_2 - \frac{\nu_2}{\nu_1}x\right)} = kdt.$$

Після інтеграції отримаємо

$$\frac{\nu_1}{\nu_2 a_1 - \nu_1 a_2}\ln\frac{a_1 - x}{a_2 - \frac{\nu_2}{\nu_1}x} = kt + const.$$

Константу інтегрування знаходимо з початкової умови $x(t = 0) = 0$:

$$const = \frac{\nu_1}{\nu_2 a_1 - \nu_1 a_2}\ln\frac{a_1}{a_2}.$$

Остаточно отримаємо інтегральну формулу для загального випадку реакції другого порядку

$$\frac{\nu_1}{\nu_2 a_1 - \nu_1 a_2}\ln\frac{a_2(a_1 - x)}{a_1\left(a_2 - \frac{\nu_2}{\nu_1}x\right)} = kt. \qquad (2.4.6)$$

Частіше зустрічається більш простий варіант цієї формули, що отримується при рівності стехіометричних коефіцієнтів $\nu_1 = \nu_2$:

$$\frac{1}{a_1 - a_2}\ln\frac{a_2(a_1 - x)}{a_1(a_2 - x)} = kt. \qquad (2.4.7)$$

Поняття періоду напіврозпаду (краще напівперетворення) можна застосовувати в таких випадках лише відносно якоїсь одній з реагуючих речовин. Так, підставляючи в (2.4.7) $x = a/2$ отримаємо

$$\tau_{1/2(A_1)} = \frac{\nu_1}{k(\nu_2 a_1 - \nu_1 a_2)}\ln\frac{\nu_1 a_2}{2\nu_1 a_2 - \nu_2 a_1}, \qquad (2.4.8)$$

що є періодом напіврозпаду для речовини A_1, який залежить від обох початкових концентрацій.

Рівняння (2.4.7) і (2.4.8) при стехіометричному відношенні початкових концентрацій непридатні внаслідок виникаючої невизначеності. Розкриття невизначеності, наприклад в рівнянні (2.4.8) призводить до результатів, які знайдені для найбільш простої залежності швидкості від квадрата однієї концентрації.

У разі, якщо початкова концентрація однієї з вихідних речовин набагато більша за концентрацію іншої, скажімо $a_2 \gg a_1$. Тоді малими величинами a_1 і x можна знехтувати в порівнянні з a_2. В результаті рівняння (2.4.8) прийде до виду

$$\ln\frac{a_1}{a_1-x}=ka_2t=k_1t\,, \tag{2.4.9}$$

де велика (і практично стала) концентрація a_2 введена в константу k_1. Таким чином, рівняння (2.4.9) формально повністю співпаде з розглянутим раніше рівнянням першого порядку. Такі перші порядки реакцій зустрічаються досить часто. Особливо характерні реакції, коли другим реагентом є розчинник.

§ 2.5. Кінетика реакцій третього порядку

Найпростішим випадком реакції третього порядку є випадок, коли три речовини, що реагують в еквівалентних кількостях, присутні в однакових концентраціях:

$$A_1+A_2+A_3\to\sum_j\eta_jB_j\,.$$

Початкові концентрації $c_{A_1}(t=0)=c_{A_2}(t=0)=c_{A_3}(t=0)=a$, поточні концентрації рівні $a-x$. Швидкість реакції запишеться так:

$$-\frac{dc_{A_i}}{dt}=kc_{A_i}^3 \quad \text{або} \quad \frac{dx}{dt}=k\left(a-x\right)^3.$$

Інтегруючи, отримуємо інтегральну формулу

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\left(a-x\right)^2}-\frac{1}{a^2}\right)=kt\,. \tag{2.5.1}$$

Розмірність константи швидкості третього порядку

$$\left[k\right]=\left[c^{-2}t^{-1}\right]=\left[\text{м}^6/(\text{моль}^2\cdot\text{с})\right].$$

Період напіврозпаду (напівперетворення) дає підстановка в (2.5.1) $x=a/2$:

$$\tau_{1/2}=\frac{3}{2a^2k}\,. \tag{2.5.2}$$

У більш складному випадку реакції третього порядку: три речовини реагують в еквівалентних кількостях, але присутні в різних початкових концентраціях. Позначивши початкові концентрації компонентів A_1, A_2 і A_3 як a_1, a_2 і a_3, а поточні через $(a_1 - x)$, $(a_2 - x)$ і $(a_3 - x)$, отримаємо диференціальне рівняння швидкості:

$$-\frac{dc_{A_i}}{dt}=\frac{dx}{dt}=k\left(a_1-x\right)\left(a_2-x\right)\left(a_3-x\right).$$

Інтегрування шляхом розділення дробу на три елементарні приводить до результату:

$$kt=\frac{1}{\left(a_1-a_2\right)\left(a_2-a_3\right)\left(a_3-a_1\right)}\ln\left\{\left(\frac{a_1}{a_1-x}\right)^{a_2-a_3}\left(\frac{a_2}{a_2-x}\right)^{a_3-a_1}\left(\frac{a_3}{a_3-x}\right)^{a_1-a_2}\right\}.$$

Багатомолекулярні реакції йдуть ще повільніше. Ці реакції характеризуються значно меншими константами швидкості реакції в порівнянні з мономолекулярними реакціями.

§ 2.6. Методи визначення швидкості реакції і порядку реакцій

Згідно визначенню, вимірювання швидкості реакції зводиться до визначення залежності концентрації речовини від часу. Аналітичні методи можна умовно розділити на дві категорії – хімічні і фізичні.

Хімічний аналіз дає можливість прямого визначення концентрації однієї з реагуючих речовин або продуктів. Важкість застосування хімічного аналізу пов'язана з необхідністю швидко зіставляти результати з досліджуваною реакцією. Якщо це неможливо, то вдаються до зупинки реакції (її «заморожуванню») шляхом різкої зміни якої-небудь умови: пониження температури, видалення каталізатора, добавка інгібітору і так далі. Хімічні методи аналізу мають ту перевагу, що дають абсолютні значення концентрацій.

Фізичні методи аналізу зазвичай зручніші хімічних: вимірюється яка-небудь фізична властивість реакційної суміші, що змінюється в ході реакції. Очевидно, повинно мати місце істотна відмінність у внесках у вимірювану властивість вихідних речовин і продуктів реакції. Серед фізичних можна назвати методи, пов'язані з вимірюванням тиску при газовій реакції, дилатометрію (вимірювання змін об'єму), різні оптичні методи (такі як поляриметрія, рефрактометрія), а також калориметрія. Застосовуються також електричні методи аналізу: кондуктометрія, потенціометрія, полярографія і мас-спектроскопія. Теоретично будь-яку достатньо змінювану властивість можна використовувати для стеження за ходом реакції. Менш поширені такі фізичні методи, як вимірювання теплопровідності, температури затвердіння, в'язкості (для реакцій полімеризації), а також теплоти реакції.

Перевага фізичних методів аналізу, як правило, полягає в їх швидкості. Вони дають також можливість отримувати більше число експериментальних точок в даний проміжок часу. Часто вимірювання можна виконувати в самій реакційній посудині, так що відпадає відбір проби і пов'язані з цією операцією помилки. Звичайне фізичне вимірювання ніяк не впливає на стан системи. При цьому часто можна застосувати безперервний автоматичний запис змін властивості. Проте фізичні методи не дають безпосередньо абсолютних значень концентрації. Крім того, можуть з'явитися помилки, пов'язані з самою реакцією. Тому для повного вивчення якої-небудь реакції слід застосовувати не один, а декілька методів. Це особливо бажано, коли слід перевірити стехіометрію реакції, що вивчається.

Для визначення порядку реакції також існує ряд методів.

Метод підстановки полягає у визначенні, яке рівняння кінетики реакції (нульового, першого або третього порядку) при підстановці в нього експериментальних даних дає при розв'язку стале значення константи швидкості реакції. Саме це рівняння і визначає порядок досліджуваної реакції.

Графічний метод полягає в побудові графіка, що виражає залежність різних функцій концентрації від часу:

$$\ln c_{A_i} = f(t) - \text{I порядку};\quad \frac{1}{c_{A_i}} = f(t) - \text{II порядку};\quad \frac{1}{c^2_{A_i}} = f(t) - \text{III порядку}$$

і визначенні тієї, для якої з них спостерігається прямолінійна залежність. Саме ці функції і визначатимуть порядок реакції.

Метод визначення періоду напіврозпаду заснований на визначенні проміжку часу, протягом якого концентрації (або кількості) вихідних речовин зменшуються рівно в два рази. Якщо $\tau_{1/2}$ не залежить від концентрації, то реакція першого порядку; якщо $\tau_{1/2}$ обернено пропорційно до початкової концентрації в першому ступені, то реакція другого порядку; якщо $\tau_{1/2}$ обернено пропорційно до початкової концентрації в другому ступені, то реакція третього порядку.

Метод ізоляції або метод надлишку реагентів полягає в експериментальному визначенні за допомогою серії дослідів, яким чином зміна концентрації тільки однієї з вихідних речовин впливає на швидкість реакції. Це досягається застосуванням решти всіх вихідних речовин в даній серії дослідів в такому надлишку, що витрата їх в ході реакції не змінює істотно концентрацій цих речовин. Тому їх концентрації можна вважати сталими.

Якщо ж, $c_{A_1} \neq c_{A_2} \neq c_{A_3}$ наприклад, для реакції

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \nu_3 A_3 \rightarrow \sum_j \nu'_j B_j ,$$

то по черзі беручи в надлишку два компоненти (A_2 і A_3, A_1 і A_2 або A_1 і A_3), отримують залежність швидкості реакції від концентрації тільки одного компоненту і визначають частинні порядки реакції. Сума таких частинних порядків дає повний порядок реакції. Тут для визначення порядку реакції використовують залежність швидкості реакції від концентрації

$$W = \frac{dc_{A_i}}{dt} = kc_{A_i}^n .$$

Логарифмуючи це рівняння, отримують: $\ln W = \ln k + n \ln c_{A_i}$ – рівняння прямої в координатах $\ln W \left(\ln c_{A_i} \right)$, тангенс кута нахилу цієї прямої рівний n, тобто порядку реакції.

Приклади розв'язування задач

Задача 2.1. Тростинний цукор (біоза) у присутності іонів водню гідролізується водою, розпадаючись на дві монози (глюкозу і фруктозу) по рівнянню:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 .$$

Розчин тростинного цукру обертає площину поляризації світла вправо, а суміш глюкози і фруктози – вліво. Кут обертання в обох випадках пропорційний концентрації розчинених речовин. В одному з дослідів при 298 К в 0.5 % розчині *HCl* при великому надлишку води, зміна кута обертання α тростинного цукру в часі t було наступне:

t, хв	0	176	∞
t, с	0	10560	∞
α, град	0	5.46	–8.38

1) Обчислити константу швидкості реакції.

2) Знайти скільки цукру інвертується в течію 236 хв (14160 с) в %.

3) Визначити, який буде кут обертання до цього моменту часу.

Розв'язок. 1) Позначимо кут обертання в початковий момент, після закінчення інверсії і в даний момент, відповідно, $\alpha_0, \alpha_\infty, \alpha_t$. Оскільки від початкового і кінцевого моменту кут обертання зміниться на величину $\alpha_0 - \alpha_\infty$, то ця величина пропорційна початковій концентрації цукру (a, концентрація ж цукру в даний момент ($a - x$), пропорційна зміні кута обертання від даного моменту α_1 до кінця інверсії α_∞, тобто пропорційна $\alpha_t - \alpha_\infty$. Зважаючи на те, що реакція інверсії цукру у присутності великого надлишку води йде по першому порядку, знаходимо константу швидкості реакції по рівнянню $k_1 = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}$.

Замінивши a і $a - x$ пропорційними величинами $\alpha_0 - \alpha_\infty$ і $\alpha_t - \alpha_\infty$ отримаємо:

$$k_1 = \frac{1}{t}\ln\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

Підставивши задані в умові завдання t і $\alpha_0, \alpha_\infty, \alpha_t$, отримаємо:

$$k_1 = \frac{1}{10560}\ln\frac{25.16 - (-8.38)}{5.46 - (-8.38)} = 8.38\cdot10^{-5}\ (\text{с}^{-1}).$$

2) Підставивши в рівняння $k_1 = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}$ замість k_1 і t, відповідно, $8.38\cdot10^{-5}\text{с}^{-1}$ і 14160 с, знаходимо:

$$\ln\frac{a}{a-x} = 1.187,\ \text{звідки отримаємо}\ \frac{a}{a-x} = 3.275\ \text{і}\ x = 0.6948a.$$

Отже, за 236 хв (14160 с) прореагує 69.48% початкової кількості цукру.

3) Визначимо кут обертання, що відповідає t = 236 хв (14160 с).

Коли вся початкова кількість цукру проінвертує, зміна кута обертання складе 25.16°−(−8.38°)=33.54°. Оскільки при t = 236 хв залишається 30.52% цукру, що не піддався гідролізу, та зміна кута обертання, викликане перетворення цієї кількості, що залишилася, буде відповідно менша. Позначимо її через z:

$$\frac{z}{33.54} = \frac{30.52}{100},\quad z = \frac{33.54\cdot30.52}{100} = 10.23^o.$$

Оскільки $z = \alpha_t - (-8.38^o)$, то $\alpha_t = z - 8.38^o = 10.23^o - 8.38^o = +1.85^o$, тобто реагуюча суміш після 236 хвилин від початку реакції матиме праве обертання, рівне 1.85^o.

Відповідь: $k_1 = 8.38\cdot10^{-5}$ с$^{-1}$; 69.48%; 1.85^o.

Задача 2.2. Протягом реакції (рис. 2.1) $CH_3COCH_3 \rightarrow C_2H_4 + H_2 + CO$ загальний тиск змінюється таким чином:

t, хв	0	6.5	13.0	19.9
t, с	0	390	780	1194
P, Па	41589.6	54386.6	65050.4	74914.6

Необхідно показати, що реакція є реакцією першого порядку, і знайти середнє значення константи швидкості при температурі досліду (T = 777 К, $V = const$).

Розв'язок. Якщо реакція відноситься до реакцій першого порядку, то константа швидкості, що обчислюється по рівнянню $k = \frac{1}{t}\ln\frac{c_0}{c}$ для будь-якого моменту часу, повинна залишатися сталою. У рівняння входить концентрація вихідної речовини в початковий момент і в даний момент, яке можна замінити відношенням парціального тиску початкової речовини в ті ж моменти часу, оскільки тиск газу пропорційний його концентрації ($T = const$).

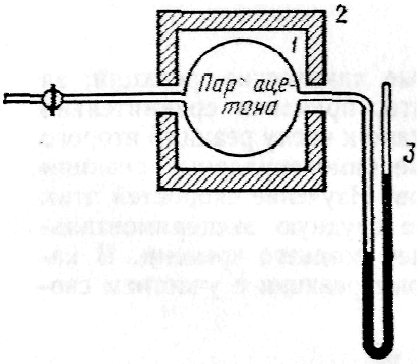


Рис. 2.1. Схема приладу для проведення реакції розпаду ацетону:
1 – реакційна посудина, 2 – піч, 3 – манометр

Кожен тиск, приведений в умові задачі (за винятком першого), – це сумарний тиск всіх чотирьох газів (див. реакцію), а для обчислення константи швидкості реакції необхідно знати тільки тиск ацетону.

Нехай у момент часу t, $P_{C_2H_4} = x$, тоді $P_{H_2} = P_{CO} = x$ і $P_{(CH_3)_2CO} = P_0 - x$, де P_0 – початковий тиск ацетону. Загальний тиск у будь-який момент $P = P_0 - x + 3x = P_0 + 2x$, звідки:

$$x = \frac{P - P_0}{2}; P_0 - x = \frac{3P_0 - P}{2}$$

Замінюємо відношення концентрацій відношенням тисків

$$\frac{c_0}{c} = \frac{P_0}{P_0 - x} = \frac{2P_0}{3P_0 - P},$$

отримаємо

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{2P_0}{3P_0 - P}.$$

Поставляємо

$$k = \frac{1}{390}\ln\frac{2\cdot 41589.6}{3\cdot 41589.6 - 54386.4} = 42.8\cdot 10^{-5}\,c^{-1};$$

$$k = \frac{1}{780}\ln\frac{2\cdot 41589.6}{3\cdot 41589.6 - 65050.4} = 42.5\cdot 10^{-5}\,c^{-1};$$

$$k = \frac{1}{1194}\ln\frac{2\cdot 41589.6}{3\cdot 41589.6 - 74914.6} = 42.9\cdot 10^{-5}\,c^{-1}.$$

Константа швидкості стала в межах неминучих помилок досліду, отже, ця реакція є реакцією першого порядку.

Відповідь: дана реакція першого порядку. Середня константа швидкості реакції $k_{ср} = 42.7 \cdot 10^{-5}\, c^{-1}$

Задача 2.3. Константа швидкості реакції омилення етилового ефіру оцтовою кислотою їдким натром при 283 К рівна $39.7 \cdot 10^{-3}$ м^3/(кмоль·с). Обчислити скільки часу буде потрібно на омилення 50% етилацетату, якщо змішати при 283 К 1м^3 розчину етилового ефіру оцтової кислоти з молярною концентрацією 1/20 кмоль/м^3 з 1м^3 розчину *NaOH* концентрацією

1) 1/20 кмоль/м^3; 2) 1/10 кмоль/м^3; 3) 1/25 кмоль/м^3.

Розв'язок. У першому випадку концентрації ефіру і лугу рівні, тому для розв'язку слід використовувати рівняння (позначаючи початкову концентрацію $c^o_{A_1} = a$)

$$k_2 = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right) = \frac{1}{t}\frac{x}{a(a-x)}, \text{ звідки:}$$

$$t = \frac{1}{k_2 a} \cdot \frac{x}{(a-x)}.$$

Оскільки об'єм суміші рівний 2 м^3, то $a = \frac{1}{40}$ кмоль/м^3, а $x = \frac{1}{80}$ кмоль/м^3.

Підставивши ці величини в тільки що отриманий вираз для t і замінивши k_2 його значенням, знаходимо

$$t_1 = \frac{1}{39.7 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{\frac{1}{80}}{\frac{1}{40}\left(\frac{1}{40} - \frac{1}{80}\right)} = 1008(c).$$

Для вирішення другого і третього питань позначимо через $a^o_A = a$ початкову концентрацію ефіру, а через $a^o_B = b$ початкову концентрацію лугу. Оскільки в цих випадках реагуючі речовини взяті не в еквівалентних кількостях, слід скористатися співвідношенням (2.11):

$$t = \frac{1}{k_2} \cdot \frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}.$$

У другому випадку маємо: $a = 1/40$ кмоль/м^3, $b = 1/20$ кмоль/м^3, $x = 1/80$ кмоль/м^3. Підставивши ці дані в вираз, отриманий для t, знаходимо:

$$t_2 = \frac{1}{39.7 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{1}{\frac{1}{40} - \frac{1}{20}} \ln \frac{\left(\frac{1}{40} - \frac{1}{80}\right)\frac{1}{20}}{\left(\frac{1}{20} - \frac{1}{80}\right)\frac{1}{40}} = 408.5(\text{с}).$$

Оскільки в останньому $c_B^o = \frac{1}{50}$ кмоль/м^3, а решта даних ті ж, що і в другому випадку, то:

$$t_3 = \frac{1}{39.7 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{1}{\frac{1}{40} - \frac{1}{50}} \ln \frac{\left(\frac{1}{40} - \frac{1}{80}\right)\frac{1}{50}}{\left(\frac{1}{50} - \frac{1}{80}\right)\frac{1}{40}} = 1449\,(\text{с}).$$

Відповідь: t_1 = 1008 с, t_2 = 408.5 с, t_3 = 1449 с.

Завдання для самостійного розв'язку

Визначити порядок реакції:

1. При протіканні реакції між еквівалентними кількостями оксиду вуглецю і хлору з утворенням фосгену згідно рівняння $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$ при температурі 300 К у присутності каталізатора спостерігалася наступна зміна загального тиску (V = const):

t, хв	0	5	10	15	20
P, 10^5 Па	0.965	0.900	0.829	0.779	0.735

2. При термічній дисоціації оксиду етилену на метан і чадний газ $(CH_2)O = CH_4 + CO$ при температурі 687.7°С загальний тиск реакційної суміші змінювався з часом таким чином (V = const):

t, хв	0	5	7	9	12	18
P, 10^5 Па	0.155	0.163	0.168	0.172	0.178	0.188

3. При 583.2 К гідрид миш'яку AsH_3 розкладається з утворенням твердого миш'яку і газоподібного водню. Загальний тиск змінюється таким чином (V = const):

t, год	0	5.5	6.5	8
P, 10^5 Па	0.978	1.074	1.091	1.114

4. При взаємодії брому з етиловим спиртом, що знаходиться в надлишку, утворюється оцтовий етиловий ефір згідно рівняння $2C_2H_5OH + 2Br_2 \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + 4HBr$ концентрація брому змінюється з часом:

t, год	0	4	6	10	15
c, 10^{-3} кмоль/м^3	4.24	3.14	2.49	2.24	1.78

5. Концентрація оксиду азоту N_2O_5 у реакції його розкладання $N_2O_5 \rightleftarrows N_2O_4 + 0.5O_2$ при температурі 298 К змінюється з часом

t, год	0	184	319	526	867	1198	1877
c, 10^{-3} кмоль/м^3	2.33	2.08	1.91	1.67	1.36	1.11	0.72

6. Концентрація перекису водню H_2O_2, який у присутності колоїдної пластини розкладається з виділенням кисню, змінюється з часом:

t, с	0	5.00	8.40	12.84	19.50	31.08	39.30
c, 10^{-3} моль/м^3	0.350	0.227	0.160	0.110	0.061	0.025	0.0114

7. Розчин оксиду азоту N_2O_5 в тертахлорметані CCl_4 розкладається з виділенням кисню, об'єм якого змінюється з часом:

t, год	20	40	60	80	100	∞
V, 10^{-6} м^3	11.4	19.9	23.9	27.2	29.5	34.75

8. У реакції омилення метилацетату (CH_3COOCH_3)

$$CH_3COOCH_3 + NaOH = CH_3COONa + CH_3OH$$

при 298 К концентрація гідроксиду натрію (початкова концентрація $10\cdot10^{-6}$ моль/м^3) змінюється з часом:

t, хв	3	5	7	10	15	25
c, 10^{-6} моль/м^3	7.40	6.34	5.50	4.64	3.63	2.54

§ 2.7. Кінетика обернених реакцій

Обернені реакції відносяться до складних. Під складними реакціями розуміють такі, при яких в системі протікає не одна єдина, а декілька (мінімум дві) реакцій за участю тих же реагуючих речовин:

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B, \quad A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B + C\,.$$

При кінетичному вивченні складних реакцій застосовують принцип незалежності: якщо в системі протікає декілька реакцій, то кожна з них підкоряється основному закону і протікає незалежно від інших реакцій. Повна зміна системи представляє суму цих незалежних змін.

Нехай обернена реакція

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$$

має перший порядок в обох напрямах. Позначимо через a і b початкові концентрації вихідної речовини і продукту, а через x – зменшення концентрації початкової речовини на момент часу t.

Згідно принципу незалежності, спостережувана сумарна швидкість реакції представиться сумою незалежних швидкостей прямої і зворотної реакцій. А саме:

$$\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \qquad \text{або} \quad \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b+x)\,. \qquad (2.7.1)$$

Результуюча швидкість оберненої реакції безперервно зменшується і стає рівною нулю лише через нескінченно великий проміжок часу після початку реакції. З цього виходить, що і настання дійсної рівноваги можливе лише через нескінченно великий проміжок часу ($t\to\infty$). При цьому загальна швидкість реакції стає рівною нулю:

$$\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_{A\infty} - k_2 c_{B\infty} \;\text{ або }\; \frac{dx}{dt} = k_1(a-x_\infty) - k_2(b+x_\infty) = 0\,. \qquad (2.7.2)$$

Тут x_∞ – зміна концентрації, що відповідає рівновазі. В сказаному вище міститься визначення поняття хімічної рівноваги як рухомої і динамічної рівнова-

ги, що визначається рівністю швидкостей прямої і зворотної реакції. Перетворюючи умову рівноваги (2.7.2), отримуємо

$$\frac{c_{b\infty}}{c_{a\infty}} = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} = \frac{k_1}{k_2} = K_C . \qquad (2.7.3)$$

Очевидно, ліва частина цієї рівності, що є відношенням рівноважних концентрацій, є константа рівноваги, вираженою через концентрації. Таким чином, константа рівноваги дорівнює відношенню констант швидкостей прямої і зворотної реакцій. При вивченні кінетики обернених реакцій корисно використовувати рівноважні співвідношення, що і буде зроблено при інтегруванні рівняння (2.7.1). Перетворимо його:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 a - k_1 x - k_2 b - k_2 x = (k_1 + k_2)\left(\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - x\right). \qquad (2.7.4)$$

Прирівнюючи $\frac{dx}{dt}$ до нуля, тобто використовуючи рівноважний стан (2.7.2), легко бачити, що

$$\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} = x_\infty .$$

Таким чином, диференціальне рівняння швидкості (2.7.4) набуває вигляд

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(x_\infty - x) .$$

Розділяючи змінні і інтегруючи в межах від 0 до *t* і від 0 до *x*, отримаємо формулу

$$\ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} = (k_1 + k_2)t . \qquad (2.7.5)$$

дуже схожу на формулу для першого порядку, з тими відмінностями, що замість початкової концентрації ***a*** тут стоїть x_∞, а в правій частині – сума констант першого порядку прямої і зворотної реакції замість однієї константи. Реакцій такого типу достатні багато, особливо в розчинах.

Розглянемо більш складніший випадок, коли в прямому напрямі реакція має перший порядок, в зворотному – другий:

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B + C$$

$$a - x \qquad x \quad x$$

Виходячи з однієї початкової речовини *A*, для моменту *t* маємо для концентрації інших речовин такі, як підписані під відповідними індексами речовин. Швидкість реакції у цей момент

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2 x^2 . \qquad (2.7.6)$$

Прирівнюючи нулю рівняння (2.7.6) отримаємо співвідношення рівноважних концентрацій і констант рівноваги

$$\frac{x_\infty^2}{a-x}=\frac{k_1}{k_2}=K_C,$$

Всі газові реакції обернені. При низьких температурах багато газових реакцій йдуть тільки в один бік і до кінця і, отже, практично не обернено. Проте при достатньо високих температурах зворотна реакція стає помітною, а дана газова реакція стає оберненою. Таким чином, про безповоротність газових реакцій можна говорити лише умовно, як про реакції, в яких в даних умовах зворотні реакції практично непомітні.

Всі основні реакції горіння, як гомогенні, так і гетерогенні відносяться до категорії оборотних реакцій.

§ 2.8. Кінетика паралельних реакцій

Під **паралельними** розуміють такі реакції, які складаються з декількох реакцій, що одночасно йдуть, з даною речовиною, але з різними константами швидкостей. Схему паралельної реакції першого порядку можна представити так:

$$\begin{aligned} &A \xrightarrow{k_1} B \\ &A \xrightarrow{k_2} C. \end{aligned} \qquad (2.8.1)$$

Виведемо кінетичне рівняння для мономолекулярної паралельної реакції першого порядку (2.8.1). Нехай в початковий момент часу t_0 речовина А мало концентрацію $\boldsymbol{a}$. В момент часу t концентрація речовини A зменшилася на величину $\boldsymbol{x}$, причому за рахунок першої реакції концентрація знизилася на $\mathbf{x_1}$, за рахунок другої – на $\boldsymbol{x_2}$, тобто $\boldsymbol{x = x_1 + x_2}$. В момент часу t концентрація речовини, що діє A стала рівною $\boldsymbol{a - x}$. Допустимо, що обидві реакції (2.8.1) протікають по першому порядку.

За законом діючих мас швидкість першої реакції

$$\frac{dx_1}{dt}=k_1(a-x),$$

а швидкість другої реакції

$$\frac{dx_2}{dt}=k_2(a-x).$$

Повна швидкість реакції дорівнюватиме сумі швидкостей двох паралельних реакцій

$$\frac{dx}{dt}=\frac{dx_1}{dt}+\frac{dx_2}{dt}=k_1(a-x)+k_2(a-x) \text{ або } \frac{dx}{dt}=(k_1+k_2)(a-x).$$

При інтегруванні цього рівняння виходить звичайна формула першого порядку

$$k_1+k_2=\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}, \qquad (2.8.2)$$

яка відрізняється тим, що замість однієї константи в неї входить сума двох констант першого порядку.

Експериментально набутих значень $\boldsymbol{x}$ дозволяють визначати тільки суму, але не окремо значення констант k_1 і k_2. Проте, використовуючи експериментальні значення накопичення продуктів реакції, можна визначити відношення k_1/k_2. Дійсно, якщо позначити концентрації продуктів c_B і c_C, то швидкості їх появи матимуть вигляд:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1(a-x) \quad \text{і} \quad \frac{dc_C}{dt} = k_2(a-x).$$

Підставимо з (2.8.2) значення $a - x = a\exp\left(-(k_1 + k_2)t\right)$ і інтегруючи, отримаємо часові залежності концентрацій продуктів реакції:

$$c_B = -a\frac{k_1}{k_1 + k_2}\left[1 - \exp\left(-(k_1 + k_2)t\right)\right],$$

$$c_C = -a\frac{k_2}{k_1 + k_2}\left[1 - \exp\left(-(k_1 + k_2)t\right)\right].$$

Поділивши один на одного останні вирази, отримаємо

$$\frac{c_B}{c_C} = \frac{k_1}{k_2},$$

яке показує, що протягом всього часу протікання реакції відношення концентрацій залишається сталим.

Таким чином, знаючи в ході реакції відносні значення концентрацій продуктів реакцій, а також суму констант реакцій $k_1 + k_2$, можна визначити окремі значення констант паралельних реакцій.

У разі, коли паралельних реакцій першого порядку три і більше, загальний результат вийде схожим. Сумарна константа реакції дорівнюватиме сумі констант окремих реакцій, а концентрації продуктів реакцій за умови їх відсутності в початковій системі співвідноситимуться як константи окремих реакцій.

Якщо реакції сильно розрізняються за швидкістю, то реакцію, що володіє великою швидкістю, називають головною (основною), а решта реакцій побічними (другорядними).

§ 2.9. Кінетика послідовних реакцій

Послідовними називаються реакції, що протікають через проміжні елементарні стадії. Проміжні продукти можуть складатися зі звичайних молекул, в подальшому вступаючих в реакцію. Часто проміжними продуктами є вільні атоми або радикали, що володіють підвищеною хімічною активністю. Ці реакції в загальному вигляді виражаються так:

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C} \qquad (2.9.1)$$

або $$\mathrm{A} + \mathrm{B} \to \mathrm{C} + \mathrm{D} \to \mathrm{M} + \mathrm{N}.$$

Послідовні реакції мають велике значення в процесах горіння і газифікації. Прикладом такої реакції служить початкова стадія горіння метану і інших вуглеводнів.

Окремі стадії послідовної реакції протікають з різними швидкостями. Часто швидкість сумарного процесу визначатиметься тією стадією, в якій хімічне перетворення протікає з найменшою швидкістю.

Математичне вирішення рівнянь, отриманих для послідовних реакцій з використанням основного закону кінетики, доцільно лише в найпростіших випадках. У складнішим випадках розв'язок веде до громіздких формул, що ускладнює їх використання.

Розглянемо послідовні реакції першого порядку (2.9.1).

У початковий момент часу концентрації речовин такі:

$$c_A(t=0)=a,\ c_B(t=0)=0,\ c_C(t=0)=0.$$

Очевидно, що поточні концентрації зв'язані між собою

$$c_A(t)+c_B(t)+c_C(t)=a.$$

Запишемо кінетичні рівняння першої і другої реакцій (2.9.1):

$$\frac{dc_A}{dt}=k_1c_A,\qquad \frac{dc_B}{dt}=k_1c_A-k_2c_B.$$

Вирішуючи перше рівняння, отримаємо

$$c_A=a\exp(-k_1t), \tag{2.9.2}$$

тоді

$$\frac{dc_B}{dt}=a\exp(-k_1t)-k_2c_B.$$

Вирішуючи отримане кінетичне рівняння як лінійне неоднорідне, отримаємо

$$c_B=a\frac{k_1}{k_2-k_1}\left(\exp(-k_1t)-\exp(-k_2t)\right). \tag{2.9.3}$$

Функція (2.9.3) має максимум, в чому легко переконається підставляючи значення $t = 0$ і $t = \infty$. У обох випадках $c_B = 0$, на відміну від проміжних значень, де значення c_B відрізняється від нуля. Час досягнення максимуму нескладно визначити, як:

$$t_{\max}=\frac{\ln k_2/k_1}{k_2-k_1}. \tag{2.9.4}$$

При цьому максимальна концентрація проміжного продукту виявляється незалежною від окремих значень констант, а є функцією їх відношення:

$$c_{B\max}=\frac{a}{k_2/k_1-1}\left(\exp\left(-\frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2/k_1-1}\right)-\exp\left(-\frac{k_2/k_1\cdot\ln(k_2/k_1)}{k_2/k_1-1}\right)\right). \tag{2.9.5}$$

Для випадку $k_1 \gg k_2$ проміжний продукт відносно стійкий, де його максимальна концентрація

$$c_{B\max}=\frac{a}{-1}\left(k_2/k_1-k_2/k_1^{\,-k_2/k_1}\right)\approx a.$$

Тобто початкова речовина накопичується у вигляді проміжного продукту.

У випадку $k_1 \ll k_2$ проміжний продукт вкрай нестійкий. Тоді максимальна його концентрація визначається як

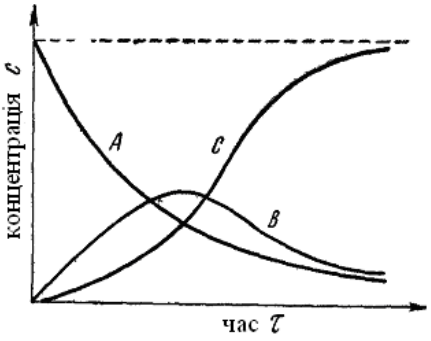


Рис. 2.2. **Зміна в часі концентрацій речовин в послідовній реакції**

$$c_{B\max} = \frac{a}{k_2/k_1}\left(k_2/k_1^{\,-k_1/k_2} - k_2/k_1^{\,-1}\right) \approx a\frac{k_1}{k_2}. \qquad (2.9.6)$$

Таким чином, концентрація проміжного компоненту дуже мала. Такі випадки характерні при проміжному утворенні атомів і вільних радикалів.

Концентрацію продукту *c* можна визначити з розв'язку рівняння

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B$$

або, використовуючи $c_A(t) + c_B(t) + c_C(t) = a$. Таким чином,

$$c_C = a\left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1}\exp(-k_1 t) + \frac{k_1}{k_2 - k_1}\exp(-k_2 t)\right]. \qquad (2.9.7)$$

Дана залежність має точку перегину, причому час, що відповідає цій точці співпадає з часом досягнення максимальної концентрації проміжного компоненту.

На рис. 2.2 показаний графік зміни концентрації речовин в часі для простої послідовної реакції (2.9.7). Як видно з графіка, в початковий момент, коли концентрація речовини *A* висока, перша реакція йде з великою швидкістю і при цьому швидко збільшується концентрація проміжної речовини В. При подальшому зменшенні концентрації речовини *A* швидкість першої реакції падає, а с підвищенням концентрації речовини *B* посилюється друга реакція. Наявність двох таких процесів приводить до того, що в деякий момент витрата проміжної речовини по другій реакції не компенсується його утворенням по першій реакції, і при цьому концентрація речовини *B* починає падати. Таким чином, крива концентрації речовини В має максимум.

Швидкість наростання концентрації кінцевої речовини *C* (кут нахилу кривої концентрацій речовини *C*) пов'язана з діючою концентрацією речовини *B*. Ця швидкість мала на початку і в кінці процесу і має максимальне значення при максимальній концентрації речовини *B*.

До реакцій простого типу (мономолекулярним і бімолекулярним) відноситься лише дуже незначна кількість реакцій з області горіння і газифікації. Бі-

льшість реакцій горіння і газифікації складні та протікають згідно різних механізмів, що представляють комбінацію різних паралельних і послідовних реакцій. Внаслідок такої складності процесу кінетичне рівняння реакції ніколи не відповідає сумарному хімічному рівнянню процесу і не дає цілочислового порядку реакції. Порядок складної реакції може бути дробом і, як правило, не співпадає з молекулярністю, яка визначається по сумарному хімічному рівнянню.

§ 2.10. Кінетика фотохімічних реакцій

До цих пір розглядалися реакції, при яких реагуючі молекули отримували енергію активації за рахунок перерозподілу енергії при зіткненні молекул. При цьому активні молекули знаходилися в термічній рівновазі з рештою молекул. Такі реакції часто називають **термічними**.

Існує інший клас реакцій, при яких енергія активації доставляється до реагуючих молекул нетермічними шляхами, наприклад, при поглинанні молекулою фотона (**фотохімічними**), або при її зіткненні зі швидкою елементарною частинкою – електроном, протоном (реакції в плазмі, **радіаційно-хімічні реакції**). Це реакції з нетермічною енергією активації. Їх розділяють по характеру активації або по роду і походженню активаційних частинок.

Всі такі реакції з нетермічною активацією мають ряд особливостей:

1. Механізм реакцій ділиться, як правило, на два типи процесів. Первинні процеси – виникнення активних частинок (збуджені молекули, атоми, радикали) при дії на молекули активуючого агента. Вторинні процеси – взаємодія активних частинок з іншими молекулами або одна з однією. Вторинні процеси мають звичайний термічний характер.
2. При нетермічній активації зазвичай утворюється велика концентрація активних частинок, ніж при термічному утворенні при даній температурі. Тому концентрація цих частинок не знаходяться в термодинамічній рівновазі з рештою молекул. В результаті цього і концентрації продуктів реакції, як правило, більше рівноважних термодинамічних концентрацій.
3. При нетермічних реакціях реагуюча система знаходиться як би в потоці вільної енергії (енергії опромінюючого світла, електричного поля або енергії швидких частинок), тому термодинаміка обернених процесів тут непридатна.
3. Швидкість реакцій з нетермічною активацією зазвичай дуже мало залежить від температури, тобто ці реакції мають малі енергії активації. Швидкість первинних процесів взагалі не залежить від температури. Вторинні процеси – це реакції за участю вільних атомів або радикалів, які також зазвичай протікають з малими енергіями активації. Тому швидкість сумарного процесу слабо залежить від температури.

Фотохімічні реакції протікають під дією світла за рахунок енергії опромінювання. Щоб світло могло активувати реагуючі молекули, воно повинне поглинатися системою. Інакше опромінювання просто пройде через середовище, не надаючи ніякої дії. Щоб відбулася хімічна реакція, довжина хвилі випромі-

нювання повинна відповідати області або смузі поглинання реагуючих молекул. У багатьох випадках випромінювання може поглинатися не реагуючими молекулами, а атомами або молекулами домішок. Поглинання світла необхідне для реакції, але недостатньо. Потрібно ще, щоб енергія квантів перевищувала певну величину. Інакше відбудеться розсіяння енергії по різних зв'язках, що, врешті решт, приведе лише до нагрівання системи.

Під інтенсивністю світла даної довжини хвилі розумітимемо кількість енергії випромінювання, падаючої на одиницю поверхні в одиницю часу:

$$I_\nu = c_{св} n_\nu h\nu .$$

Тут $c_{св}$ – швидкість світла; n_ν – кількість квантів світла частоти ν в одиниці об'єму; $h\nu$ – енергія кванта.

Розглянемо шар газу з поперечним перетином 1 м^2, завтовшки dx концентрацією n частинок в м^3. Ймовірність зустрічі кванта світла з молекулами газу пропорційна загальному перетину молекул в цьому шарі газу. Якщо перетин однієї молекули πr^2, то загальний перетин рівний $n\pi r^2$. Позначимо ймовірність поглинання кванта з молекулою через β. Тоді зменшення інтенсивності проходженні його через шар газу завтовшки dx рівна

$$-dI_\nu = \beta c_{св} n_\nu h\nu n\pi r^2 dx .$$

Позначивши постійну для даного газу величину $\beta\pi r^2$ через α, отримаємо

$$-dI_\nu = \alpha I_\nu n dx .$$

Інтегруючи цей вираз за початкових умов $I_\nu = I_0$ при x=0 маємо **закон Ламберта-Бера**

$$I_\nu = I_0 \exp(-\alpha n x). \qquad (2.10.1)$$

Таким чином, інтенсивність світла зменшується експоненціально як з товщиною шару x (**закон Ламберта**), так і з концентрацією частинок n (**закон Бера**). Коефіцієнт пропорційності залежить від одиниць вимірювання n і x.

Інтенсивність поглиненого світла I_n відповідно до закону Ламберта-бера рівна

$$I_n = I_0 \left(1 - \exp(-\alpha n x)\right). \qquad (2.10.2)$$

При поглинанні квантів світла відбувається електронне збудження молекул. У двоатомних молекулах, це збудження приводить, як правило, до їх дисоціації на атоми. У багатоатомних молекулах поглинання кванта іноді приводить до електронно-коливального збудження без дисоціації. Так або інакше, в обох випадках з'являються активні частинки, здатні реагувати.

Таким чином, поглинання кожного кванта приводить до одного первинного фотопроцесу. У цьому є зміст одного з основних законів фотохімії – **закону еквівалентності Ейнштейна: кожному поглиненому кванту відповідає один первинний акт реакції.** Тут під первинним актом розуміють не тільки дисоціацію молекул, але і їх збудження.

Ефективність фотохімічних реакцій прийнято характеризувати так званим квантовим виходом. **Квантовий вихід –** це число прореагувавших молекул, яке приходиться на один поглинений квант

$$\gamma = \frac{N_1}{E/h\nu},$$

N_1 – число прореагувавших молекул; E – поглинена енергія випромінювання; $h\nu$ – енергія одного кванта; $E/h\nu$ – число поглинених квантів. Очевидно, що поняття квантового виходу справедливе, строго кажучи, тільки для монохроматичного випромінювання.

Можна вважати, в силу **закону еквівалентності** квантовий вихід фотохімічних реакцій повинен дорівнювати одиниці. Проте дослідні дані говорять про те, що він коливається в широких межах від 10^{-3} до 10^6. Це пов'язано з роллю вторинних процесів у фотохімічних реакціях.

По величині квантового виходу фотохімічні реакції можна розділити умовно на три групи: 1) менше одиниці, 2) дорівнює одиниці або дещо більше, 3) набагато більше одиниці.

Квантовий вихід менше одиниці пояснюється двома основними причинами: втратами енергії на випромінювання або її розсіянням по багатьом зв'язкам у складних молекул і наявністю зворотних фотохімічних реакцій. Природно, що обидві ці причини знижують квантовий вихід. Наприклад, для фотохімічної реакції $2NH_3 \xrightleftharpoons{h\nu} N_2 + 3H_2$ квантовий вихід рівний 0.25 (вихід азоту і водню знижується зворотною реакцією утворення аміаку).

Квантовий вихід, близький до одиниці, говорить про відносну простоту або відсутність вторинних фотохімічних процесів. Так, $\gamma = 1$ для реакції $H_2S \xrightarrow{h\nu} H_2 + S$; первинний фотохімічний процес безпосередньо приводить до продуктів реакції, а вторинні процеси відсутні.

Для реакції розкладання озону $2O_3 \xrightarrow{h\nu} 3O_2$ під дією червоного світла квантовий вихід $\gamma = 2$. Тут запропонований наступний механізм:

$$O_3 + h\nu(\textit{червоний}) \rightarrow O_2 + O;$$
$$O + O_3 \rightarrow 2O_2.$$

З механізму відразу видно, що при поглинанні одного кванта світла розкладаються дві молекули озону. Цікаво відзначити, що при фотолізі озону ультрафіолетовим світлом ($2200 < \lambda < 3000$ А) квантовий вихід значно вище і рівний п'яти-шести.

Нарешті, квантовий вихід, набагато більший одиниці, свідчить про наявність вторинних ланцюгових процесів. Класичним прикладом подібних реакцій є взаємодія при освітленні молекулярного хлору і водню:

$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl.$$

Квантовий вихід цієї реакції досягає величини 10^6. Він пояснюється ланцюговим механізмом. Атом хлору, що вийшов безпосередньо в фотохімічному процесі, може потім регенеруватися за рахунок вторинних процесів, що приводить до великого квантового виходу.

Поняття про сенсибілізовані реакції. У багатьох випадках реакція може протікати при поглинанні сторонніми, речовинами, які додаються в реагуючу систему, але хімічно не беруть участь в реакції. Ці реакції називають сенсибілі-

зованими**,** а додані речовини, що викликають або прискорюють фотохімічну реакцію, – сенсибілізаторами.

Розглянемо механізм дії сенсибілізаторів на класичному прикладі сенсибілізованою ртуттю фотодисоціації водню. Якщо опромінювати молекулярний водень монохроматичним світлом з довжиною хвилі, яка відповідає одній із спектральних резонансних ліній ртуті, то дисоціації водню не відбувається. Але досить додати до водню незначну кількість парів ртуті, як починається дисоціація. Це пояснюється наступними процесами:

$$H_g + h\nu \rightarrow H_g^*;$$

$$H_g^* + H_2 \rightarrow H_g + 2H\,.$$

Перший процес – це електронне збудження атома ртуті при резонансному поглинанні. Другий процес – передача енергії електронного збудження в енергію коливального збудження, що і приводить до дисоціації водню. В даному випадку енергія електронного збудження ртуті достатня для дисоціації молекули водню.

Один із поширеніших прикладів сенсибілізації – це зміна чутливості фотографічних емульсій при додаванні до них певних барвників. Ці барвники можуть не тільки підвищувати чутливість емульсії до тієї або іншої довжини хвилі, але і взагалі змінити спектральну область чутливості.

Прикладом найбільш складного і тонкого механізму фотосенсибілізації є фотосинтез, в результаті якого з простих молекул CO_2 і H_2O виходять складні органічні сполуки. Роль сенсибілізатора в цих процесах грає хлорофіл, але не в простому молекулярному вигляді, а у вигляді складних надмолекулярних, біологічних структур – хлоропластів.

§ 2.11. Кінетика ланцюгових хімічних реакцій

Більшість хімічних реакцій складні, тобто вони протікають не так, як пишуться їх стехіометричні рівняння, а через механізми, що складаються з декількох елементарних реакцій. Велику роль в деяких з цих механізмів грають такі частинки, що утворюються при сторонній дії на систему або в ході самої реакції активні частинки – атоми чи радикали. Радикали, володіючи ненасиченою валентністю, легко вступають у взаємодію з реагуючими молекулами, яка вимагає зазвичай малої енергії активації і може відбуватися при порівняно низьких температурах.

При реакціях за участю радикалів виконується одна закономірність – принцип збереження вільної (ненасиченої) валентності. Якщо радикал реагує із звичайною молекулою, то в числі інших продуктів або як єдиний продукт реакції вийде новий радикал. Таким чином, в результаті реакцій виходить послідовність перетворення радикалів. Радикали можуть зникнути тільки в результаті трьох основних процесів: 1) при адсорбції радикала на стінці; 2) при взаємодії з металами змінної валентності; 3) при рекомбінації двох радикалів в об’ємі.

У простому випадку механізм такої реакції можна уявити собі таким чином. Нехай йде брутто-реакція

$$A + B \rightarrow C\,.$$

Під зовнішньою дією молекула А перетворюється на радикал (зазвичай в два радикали), який потім реагує з молекулою *B*, даючи радикал і продукт реакції. Новий радикал реагує з молекулою *A*, даючи первинний радикал і продукт реакції і так далі

Процеси, в яких початкові речовини перетворюються на продукти реакції за рахунок регулярного чергування реакцій за участю радикалів, називаються **ланцюговими процесами** або **ланцюговими реакціями.**

Перша особливість ланцюгових реакцій – **регенерація радикалів**, що беруть участь в цих реакціях. Друга особливість – велика чутливість швидкості реакцій до домішок і наявності твердої поверхні.

Класичний приклад ланцюгової реакції – взаємодія хлору з воднем під дією світла $H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl$.

Ланцюговий механізм зображується наступними основними реакціями:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2\dot{Cl}; \qquad (2.11.1)$$

$$\dot{Cl} + H_2 \rightarrow HCl + \dot{H}\,; \qquad (2.11.2)$$

$$\dot{H} + Cl_2 \rightarrow HCl + \dot{Cl}\,; \qquad (2.11.3)$$

Загальна реакція проходить за рахунок чергування двох реакцій за участю атомів водню і хлору, які постійно регенеруються в ході реакції.

Загалом ланцюговому процесі розрізняють наступні основні стадії:

1. **Зародження ланцюгів –** реакції, в результаті яких з валентнонасичених молекул утворюються радикали (наприклад (2.11.1)).

Зародження ланцюга відбувається не тільки в результаті опромінювання електромагнітним випромінюванням, але й в радіаційно-хімічних реакціях, при фотосенсибілізованих процесах.

Термічне утворення радикалів (дисоціація) відбувається в результаті зіткнення вихідної молекули з іншою молекулою (*M*) при порівняно високих температурах, наприклад:

$$Cl_2 + M \rightarrow 2\dot{Cl} + M; \quad H_2 + M \rightarrow 2\dot{H} + M\,.$$

Ці реакції відбуваються тим легше, чим менше енергія дисоціації молекули.

Введення попередньо невеликої кількості активних атомів в середовище може привести до утворення *радикалів при хімічній взаємодії,* наприклад:

$$Cl_2 + \dot{Na} \rightarrow NaCl + \dot{Cl}\,.$$

Радикали можуть виникнути при взаємодії (адсорбції) молекул із стінкою (*S*), так званому гетерогенному зародження ланцюгів, наприклад:

$$Cl_2 + S \rightarrow 2\dot{Cl} + S\,.$$

Іноді зародженню ланцюгів сприяє додавання до системи легко дисоціюючих речовин з утворенням радикалів – **ініціаторів**. Наприклад, розпад гідропе-

рекису $ROOH \rightarrow R\dot{O} + \dot{O}H$. В цьому випадку говорять про ініціацію ланцюгової реакції.

2. **Продовження ланцюгів –** елементарні реакції, що йдуть за участю радикалів, в результаті яких вихідна речовина перетворюється на продукт реакції і з'являються додаткові радикали (наприклад, (2.11.2) і (2.11.3)). В цих реакціях бере участь радикал і виходить один радикал (прості ланцюгові реакції) або більше (розгалужені ланцюгові реакції).

Можна відзначити чотири типи реакцій продовження ланцюгів.

1) Реакції приєднання радикала до молекул з утворенням нового радикала, наприклад: $\dot{R} + O_2 \rightarrow R\dot{O}_2$.
2) Реакція радикала з молекулою вихідної речовини з утворенням продукту реакції і нового радикала, наприклад: $CH_4 + \dot{O}H \rightarrow CH_3 + H_2O$.
3) Реакції мономолекулярного перетворення одного радикала в інший, наприклад: $CH_3O\dot{O} \rightarrow \dot{C}H_2OOH$.
4) Мономолекулярний розпад радикала з утворенням нового радикала і молекули, наприклад: $\dot{C}_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + \dot{H}$.

Прикладом розгалужених реакцій можуть служити реакції при взаємодії кисню і водню з утворенням води. Разом з реакцією зародження ланцюга $H_2 + O_2 \rightarrow 2\dot{O}H$ і продовження ланцюга $\dot{O}H + H_2 \rightarrow H_2O + \dot{H}$ протікають реакції розгалуження ланцюга $\dot{H} + O_2 \rightarrow \dot{O}H + \dot{O}$ і $\dot{O} + H_2 \rightarrow \dot{O}H + \dot{H}$.

3. **Обрив ланцюгів –** реакції, що приводять до зникнення вільних радикалів. Сюди відносяться реакції знищення вільних валентностей, які протікають як в об'ємі, так і на стінках.

При достатньо великій концентрації радикалів може відбуватися їх рекомбінація. Для простих (малоатомних) радикалів рекомбінація можлива тільки в результаті потрійних зіткнень $\dot{R} + \dot{R} + M \rightarrow 2R + M$. Якщо радикали достатньо складні, то їх рекомбінація відбудеться і при подвійних зіткненнях з розподілом надмірної енергії по багатьом мірам свободи. Так, як швидкість цих реакцій пропорційна квадрату концентрації радикалів, такий обрив ланцюгів називають квадратичним.

Ланцюг може обірватися і в результаті взаємодії радикала з молекулами домішки (інгібітором) з утворенням малоактивних радикалів, наприклад $\dot{H} + O_2 + M \rightarrow \dot{H}O_2 + M$. Такий обрив називають лінійним, оскільки швидкість цієї реакції пропорційна першому ступеню концентрації радикалів.

Лінійний обрив відбувається також на стінках реакційної судини. Для того, щоб радикал рекомбінував або просто адсорбувався на стінці, він повинен спочатку продифундувати до стінки з об'єму. Таким чином, протікає гетерогенна реакція. Залежно від співвідношення швидкостей дифузії і хімічної реакції на стінці реакція проходить або в дифузійній, або в кінетичній областях (по най-

більш повільній стадії). Якщо обрив відбувається в кінетичній області, то його швидкість не залежить від тиску. Якщо ж швидкість обриву визначається швидкістю дифузії, то вона обернено пропорційна тиску.

При описі кінетики ланцюгових реакцій часто використовують поняття довжини і ланки ланцюга.

Довжиною ланцюга називається середнє число ланок (або циклів), яке доводиться на одного первинного радикала, отриманого при зародженні ланцюга.

Ланка ланцюга – це сукупність реакцій, яка починається з даного радикала і приводить до його регенерації.

Нерозгалужена ланцюгова реакція. Для радикала, що бере участь в простій ланцюговій реакції, є дві можливості: вступити або в реакцію продовження ланцюга, або обриву. Середня довжина ланцюга визначається як

$$\nu = \frac{\alpha}{\beta}, \qquad \alpha + \beta = 1, \tag{2.11.4}$$

де позначені за ймовірність продовження ланцюга через α *;* а ймовірність обриву – через β.

В найпростішому випадку в кожній ланці ланцюга витрачатиметься одна молекула початкової речовини, Тоді, якщо швидкість народження ланцюгів рівна ω_0, то швидкість реакції рівна

$$\omega = \nu\omega_0,$$

тобто в ν раз більше, ніж швидкість зародження ланцюгів.

Кожна ланка ланцюга є сукупністю послідовних реакцій. Швидкості цих реакцій, як правило, можуть значно розрізнятися. Звідси слідує декілька важливих, хоча і наближених висновків:

1) Кінцева швидкість визначається швидкістю найбільш повільної стадії.

2) Радикал, що вступає в найповільнішу реакцію, накопичується в значних кількостях. Навпаки, концентрація радикала, вступаючого в швидку реакцію, мала.

3) Обрив ланцюгів визначається загибеллю радикала, концентрація якого велика. Це витікає з того, що, по-перше, завдяки великій концентрації ймовірність загибелі радикала велика і, по-друге, із-за повільності реакції продовження ланцюга цього радикала з нею цілком може конкурувати реакція обриву. Навпаки, другий радикал переважно бере участь в реакції продовження ланцюга, оскільки її швидкість велика в порівнянні з швидкістю обриву.

Прийнявши, що найбільш повільна в ланцюзі *i*-я реакція

$$\dot{R}_i + A_i \xrightarrow{k_i} C + \dot{R}_j, \tag{2.11.5}$$

розглянемо випадок стаціонарної реакції, коли концентрація радикала $\dot{R}_i$ стала. Позначивши швидкість його появи, як швидкість зародження ланцюгів за ω_0, а швидкість обриву через ω_r. Тоді для стаціонарної реакції

$$\frac{dc_R}{dt} = \omega_0 - \omega_r = 0 \text{ і } \omega_0 = \omega_r.$$

Обрив ланцюгів може бути лінійним або квадратичним, тобто

$$\omega_r = k_r c_R \quad \text{àáî} \quad \omega_r = 2k_r c_R^2.$$

Отже, при лінійному обриві $c_R = \frac{\omega_0}{k_r}$, а при квадратичному обриві $c_R = \sqrt{\frac{\omega_0}{2k_r}}$. Швидкість реакції (2.11.5) згідно закону діючих мас рівна

$$\omega = k_i c_R c_{A_i}$$

або, після підстановки, відповідно, для лінійного і квадратичного обриву ланцюгів

$$\omega = k_i \frac{\omega_0}{k_r} c_{A_i}, \qquad \omega = k_i \sqrt{\frac{\omega_0}{2k_r}} c_{A_i}.$$

Таким чином, можна приблизно розрахувати швидкість простої нерозгалуженій ланцюговій реакції.

Розгалужена ланцюгова реакція. При розгалужених ланцюгових реакціях радикал може брати участь в трьох процесах: продовження, обриву і розгалуження ланцюга. Два останні процеси діють в протилежних напрямах: при обривах число радикалів зменшується, при розгалуженні – збільшується. Тому реакції розгалуження знижують ефективність реакцій обриву. Таким чином, якщо позначити ймовірність розгалуження δ, то ефективна ймовірність обриву рівна $\beta - \delta$, а довжина ланцюга по аналогії з формулою (2.11.4) запишеться у вигляді:

$$\nu = \frac{\alpha}{\beta - \delta}.$$

Таким чином, швидкість розгалуженої ланцюгової реакції

$$\omega = \nu\omega_0 = \frac{\omega_0 \alpha}{\beta - \delta}.$$

залежить від співвідношення швидкостей обриву і розгалуження ланцюгів. Швидкість реакції зростає по мірі зменшення різниці $\beta - \delta$ і стає нескінченно великою при $\beta = \delta$. Якщо мова йде про газову суміш, то в цьому випадку суміш запалає. Отже, рівність ймовірностей обриву і розгалуження ланцюгів є умовою межі займання газових сумішей.

Часто умови займання газових сумішей в замкнутій судині представляють у вигляді діаграми *p–T* (рис. 2.3). При низьких тиску *p* і температурі *T* реакція не йде. Збільшуючи тиск (або температуру), можна досягти нижньої межі займання (I), що пояснюється уповільненням швидкості руху радикала до стінок посудини, і, отже, зменшення ймовірності обриву ланцюгів. Чим більше радіус посудини, тим при нижчій температурі і при меншому тиску відбувається займання, оскільки тим важче обрив радикала на стінках.

Окрім нижнього для більшості вибухових процесів існує друга (її називають верхньою) межа займання (II), що пов'язана з загибеллю радикалів в об'ємі при підвищеному тиску.

В деяких випадках (рис. 3.2) спостерігається ще третя межа (III), яка має тепловий характер і обумовлена тепловим вибухом. Якщо ж він має ланцюго-

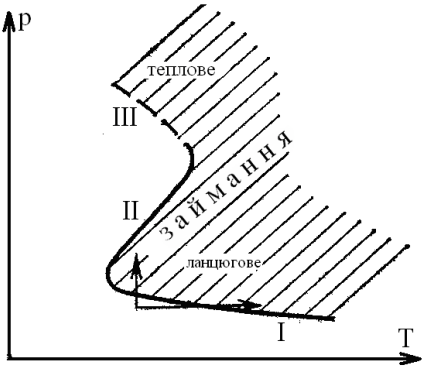


Рис. 2.3. Межі займання газових сумішей.

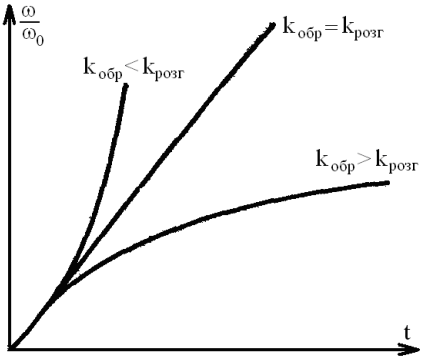


Рис. 2.4. Залежність швидкості розгалужених ланцюгових реакцій від часу

вий характер, то це говорить, що при підвищеному тиску з'являються нові ланцюгові процеси.

Розглянемо кінетику ланцюгових реакцій в початкові моменти часу, коли можна нехтувати зміною концентрації вихідних речовин, вважаючи їх сталими. Також вважатимемо постійними довжину ланцюгів, оскільки склад реагуючих речовин незмінний. Швидкість реакції в цьому випадку запишемо у вигляді:

$$\omega = kc, \qquad (2.11.6)$$

де k – кінетична константа, що включає також концентрацію вихідної речовини-ники; c – концентрація активних центрів (радикалів).

Для знаходження концентрації c розглянемо швидкість утворення радикалів. Вона складається з трьох процесів: швидкості зародження ланцюга (початковій швидкості утворення радикалів); швидкості обриву ланцюга (із знаком «мінус») і швидкості розгалуження. Швидкість реакції продовження ланцюгів тут не гратиме ролі, оскільки при цьому процесі число радикалів не змінюється. Таким чином,

$$\frac{dc}{dt} = \omega_0 + (k_{розг} - k_{обр})c, \qquad (2.11.7)$$

де $k_{обр}$ і $k_{розг}$ – тут кінетичні константи першого порядку обриву і розгалуження ланцюгів, аналогічні ймовірності обриву і розгалуження β і δ. В рівнянні (2.11.7) враховуються тільки лінійні обриви, а реакція вважається реакцією першого порядку. Це рівняння легко проінтегрувати за початкових умов: c=0 при t=0

$$c = \frac{\omega_0}{k_{розг} - k_{обр}}(e^{(k_{розг} - k_{обр})t} - 1). \qquad (2.11.8)$$

З рівняння (2.11.8) виходить, що реакція протікає різним чином в залежності від співвідношення швидкостей обриву і розгалуження ланцюгів.

Розглянемо три можливі випадки:

1) $k_{обр} > k_{розг}$, тобто швидкість обриву ланцюгів більше швидкості розгалуження. Концентрація радикалів спочатку зростає, а потім (при $t \to \infty$) досягає граничного сталого значення:

$$c_{ст} = \frac{\omega_0}{k_{обр} - k_{розг}}.$$

Реакція протікає зі сталою швидкістю. Звернемо увагу на те, що отриманий результат буде вірним лише в тому випадку, якщо склад реагуючої суміші залишається постійним з часом. У реальних системах це не так – суміш з часом «вигорає» і її склад змінюється.

2) $k_{обр} = k_{розг}$, тобто швидкість обриву дорівнює швидкості розгалуження. Рівняння (2.11.8) дає невизначеність. Тому проінтегруємо початкове рівняння (2.11.7), поклавши в ньому $k_{обр} = k_{розг}$. Маємо

$$c = \omega_0 t. \qquad (2.11.9)$$

Звідси витікає, що концентрація радикалів, а, отже, і швидкість загальної реакції безперервно зростають в часі, тобто реакція протікає нестаціонарно.

3) $k_{обр} < k_{розг}$, тобто швидкість розгалуження більше швидкості обриву. Показник експоненти більше нуля і концентрація c також безперервно зростає. І в цьому випадку реакція нестаціонарна. Для швидкості реакції (2.11.6) можна написати

$$\omega = \frac{k\omega_0}{k_{розг} - k_{обр}}(e^{(k_{розг} - k_{обр})t} - 1). \qquad (2.11.10)$$

На рис. 2.4 показана залежність безрозмірної величини ω/ω_0 від часу для всіх трьох розглянутих вище випадків. Умова $k_{обр} = k_{розг}$ відповідає переходу від стаціонарної області до нестаціонарної, іншими словами, це умова ланцюгового займання. Величина ω/ω_0 (відношення швидкості реакції до швидкості зародження ланцюгів) називається ефективною довжиною ланцюга. Вона відрізняється від довжини ланцюгів нерозгалужених (простих) реакцій тим, що окрім реакції продовження ланцюгів включає і реакції зміни числа радикалів. Стаціонарне протікання реакції можливе або при $k_{розг} = 0$ (нерозгалужені ланцюги), або при $k_{розг} > k_{обр}$.

Приклади розв'язування задач

Задача 2.4. Світло довжиною 436 нм проходив на протязі 900с через розчин брому і кислоти CCl_4. Середня величина потужності поглиненого світла $1.92 \cdot 10^3$ Дж/с. Чому дорівнює квантовий вихід γ? Запропонуєте механізм реакції, що пояснює квантовий вихід.

Розв'язок. В результаті реакції поглинання світлової енергії

$$E_i = \nu_i t; \quad E = 1.92 \cdot 10^{-3} \cdot 9 \cdot 10^2 = 1.73 \text{ (Дж)}.$$

Енергія одного моля кванта

$$E_\nu = N_A h\frac{c}{\lambda};\quad E_\nu = 6.02\cdot10^{23}\cdot6.626\cdot10^{-34}\cdot3\cdot10^{8}\Big/436\cdot10^{-9} = 2.74\cdot10^{5}\,\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Число поглиненого кванта світла одним молем

$$N_{погл} = \frac{E_n}{E_\nu} = \frac{1,73}{2.74\cdot10^{5}} = 6.29\cdot10^{-6}\,\text{моль}.$$

Квантовий вихід реакції рівний

$$\gamma = \frac{n(Br_2)}{n(h\nu)} = \frac{3.83\cdot10^{19}}{6.02\cdot10^{23}\cdot6.29\cdot10^{-26}} = 10.$$

Таке значення γ характерний для ланцюгової реакції, механізм якої може бути наступним:

$$Br_2 + h\nu = Br + Br \text{ (зародження ланцюга)}$$
$$Br + C_6H_5CH = CHCOOH \rightarrow C_6H_5CHBr - CHCOOH$$
$$C_6H_5CHBr - CHCOOH + Br_2 \rightarrow C_6H_5CHBr - CHBrCOOH + Br$$
$$Br + Br \rightarrow Br_2 \text{ (обрив ланцюга)}.$$

Відповідь: γ =10.

Завдання для самостійного розв'язку

1. У фотохімічній реакції $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ квантовий вихід рівний 15000. В результаті реакції з 0.240 моль Cl_2 утворилося $2.98\cdot10^{-2}$ моль HCl. Скільки фотонів поглинув хлор?

2. Фотохімічне окислення фосгену під дією ультрафіолетового випромінювання описується рівнянням:

$$2COCl_2 + O_2 \rightarrow 2CO_2 + Cl_2.$$

Поглинання $4.4\cdot10^{18}$ квантів світла (λ = 253.7 нм) викликало перетворення $1.31\cdot10^{-5}$ моль фосгену. Розрахуйте квантовий вихід реакції.

§ 2.12. Молекулярно-кінетичне обгрунтування законів Арреніуса та діючих мас

Згідно теорії зіткнень хімічне перетворення має місце при зіткненні реагуючих частинок, що мають достатню енергію для подолання потенціального бар'єру реакції і належним чином орієнтованих один відносно одного. Звідси витікає, що швидкість бімолекулярних реакцій пропорційна числу активних зіткнень реагуючих частинок в одиниці об'єму за одиницю часу. У простому варіанті теорії зіткнень реагуючі частинки A_1 і A_2 моделюються двома сферами радіусом r_1 і r_2. Зіткнення розглядається як результат зіткнення цих сфер. Звичайно, поняття зіткнення двох реальних частинок не є так визначеним, як для випадку удару двох кульок. Фактично можна говорити лише про зближення частинок на таку відстань, на якій між ними виникає досить сильне відштовхування.

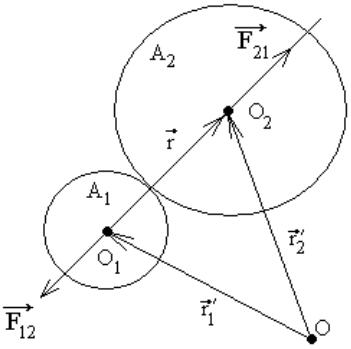


Рис. 2.5. Модель взаємодії молекул

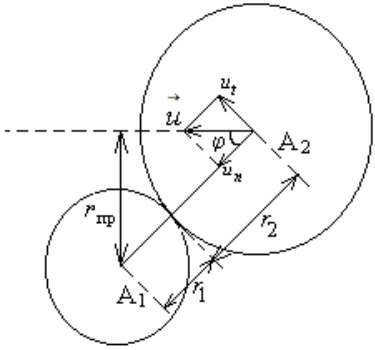


Рис. 2.6. Модель зіткнення сферичних часток A_1 і A_2: $\vec{u}$ – вектор швидкості відносного руху; u_n і u_t – його нормальна і тангенціальна складові, $r_{пр}$ – прицільний параметр

Тут і надалі будемо використовувати систему координат, пов'язану з частинкою A_1, тобто остання розглядатиметься як нерухома (рис. 2.5). Закони руху при взаємодії часток A_1 і A_2 відносно нерухомої точки О можна описати як:

$$\frac{d^2\vec{r}_1'}{dt^2}=\frac{1}{m_1}\vec{F}_{12} \quad \text{і} \quad \frac{d^2\vec{r}_2'}{dt^2}=\frac{1}{m_2}\vec{F}_{21}.$$

Опишемо взаємодію частинок відносно частинки A_1. Используя то, что $\vec{r}=\vec{r}_2'-\vec{r}_1'$ и $\vec{F}_{12}=-\vec{F}_{21}$ (третий закон Ньютона), нетрудно получить

$$\frac{d^2\vec{r}}{dt^2}=\frac{1}{m_*}\vec{F}_{21},$$

де $m_*=\dfrac{m_1m_2}{m_1+m_2}$ – приведена масса.

Отже, розглядаючи відносний рух часток, замість мас окремих частинок m_1 і m_2 розглядається приведена маса m_*.

Вектор $\vec{u}$ відносній швидкості руху частинки A_2, може бути розкладений в площині, що містить вектори $\vec{u}$ і $\overrightarrow{A_1A_2}$, на нормальну складову u_n у напрямі $\overrightarrow{A_1A_2}$ і тангенціальну складову u_t у перпендикулярному напрямі (рис. 2.6). При зближенні частинок складова u_n не може зберегти колишнього значення і кінетична енергія, що відповідає їй, $m_*u_n^2/2$ переходить в потенціальну енергію. Навпаки, складова u_t, що обумовлює ковзання частинок один відносно одного, може зберігати своє значення, і кінетична енергія, що відповідає їй, $m_*u_t^2/2$ не зазнаватиме істотних змін.

Накопичена співударяючими частинками потенціальна енергія може перейти назад в кінетичну енергію поступального руху в протилежному напрямі.

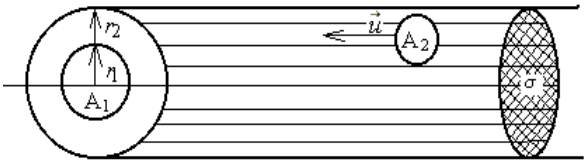


Рис. 2.7. Переріз σ пружного зіткнення молекул A_1 і A_2 ($\vec{u}$ – вектор відносної швидкості руху молекул)

Станеться відбиття частинки A_2 від частинки A_1 під кутом, рівним куту падіння, тобто пружне зіткнення частинок A_1 і A_2. Проте накопичена у момент зіткнення потенціальна енергія може бути використана і на подолання потенціального бар'єру хімічної реакції. В цьому випадку станеться непружне зіткнення частинок, що супроводжується хімічною взаємодією. Це можливо, якщо кінетична енергія, обумовлена нормальній складовій швидкості $m_* u_n^2/2$, буде більше, ніж потенціальна енергія ε на вершині енергетичного бар'єру, т. е. більше, ніж енергія активації реакції $m_* u_n^2/2 > \varepsilon$.

Ця умова є наближеною, оскільки крім кінетичної енергію поступального руху співударяючі частинок мають обертальну і коливальну енергії, які також можуть перейти в потенціальну енергію і тим самим полегшити подолання енергетичного бар'єру. Навпаки, частина кінетичної енергії $m_* u_n^2/2$ може у момент зіткнення перейти в енергію обертання або коливання і буде втрачена для здійснення хімічного процесу. Проте умовою $m_* u_n^2/2 > \varepsilon$ можна користуватися в якості першого наближення при отриманні рівняння для швидкості бімолекулярної реакції.

Переріз процесу. Бімолекулярні реакції є прикладом процесу, що вимагає зустрічі двох частинок. До цієї ж категорії процесів належать пружні зіткнення часток; непружні зіткнення, що супроводжуються обміном енергією між частинками; захоплення елементарних часток атомними ядрами. Для кількісного опису усіх таких процесів прийнято користуватися поняттям перерізу зіткнення.

Перш ніж ввести загальне визначення поняття перерізу, доцільно дати визначення перерізу пружного зіткнення у виді, прийнятому для простого варіанту теорії зіткнень, де воно має простий і наочний геометричний сенс. В цьому випадку, як вже говорилося, частинки моделюються жорсткими сферами радіусу r_1 і r_2. До моменту зіткнення частинки не взаємодіють і A_2 рухається відносно A_1 з деякою постійною швидкістю, що описується вектором $\vec{u}$. В даному випадку $\vec{u}$ – середня відносна швидкість руху. У момент зіткнення відстань між центрами частинок рівна $r_1 + r_2$. Отже, зіткнення, станеться, якщо пряма, уздовж якої рухається центр A_2, знаходиться на відстані не більше ніж $r_1 + r_2$ від центру A_1. Іншими словами, траєкторія A_2 повинна знаходитися всередині циліндра з віссю, що проходить через центр A_1 у напрямі вектору $\vec{u}$ і радіусом $r_1 + r_2$. Пло-

ща поперечного перерізу цього циліндра $\sigma = \pi\left(r_1 + r_2\right)^2$ називається перерізом зіткнення (рис. 2.7).

Щоб перейти до загального визначення поняття перетину, слід розглянути потік частинок A_2, рухомих відносно частинки A_1.

Хоча різні частинки A_2 рухаються у різних напрямах, унаслідок ізотропії простору можна розглядати їх як рухомі в одному напрямі (тобто як би суміщати осі вищезазначених циліндрів) і характеризувати цей рух величиной густини потоку j – числа частинок, що перетинають одиницю площі, перпендикулярної напряму їх руху, в одиницю часу. Число частинок, які перетнуть в одиницю часу перетин σ, тобто число зіткнень частинок A_2 з частинкою A_1, складе величину потоку

$$I = j\sigma .$$

Отже, перетин зіткнення є число зіткнень частинок A_2 з частинкою A_1 в одиницю часу, віднесене до величини потоку частинок A_2 відносно A_1. Аналогічно в загальному випадку перетином процесу, обумовленого зустріччю частинок A_1 і A_2, називається відношення числа одиничних зіткнень в одиницю часу, до величини потоку частинок A_2 відносно частинки A_1.

Число подій, що відбуваються з однією частинкою A_1 в одиницю часу, згідно приведеному вище визначенню поняття перетину, рівне $j\sigma$, звідси швидкість процесу є $j\sigma n_1$, де n_1 – число частинок A_1 в одиниці об'єму (концентрація). Густина потоку j дорівнює добутку швидкості руху частинок A_2 відносно A_1 на їх концентрацію n_2. Дійсно, одиничний перетин, перпендикулярний потоку, в одиницю часу досягнуть всі частинки, що знаходяться від цього перетину на відстані не більш $\vec{u}$, тобто в об'ємі $\vec{u}$. Число цих частинок рівне $\vec{u}n_2$. Швидкістю процесу назвемо число зіткнень в одиницю часу в одиниці об'єму. Отже,

$$W = \sigma\vec{u}n_1 n_2 . \qquad (2.12.1)$$

Середня арифметична швидкість руху молекул

$$\vec{u} = \left(\frac{8k_Б T}{\pi m_*}\right)^{1/2} . \qquad (2.12.2)$$

У загальному випадку перетин процесу залежить від цілого ряду чинників – від стану співударяючих частинок, від їх взаємної орієнтації. Врахування впливу цих чинників суттєвий при теоретичних і експериментальних дослідженнях динаміки бімолекулярних реакцій. Обмежимося врахуванням одного істотного параметра, від якого може залежати перетин – швидкості відносного руху частинок $\vec{u}$. В цьому випадку для обчислення швидкості процесу потрібно знати функцію розподілу за швидкостями. У загальному випадку

$$dn_2 = n_2 f\left(u\right)du , \qquad (2.12.3)$$

де $f\left(u\right)$ – функція розподілу.

Для випадку розподілу Максвела (рис. 2.8)

$$f(u) = 4\pi\left(\frac{m_*}{2\pi k_Á T}\right)^{3/2} u^2 e^{-\frac{m_* u^2}{2k_Á T}}$$

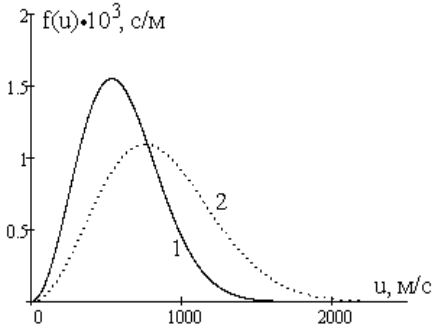


Рис. 2.8. Розподіл молекул в повітрі за абсолютною швидкістю при 1) 500 К і 2) 1000 К

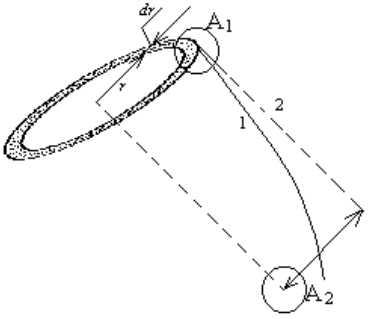


Рис. 2.9. До виведення виразу для ефективного перерізу зіткнення: 1 – траєкторія частинки; 2 – дотична до траєкторії в виділеній точці; *r* – прицільний параметр

і
$$dn_2 = n_2 4\pi \left(\frac{m_*}{2\pi k_Á T} \right)^{3/2} u^2 e^{-\frac{m_* u^2}{2k_Á T}} du .$$

У загальному випадку внесок частинок A_2, що мають швидкість відносного руху в інтервалі $(u, u+du)$, у швидкість реакції по (2.12.1) і (2.12.3) можна записати у вигляді

$$dW = \sigma(u) u n_1 dn_2 ,$$

а повна швидкість процесу записується виразом

$$W = n_1 n_2 \int_{u_{\min}}^{\infty} \sigma(u) u f(u) du .$$

Таким чином, швидкість будь-якого процесу, що вимагає зустрічі двох частинок, зокрема швидкість бімолекулярної реакції, виявляється пропорційною добутку концентрацій частинок, що зустрічаються. Зокрема, це означає, що бімолекулярна реакція є реакцією другого порядку з константою швидкості

$$k = \int_{u_{\min}}^{\infty} \sigma(u) u f(u) du .$$

Перетин може бути знайденим виходячи з ймовірності даної події. Якщо рахувати частинку A_1 неорієнтованою (наприклад, в результаті швидкого обертання, яке усереднює орієнтацію), то рух частинки A_2 відносно A_1 можна визначити, задавши відстань r (цю відстань називають прицільним параметром) від центру мас A_1 до прямої, по якій рухалася частинка A_2 до початку взаємодії (в загальному випадку в результаті взаємодії по мірі зближення з A_1 частинка A_2 може почати відхилятися від прямолінійного руху), і початкову швидкість u рухи частинки A_2 щодо частинки A_1. Для частинки A_2, що знаходиться в певно-

му стані, існує ймовірність P виявитися залученою в деяку подію при зіткненні з A_1. Ця ймовірність є в загальному випадку функцією від r і u: $p(u, r)$.

Число частинок A_2 із значенням прицільного параметра в інтервалі (r, r+dr), що перетинають в одиницю часу площину, перпендикулярну первинному напряму руху, дорівнює добутку потоку Φ на площу кільцевого перетину (рис. 2.9) $2\pi rdr$, тобто $\hat{O}2\pi rdr$. Отже, число подій за участю частинок, що пройшли через цей перетин, є $p(u,r)\Phi 2\pi rdr$. Тоді загальне число подій виходить інтеграцією цього виразу по r від 0 до ∞. Ділення на величину потоку Φ дає перетин події

$$\sigma = 2\pi\int_0^\infty p(u,r)rdr\,.$$

Легко переконатися, що ця загальна формула описує і розглянуте спочатку зіткнення двох жорстких сфер. В цьому випадку якщо $r < r_1 + r_2$, то зіткнення обов'язково відбувається, тобто $p = 1$. Якщо $r > r_1+r_2$, то зіткнення не відбувається і $p = 0$. Отже,

$$\sigma = 2\pi\int_0^{r_1+r_2} rdr = \pi\left(r_1+r_2\right)^2\,. \qquad (2.12.4)$$

Як приклад процесу, перетин якого залежить від швидкості u, можна привести активні зіткнення частинок, тобто зіткнення, при яких виконується нерівність $m_* u_n^2/2 > \varepsilon$. Як видно з рис. 2.6, нормальна складова відносної швидкості може бути виражена через швидкість u у вигляді

$$u_n = u\cos\varphi, \quad u_n = u\frac{\sqrt{\left(r_1+r_2\right)^2 - r^2}}{r_1+r_2}.$$

Зіткнення вважається активним, якщо

$$\frac{m_* u_n^2}{2} > \varepsilon, \text{ т.е. } \frac{m_* u_n^2}{2\left(r_1+r_2\right)^2}\left[\left(r_1+r_2\right)^2 - r^2\right] > \varepsilon.$$

Тобто активне зіткнення здійснюється за умови

$$r^2 < \left(r_1+r_2\right)^2\left(1-\frac{2\varepsilon}{m_* u^2}\right).$$

Отже, прицільний радіус

$$r_{np}^2 = \left(r_1+r_2\right)^2\left(1-\frac{2\varepsilon}{m_* u^2}\right)$$

Якщо ця нерівність не виконується, то зіткнення вважається неактивним, тобто при цих значеннях $\left(r\cdot p\right)=0$. Тоді площа перетину активного зіткнення (2.12.4) рівна

$$\sigma_n = 2\pi\int_0^{r_{np}} rdr = \pi\left(r_1+r_2\right)^2\left(1-\frac{2\varepsilon}{m_* u^2}\right) = \sigma\left(1-\frac{2\varepsilon}{m_* u^2}\right). \qquad (2.12.5)$$

Відзначимо, що для протікання хімічної реакції необхідне $u^2 \geq \frac{2\varepsilon}{m_*}$. При менших значеннях відносних швидкостей руху молекул площа перетину активного зіткнення негативна, тобто хімічна реакція не відбувається. При $u \to \infty$ прицільна відстань прагне до суми радіусів співударяючих молекул. При $u^2 = \frac{2\varepsilon}{m_*}$ площа перетину активного зіткнення і прицільна відстань дорівнюють нулю, що відповідає прямому лобовому зіткненню. Тобто для протікання хімічної реакції необхідне зіткнення молекул уздовж лінії, що сполучає їх геометричні центри, в одній лобовій точці.

Значення σ для молекул газу можуть бути розраховані по коефіцієнту динамічної в'язкості газу η. Згідно молекулярно-кінетичної теорії газів коефіцієнт динамічної в'язкості прямо пропорційний середній арифметичній тепловій швидкості руху молекул і обернено пропорційний перетину зіткненню молекул газу одна з одною

$$\eta = Mu/\left(3\sigma N_A\right), \quad \sigma = \pi\left(2r\right)^2$$

де M – молярна маса; N_A – число Авогадро. Звідси

$$r = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{Mu}{3\pi\eta N_A}},$$

і перетин зіткнення молекул A_1 і A_2 рівний

$$\sigma_{12} = \frac{\pi}{4}\left(\sqrt{\frac{M_1 u_1}{3\pi\eta_1 N_A}} + \sqrt{\frac{M_2 u_2}{3\pi\eta_2 N_A}}\right)^2;$$

З достатньої для цілей хімічної кінетики точністю можна оцінити величину σ, вважаючи, що в рідині або в твердому тілі має місце щільна упаковка молекул. Об'єм, який займає 1 кмоль, рівний M/ρ, де M – молекулярна маса, ρ – густина (кг/м^3). В той же час, як відомо з геометрії, на одну кульку радіусу r (в даному випадку на одну молекулу) при щільній упаковці приходить об'єм $8r^3\sqrt{2}$. Отже,

$$r = \frac{1}{2}\sqrt[3]{1.41\frac{M}{6.02\cdot 10^{26} r}} = 6.65\cdot 10^{-10}\left(M/\rho\right)^{1/3} \text{м},$$

а перетин зіткнення рівний

$$\sigma_{12} = 1.39\cdot 10^{-18}\left[\left(M_1/\rho_1\right)^{1/3} + \left(M_2/\rho_2\right)^{1/3}\right]^2.$$

Число активних зіткнень. Знайдемо вираз для числа активних зіткнень Z_a, тобто зіткнень, при яких нормальна складова кінетичної енергії відносного поступального руху співударяючих частинок достатня для подолання енергетичного бар'єру реакції.

$$Z_a = \pi\left(r_1 + r_2\right)^2 n_1 n_2 \int_{\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_*}}}^{\infty}\left(1 - \frac{2\varepsilon}{m_* u^2}\right) u 4\pi\left(\frac{m_*}{2\pi k_Б T}\right)^{3/2} u^2 e^{-\frac{m_* u^2}{2k_Б T}} du. \qquad (2.12.6)$$

Замінюючи змінну інтегрування на y за допомогою співвідношення $u^2 - \frac{2\varepsilon}{m_*} = y$, неважко перетворити інтеграл до вигляду

$$Z_a = \pi\left(r_1 + r_2\right)^2 n_1 n_2 e^{-\frac{\varepsilon}{k_Б T}} 4\pi\left(\frac{m_*}{2\pi k_Б T}\right)^{3/2} \frac{1}{2}\int_0^\infty y e^{-\frac{m_* y}{2k_Б T}} dy = \pi\left(r_1 + r_2\right)^2 \left(\frac{8k_Б T}{\pi m_*}\right)^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon}{k_Б T}} n_1 n_2 .$$

Позначимо $k_0 = Z_0 = \pi\left(r_1 + r_2\right)^2 \left(\frac{8k_Á T}{\pi m_*}\right)^{1/2}$ і

$$E = \varepsilon N_A , \qquad R = k_Á N_A , \qquad M = m_* N_A$$

це дає для числа активних зіткнень

$$Z_a = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} n_1 n_2 . \tag{2.12.7}$$

Щоб отримати остаточний вираз для швидкості бімолекулярної реакції по теорії зіткнень, потрібно врахувати, що частинки окрім того, що вони повинні володіти достатньою енергією для подолання енергетичного бар'єру, повинні бути відповідним чином орієнтовані одна відносно одної. Ймовірність такої орієнтації p називається **стеричним фактором** реакції. Вираз для швидкості реакції, отже, можна записати у вигляді

$$Z = -\frac{dc_1}{dt} = pN_A k_0 e^{-\frac{E}{RT}} c_1 c_2 , \tag{2.12.8}$$

де $c_i = n_i / N_A$ – молярна концентрація, а вираз для константи швидкості бімолекулярної реакції

$$k = pN_A k_0 e^{-\frac{E}{RT}} . \tag{2.12.9}$$

Таким чином, теорія зіткнень приводить до рівняння Арреніуса для температурної залежності константи швидкості бімолекулярної реакції. Величина pZ_0, не залежна або, точніше, слабо залежна від температури, носить назву передекспоненціального множника.

Величина pZ_0 може бути визначена, якщо виміряна константа швидкості при декількох температурах. Тоді, обчисливши енергію активації, можна за значенням k при деякій температурі підрахувати pZ_0.

Теорія Арреніуса опинилася не в змозі пояснити аномально повільне протікання ряду реакцій. Ця невдача пояснюється спрощеним характером теорії, яка обмежується чисто механічним розглядом зіткнень між молекулами як пружними кулями і не враховує степені свободи, пов'язаних з коливальними і обертальними рухами реагуючих молекул.

§ 2.13. Недоліки теорії зіткнення. Теорія перехідного стану

Теорія реакції рекомбінації. Оскільки зазвичай стеричний фактор мало відрізняється від одиниці, то швидкість бімолекулярної реакції визначається в основному величиною енергії активації. Тому можна було б чекати, що такі реакції, для яких енергія активації близька до нуля (наприклад, реакції рекомбі-

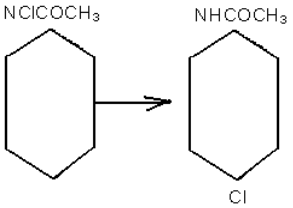
нації атомів), повинні протікати з великими швидкостями. Проте насправді такі реакції протікають з константами швидкостей, значно меншими, ніж обчислювані по рівнянню

$$k = \pi\sigma r^2 \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

Ця суперечність пояснюється тим, що утворені молекули володіють запасом енергії, що є сумою кінетичної енергії зіштовхуючих атомів і теплоти реакції. Якщо така молекула не зможе звільнитися від надлишку енергії відразу після зіткнення, то вона знов дисоціює на атоми. Із-за закону збереження імпульсу цей надлишок енергії не може перетворитися на кінетичну енергію утвореної молекули.

Звільнення від надлишку енергії в реакції рекомбінації атомів водню здійснюється завдяки потрійним зіткненням за участю якої-небудь молекули *M*: $2H + M \rightarrow H_2 + M^*$, де *M** – молекула з підвищеною енергією або атоми поверхні, на якій відбувається зіткнення. Ця особливість реакцій рекомбінації використовувалася в техніці для безкисневої зварки. Метод безкисневої зварки полягає в тому, що на поверхню металу прямує вузький пучок атомів водню, рекомбінація яких приводить до великого виділення тепла і локального плавлення металу на місці шва (метод Лангмюром).

Теорія мономолекулярної реакції. У хімічному акті мономолекулярної реакції бере участь одна молекула. До таких реакцій належить ряд процесів термічного розпаду складних молекул, внутрішньої перебудови молекул (інверсія, ізомеризація, рацемізація), наприклад

$N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + 1/2O_2$ або 

.

Порядок реакції, як вже вказувалося, може відрізнятися від її молекулярності. Розглянемо залежність порядку мономолекулярної реакції від концентрації. Нехай загальна концентрація молекул дорівнює *c*, а концентрація активних молекул *c**. Оскільки молекули активуються в результаті бінарних зіткнень, то швидкість активації $W_a = k_a c^2$. Активована молекула може або прореагувати, перетворившись на продукт реакції, або дезактивуватися при зіткненні з інертною молекулою. Швидкість хімічної реакцій $W_x = k_x c^*$, а швидкість дезактивації $W_д = k_д c c^*$.

При стаціонарному перебігу реакції число утворених активних молекул дорівнює в одиницю часу числу зникаючих молекул, як унаслідок хімічного перетворення, так і в результаті дезактивації, тобто $k_a c^2 = k_x c^* + k_д c c^*$. Звідси витікає, що

$$c^* = \frac{k_a c^2}{k_x + k_д c}$$

і, отже, швидкість реакції

$$W_x = k_x c^* = \left(k_a k_x c^2\right) / \left(k_x + k_д c\right). \qquad (2.13.1)$$

При малих величинах концентрацій добуток $k_д c << k_x$, тобто кінетика реакції описується рівнянням другого порядку.

При великих концентраціях $k_д c >> k_x$ и $W_x = \frac{k_a k_x}{k_д} c$ виконується рівняння для реакцій першого порядку. В області проміжних концентрацій можуть спостерігатися реакції з дробовим порядком в межах від 1 до 2. Природно, що порядок реакції, який спостерігається, залежить і від співвідношення між величинами констант k_x і $k_д$.

Виникає питання про природу енергії активації в мономолекулярних реакціях. Активація молекул не може здійснюватися в результаті поглинання променистої енергії хоч би тому, що реагуючі речовини не поглинають світла якраз в області тих довжин хвиль, які повинні були б викликати активацію. Опромінювання світлом з такими довжинами хвиль не приводило до прискорення реакцій. Пізніше виникла теорія, згідно якою причиною перетворення молекули є міграція теплової енергії. Для того, щоб відбулася реакція, необхідно, щоб певна критична енергія концентрувалася на тому зв'язку всередині молекули, по якій відбувається розрив.

Таким чином, після активуючих зіткнень виникають активні молекули, що володіють надлишком коливальної енергії. Ця коливальна енергія перерозподіляється по зв'язках усередині активної молекули. Якщо на зв'язку, що бере участь в реакції, зосередиться коливальна енергія, що перевищує деяку критичну величину (енергію активації), то відбувається акт реакції.

Із сказаного виходить, що в мономолекулярних реакціях молекули отримують надмірну енергію (енергію активації) внаслідок зіткнень. Окремі зв'язки всередині молекул можна розглядати як статистичні елементи, розподіл енергії між якими визначає частку ефективних коливань, що приводять до реакції. При цьому кожному зв'язку відповідають два квадратичні члени, оскільки при коливанні змінюється як кінетична, так і потенціальна енергія.

Ймовірність того, що енергія коливання вздовж даного зв'язку внаслідок зіткнень досягне величини енергії активації E або перевершить її, складає $\eta(E) = \exp(-E/RT)$. Якби кожне коливання приводило до розриву зв'язку, то число актів реакції в одиницю часу в 1см^3 дорівнювало б добутку з числа молекул n у цьому об'ємі на частоту коливання молекули ν, тобто швидкість реакції була б $W = c\nu$. Проте, насправді не кожне коливання є результативним, тому при підрахунку швидкості реакції слід враховувати лише частку ефективних коливань, тобто

$$W = c\nu \cdot exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \qquad (2.13.2)$$

Це рівняння повинне виконуватися лише за умови, що час між зіткненнями молекул істотно менше часу, необхідного для розриву зв'язку, тобто при відносно великих концентраціях. Зіставляючи рівняння (2.13.2) з рівнянням для швидкості реакцій першого порядку $W = kc$, знайдемо, що

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

Визначаючи по температурній залежності k величину E, можна обчислити ν при даній температурі. Знайдені величини коливаються в межах 10^{12} –10^{14} $с^{-1}$, що узгоджується з незалежними вимірюваннями іншими методами.

Фізичний зміст енергії активації. Енергії зв'язків вихідних компонент. В рамках розглянутої теорії зіткнень не ставилося питання про фізичний зміст енергії активації і її зв'язку з будовою реагуючих молекул. Цій величині давалося лише формальне визначення. Передбачалося, що енергія активації необхідна для розриву сильних хімічних зв'язків між атомами в молекулах. Оскільки при реакції ці зв'язки повинні бути зруйновані, можна було б чекати, що величина енергії активації повинна бути близька до енергії зв'язків, що розриваються. Проте це просте припущення не підтверджується дослідом. Так, наприклад, в реакції між атомом водню і молекулою водню при перетворенні параводню на ортоводень

$$H + H - H \rightarrow H - H + H$$

параводород ортоводород

енергія активації складає ~25 кДж/моль, тоді як енергія розриву зв'язку в молекулі водню близька до 435 кДж/моль.

Емпірично було встановлено правило, згідно якому енергія активації в реакціях між атомом і молекулою складає приблизно 5.0 % від енергії зв'язків, що розриваються. Якщо такі реакції є ендотермічними, то енергія активації складає 5.0 % від енергії зв'язків, що розриваються, плюс теплота реакції. Наприклад, енергія зв'язку в молекулі водню рівна 435 кДж, а ентальпія реакції

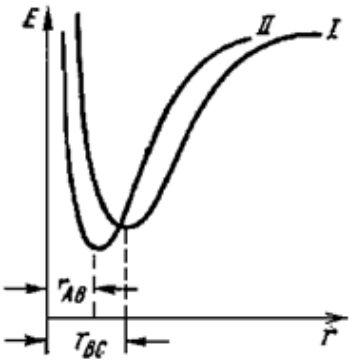
$$Br(г) + H_2(г) = HBr(г) + H(г)$$

складає 69.5 кДж/моль. Таким чином, сума (435/100)5+69.5 = 91.25 кДж/моль близька до експериментально отриманої енергії активації, рівної 73.6 кДж/моль.

При реакціях між молекулами, наприклад, $I_2(г) + H_2(г) = 2HI(г)$ енергія активації складає часто ~30 % від суми енергій розриву зв'язків. В подібних реакціях енергія активації, як правило, близька до енергії найбільш слабкого із зв'язків, що розриваються.

Неспівпадання величин енергії активації і енергій розриву зв'язків пояснюється тим, що насправді активація молекули полягає в подоланні сил відштовхування між реагуючими молекулами.

Розглянемо випадок, коли атом дейтерію наближається до молекули водню по лінії її зв'язку. Якщо атом D наблизиться до молекули на відстань, рівну відстані між атомами в молекулі, то зважаючи на симетричність системи валентні електрони охоплюватимуть всі три ядра.



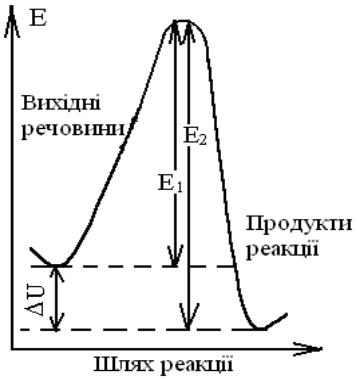


Рис. 2.10 Залежність потенціальної енергії від відстані між атомами в молекулах AB і BC

Рис. 2.11 Зміна енергії вздовж шляху реакції

Така складна атомна система може розпастися з утворенням нової молекули *HD*, що супроводжується відокремленням атома *H*. Для того, щоб підійти на достатньо близьку відстань до молекули H_2 атому *D* необхідно подолати сили відштовхування, що існують між насиченою молекулою і атомом внаслідок відштовхування електронних оболонок.

Це відштовхування зменшується завдяки тому, що по мірі наближення атома дейтерію відстань між атомами водню в молекулі збільшується. Отже, для того, щоб відбулося зіткнення частинок і подальша реакція, потрібна витрата енергії. Ця енергія і є енергія активації, необхідна для подолання сил відштовхування між частинками.

У даному випадку вся енергія системи залежить від двох координат: відстаней *H–D* і *H–H*.

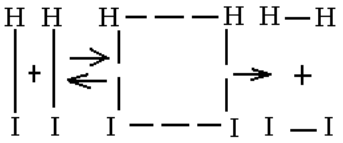
Взагалі, якщо атом *A* наближається по лінії зв'язку до молекули *BC*, то при реакції $A + BC = AB + C$ енергія залежить від відстаней r_{AB} і r_{BC}. У даній реакції атом *A* може наблизитися до молекули *BC* як по лінії, що є продовженням лінії, яка сполучає центри атомів *B* і *C*, так і по перпендикулярному напряму. Очевидно, в першому випадку витрата енергії на подолання сил відштовхування буде менша, оскільки атом *A* взаємодіє переважно тільки з одним атомом (*B* або *C*), а не одночасно з двома. Тому найбільший інтерес представляє випадок, коли всі три атоми знаходяться на одній лінії. Стійкому стану цих молекул відповідають мінімуми потенціальної енергії. З рис. 2.10 видно, що кінцевий і початковий стани лежать в двох «долинах», розділених «перевалом» П. Тут всі три атоми максимально зближують і утворюють як би одну молекулу. Реакція, тобто рух системи, що складається з трьох атомів, з початкового стану в кінцеве відповідає переходу через цей перевал. Такий перехід проходить по найбільш вигідному шляху, тобто з найменшою витратою енергії (найменшою енергією активації). Він полягає в підйомі по «ущелині», русі через сідлоподібний «перевал»

П і спуску також по «ущелині» в іншу «долину». Цей шлях називається шляхом або координатою реакції.

Зміна енергії вздовж шляху реакції представлена на рис. 2.11. «Перевал» або «сідло», відповідає перехідному стану, або активованому комплексу, в якому всі реагуючі частинки найбільш зближують між собою. В перехідному стані система має максимальну потенціальну енергію на найбільш вигідному шляху реакції. Ця максимальна енергія і є енергія активації.

Таким чином, енергія активації набуває сенсу енергії перехідного стану. Для того, щоб відбулася реакція, енергія реагуючої системи повинна дозволити їй утворити перехідний стан. Ймовірність здійснення реакції пов'язується, отже, з ймовірністю утворення перехідного стану.

Теорія активованого комплексу (перехідного стану). Всяка хімічна реакція або будь-який інший молекулярний процес, що протікає в часі (дифузія, в'язка течія), полягає в безперервній зміні відстаней між ядрами атомів. При цьому конфігурація ядер, що відповідає початковому стану, через деяку проміжну конфігурацію – активований комплекс або перехідний стан – перетворюється на кінцеву конфігурацію. Наприклад, при реакції дисоціації HI такий активований комплекс утворюється завдяки перегрупуванню зв'язків між атомами:



У загальному вигляді реакцію представимо в вигляді $A + B \rightleftarrows X_*^* \rightarrow C + D$, де A і B – вихідні речовини; X_*^* – перехідний стан, або активований комплекс; C і D – продукти реакції.

Внаслідок великої швидкості утворення перехідного комплексу воно знаходиться в рівновазі з початковими речовинами A і B. Таким чином, дана реакція складається з двох послідовних процесів. Перший – це перехід A і B у активований стан і другий – розпад утвореного комплексу на продукти C і D. Швидкість сумарної реакції визначається найбільш повільною ланкою. Називатимемо перехідним такий стан, який представлений точками, які лежать на вершині потенціального бар'єру на деякому малому відрізку на шляху реакції δ. Відмітимо, що величина δ не фігуруватиме в кінцевих результатах.

Теорія перехідного стану на відміну від теорії зіткнень дозволяє в принципі обчислити величину передекспоненціального множника в рівнянні для константи швидкості. Тому цю теорію часто називають теорією абсолютних швидкостей реакцій.

Для обчислення абсолютних швидкостей реакцій необхідне знання функцій розподілу вихідних речовин і перехідного стану, які визначаються методами статистичної термодинаміки на основі спектроскопічних даних. Величина

Таблиця 2.1

Стеричний фактор в бімолекулярних реакціях за участю молекул різного типів

Типи реагуючих молекул	p
Два атоми	1
Атом і двоатомна молекула:	
нелінійний комплекс	$Z_{кол} / Z_{обер}$
лінійний комплекс	$\left(Z_{кол} / Z_{обер}\right)^2$
Атом і багатоатомна молекула	$\left(Z_{кол} / Z_{обер}\right)^2$
Дві двоатомні молекули	
нелінійний комплекс	$\left(Z_{кол} / Z_{обер}\right)^3$
лінійний комплекс	$\left(Z_{кол} / Z_{обер}\right)^4$
Двоатомна і багатоатомна молекула	$\left(Z_{кол} / Z_{обер}\right)^4$
Дві багатоатомні молекули	$\left(Z_{кол} / Z_{обер}\right)^5$

функції розподілу для перехідного стану може бути знайдена, якщо відома поверхня потенціальної енергії.

Швидкість розпаду перехідного стану як найбільш повільного процесу має перший порядок. Якщо перехідний стан був би комплексом з двох молекул, то реакція мала б другий порядок.

Теорія перехідного стану показує, що передекспоненціальний множник у виразі для константи швидкості мономолекулярних реакцій (при високих температурах) має зміст частоти коливання по лінії зв'язку, що розривається.

Для бімолекулярних реакцій теорія перехідного стану дозволяє обчислити величину стеричного фактора через статистичні суми по коливальним $Z_{кол}$ і обертальним $Z_{обер}$ ступеням вільності (табл. 2.1).

Мала величина стеричного фактора, що обумовлює аномальне повільне протікання деяких реакцій, визначається тим, що при утворенні перехідного стану відбувається заміна обертальних ступенів вільності на коливальні. Ймовірність обертального руху, як це витікає з величин функцій розподілу, більше, ніж коливальних. Зокрема, вона пояснює причину аномально повільного протікання деяких реакцій за участю складних молекул.

Таким чином, теорія перехідного стану показує, що при звичайних температурах $Z_{кол}$ близька до одиниці, $Z_{обер}$ коливається в межах від 10 до 100. Отже, стеричний фактор в реакціях за участю складних молекул змінюється від 10^{-5} до 10^{-10}. Зокрема, він залежить від ймовірності певного узгодження обертального руху реагуючих молекул. Стеричний фактор, таким чином, відображає не статичне положення молекул в просторі, а динамічні процеси.

Приклади розв'язування задач

Задача 2.5. Визначити енергію активації реакції етилену з фтором:

$$C_2H_4+F_2=CH_2CH_2F+F.$$

якщо відомі при чотирьох різних температурах константи швидкості цієї реакції

T, К	298	365	428	430
$k\cdot10^{23}$, м^3/с	4.3	15.6	40	47

Визначити стеричний фактор реакції.

Розв'язок. На рис. 2.12 приведена залежність логарифма константи швидкості хімічної реакції k від оберненого значення абсолютної температури T у арреніусовських координатах. Видно, що експериментальні точки добре укладаються на пряму лінію. Обробка приведених даних дає: E =18.8 кДж/моль, $k_0 = pZ_0 = 8.3\cdot10^{-20}$ м^3/с.

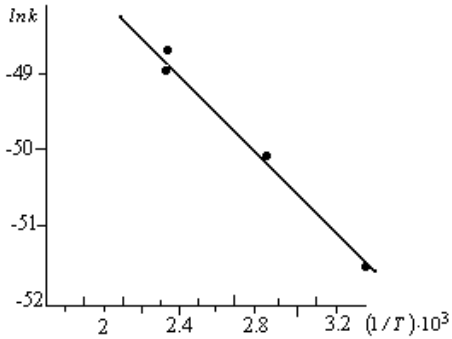


Рис. 2.12. Залежність константи швидкості взаємодії фтору з етиленом від температури в координатах Арреніуса

Визначимо величину Z_0. Молекулярна маса фтору $M_1 = 38\cdot10^{-3}$ кг/моль, в'язкість $\eta_1 = 2.55\cdot10^{-5}$ Па/с при 323 К, молекулярна маса етилену $M_2 = 28\cdot10^{-3}$ кг/моль, в'язкість $\eta_2 = 1.1\cdot10^{-2}$ Па/с. Приведена молекулярна маса

$$M_* = \frac{38\cdot28}{66} = 16.1\cdot10^{-3} \text{ кг/моль}.$$

Використовуючи для визначення швидкості руху частинок формулу $u = \sqrt{3RT/M_*}$, неважко обчислити значення перетину зіткнення

$$\sigma_{12} = \frac{\pi}{4}\left(\sqrt{\frac{M_1u_1}{3\pi\eta_1N_A}} + \sqrt{\frac{M_2u_2}{3\pi\eta_2N_A}}\right) =$$

$$= \frac{3.14}{4}\left(\sqrt{\frac{38\cdot4.6\cdot10^2}{3\cdot3.14\cdot2.55\cdot10^{-5}\cdot6.02\cdot10^{26}}} + \sqrt{\frac{28\cdot5.4\cdot10^2}{3\cdot3.14\cdot1.1\cdot10^{-5}\cdot6.02\cdot10^{26}}}\right) =$$

$$= 0.55\cdot10^{-18} \text{ м}^2,$$

де u_1 і u_2 – середні квадратичні швидкості руху молекул 1 і 2.

Відносна швидкість руху молекул при температурі 323 К

$$\overline{u} = \left(\frac{8RT}{\pi M^*}\right)^{1/2} = \left(\frac{8\cdot8310\cdot323}{3.14\cdot16.1}\right)^{1/2} = 6.5\cdot10^2 \text{ м/с}$$

Звідси

$$Z_0 = \sigma\overline{u} = 0.55\cdot10^{-18}\cdot6.5\cdot10^2 = 3.57\cdot10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$$

Отже, стеричний фактор рівний

$$p = \frac{8.3\cdot10^{-20}}{3.57\cdot10^{-16}} = 2.32\cdot10^{-4}.$$

Відповідь: E = 18.8 кДж/моль, $p = 2.32\cdot10^{-4}$.

Задача 2.6. Розрахувати загальне число зіткнень в одиниці об'єму за одиницю часу молекул A і B, якщо в суміші міститься 2/3 всієї молей сорту A і 1/3 всієї молей сорту B. Маси молекул сорту A і B, відповідно, рівні: $m_A = 4.65\cdot10^{-26}$ кг, $m_B = 5.31\cdot10^{-26}$ кг; діаметри молекул A і B складають: $d_A = 4.5\cdot10^{-10}$ м; $d_B = 3.6\cdot10^{-10}$ м. Тиск в суміші $P = 1.47\cdot10^5$ Па, температура суміші $T = 900$ К.

Розв'язок. Загальне число зіткнень молекул за 1с в 1м^3 можна визначити з виразу $Z = \bar{u}\sigma_{AB} n_A n_B$, де $\bar{u} = \left[8k_Б T/(\pi m)\right]^{0.5}$ – середня відносна швидкість молекул при температурі T (середня теплова швидкість), м/с; $m = m_A m_B/(m_A + m_B)$ - приведена маса молекул (вводиться з виразу для пружного зіткнення частинок), кг; m_A, m_B – маса молекул A і B, кг; $\sigma_{AB} = \pi\left(r_A + r_B\right)^2$ – площа перетину взаємодії молекул, м^2. Згідно рівняння стану газу число молекул в одиниці об'єму i-го компоненту в багатокомпонентній суміші $n_i = x_i P/(kT)$, де x_i – молярна частка і-го компоненту):

$$n_A = \frac{2}{3}\cdot\frac{1.47\cdot10^5}{1.38\cdot10^{-23}\cdot900} = 7.89\cdot10^{24}\text{м}^{-3};$$

$$n_B = \frac{1}{3}\cdot\frac{1.47\cdot10^5}{1.38\cdot10^{-23}\cdot900} = 3.94\cdot10^{24}\text{м}^{-3}.$$

Перетин зіткнень

$$\sigma_{AB} = \pi\left(\frac{4.5\cdot10^{-10} + 3.6\cdot10^{-10}}{2}\right) = 51.5\cdot10^{-20}\text{м}^2,$$

Приведена маса молекул

$$m = \frac{4.65\cdot10^{-26}\cdot5.31\cdot10^{-26}}{4.65\cdot10^{-26} + 5.31\cdot10^{-26}} = 2.5\cdot10^{-26}\text{кг}.$$

Середня відносна швидкість

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8\cdot1.38\cdot10^{-23}\cdot900}{3.14\cdot2.5\cdot10^{-26}}} = 1.13\cdot10^3\text{м/с}.$$

Тепер можна визначити загальне число зіткнень

$$Z = 1.13\cdot10^3\cdot51.5\cdot10^{-20}\cdot7.89\cdot10^{24}\cdot3.94\cdot10^{24} = 1.81\cdot10^{34}\ (\text{м}^3\cdot\text{с})^{-1}.$$

Відповідь: $Z = 1.81\cdot10^{34}\,(\text{м}^3\cdot\text{с})^{-1}$.

Завдання для самостійного розв'язку

1. Довести, що розмірність константи швидкості хімічної реакції першого порядку рівна $[k] = \text{с}^{-1}$.
2. Визначити розмірність константи швидкості другого порядку, якщо швидкість визначається зміною чисельній концентрації реагентів за одиницю часу.
3. Показати, що обробка експериментальних даних залежності швидкості хімічної реакції другого порядку в арреніусовських координатах ($\ln k$ від $1/T$) дає можливість визначити відношення статистичних сум обертальних і коливальних степенів вільності багатоатомних реагуючих і вихідних речовин, взятих в п'ятому ступені, назване стеричним фактором.

4. Визначити швидкість реакції між молекулами A і B, якщо молярний вміст компонентів в суміші рівний, маси молекул рівні між собою $m_A = m_B = 5.31 \cdot 10^{-26}$ кг, а радіуси молекул відповідно рівні $r_A = 1.8 \cdot 10^{-10}$ м, $r_B = 2.4 \cdot 10^{-10}$ м. Тиск суміші $P = 10^5$ Па, температура суміші T = 1000 К. Виділити частку активних зіткнень E = 168 МДж/кмоль, вважаючи стеричний фактор рівним 0.7.
5. Визначити швидкість реакції між молекулами A і B при вмісті в суміші 20% молекул A з масою $m_A = 8/7 \cdot 10^{-26}$ кг і 80% молекул B з масою $m_в = 3.15 \cdot 10^{-26}$ кг. Радіуси молекул відповідно рівні $r_A = 5.5 \cdot 10^{-10}$ м і $r_B = 2.12 \cdot 10^{-10}$ м. Тиск суміші $P = 3 \cdot 10^5$ Па, а температура суміші T = 1500 К. Енергія активації E = 83.5 МДж/кмоль, стеричний фактор p = 0.1. Як зміниться швидкість реакції при збільшенні температури до 2000 К?
6. Порівняти швидкості реакції утворення HCl у початковий момент по реакціях $H_2 + Cl_2 \to 2HCl$ (1) (простий механізм) і одній з реакцій ланцюгового механізму $H_2 + Cl \to HCl + H$ (2), якщо $c_{Cl_2} = c_{H_2} = 2.83$ моль/м^3, а концентрація атомарного хлору $c_{Cl} = 6.15$ моль/м^3, T = 600К, енергії активації реакцій рівні E_1 = 167.5 МДж/кмоль, E_2 = 25.1 МДж/кмоль, діаметри молекул відповідно рівні d_{H_2} = 2.74 $\cdot 10^{-10}$ м, d_{Cl_2} = 4.5 $\cdot$ 10^{-10} м. Діаметр атома хлору прийняти рівним $d_{Cl} = 2.3 \cdot 10^{-10}$ м. Стеричний фактор p = 1.
7. Визначити швидкість реакції і час розкладання 1%-ного йодистого водню при температурі T_1 = 750 К і T_2 = 650 К; концентрації n_{HI} = $0.06 \cdot 10^{26}$ м$^{-3}$, якщо відомо, що енергія активації E = 186.3 МДж/кмоль, діаметр молекули HI $d_{HI} = 3.4 \cdot 10^{-10}$ м. Стеричний фактор p = 1.

ІІІ. ХІМІЧНА КІНЕТИКА І МАСОПЕРЕНОС ПРИ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЯХ

§ 3.1. Особливості протікання гетерогенно-каталітичних реакцій

Каталізом називається явище збільшення або збудження реакції, що відбувається під дією деяких речовин. Ці речовини називаються каталізаторами. Таким чином, **каталізатором** називається речовина, яка істотно збільшує швидкість реакції, залишаючись хімічно незмінним після її закінчення і не входить до складу продуктів хімічної реакції. **Гетерогенним каталізом** прийнято називати збільшення швидкості хімічної реакції між газоподібними речовинами при дії каталізаторів, що утворюють самостійну фазу і відокремлені від реагуючих речовин межею розділу. Найбільш поширений випадок, коли твердий каталізатор (контакт) прискорює реакцію між газоподібними реагентами або реакцію в розчині. Каталітична реакція протікає зазвичай на поверхні твердого каталізатора і обумовлена активацією молекул реагентів при взаємодії з поверхнею.

Зустрічаються речовини, що називаються **інгібіторами**, які зменшують швидкість реакції. Інгібітори іноді називають негативними каталізатора. Проте механізм дії інгібіторів відрізняється від механізму дії каталізаторів.

Між каталізатором X і реагуючою речовиною A утворюють проміжні сполуки AX, яке реагує з іншою початковою речовиною реакції B, утворюючи продукти реакції C і каталізатор X:

$$A + X \rightarrow AX \text{ і } AX + B \rightarrow C + X .$$

Проміжні сполуки в каталізі – це не звичайні стійкі хімічні сполуки, які можуть бути виділені в чистому вигляді або існувати у вигляді окремої фази. Проміжні сполуки в каталізі – це дуже нестійкі сполуки в гомогенному каталізі: а) сполуки з малим часом життя, які не існуючі поза розчином і утворюються тільки в процесі каталізу; б) поверхневі сполуки в гетерогенному каталізі, які не існуючі у вигляді окремої фази, властивості яких різко відрізняються від властивостей аналогічних сполук, що утворюють об’ємну фазу. Існування проміжних сполук іноді може бути виявлене безпосередньо, наприклад спектроскопічним методом, але нерідко про існування проміжних сполук можна судити тільки за непрямими ознаками.

Механізм гетерогенного каталізу дуже складний. Прийнято вважати, що гетерогенні каталітичні реакції протікають, принаймні, через п’ять основних стадій:

1) масоперенос реагуючих компонент до поверхні каталізатора (концентраційна дифузія, термодифузія, бародифузія, вимушена і природна конвекція);
2) адсорбція газоподібних реагентів на поверхні в результаті дії сил Ван-дер-Ваальса;
3) хімічна реакція на поверхні – утворення активованих проміжних сполук (каталізатор – початкові реагенти) і їх розпад з появою продуктів реакцій;
4) десорбція газоподібних продуктів;

5) масоперенос продуктів реакції від поверхні каталізатора в газоподібну фазу.

Зазвичай вважають, що тільки одна із стадій визначає загальну швидкість реакції, тобто загальна швидкість реакції визначається швидкістю найбільш повільної стадії.

Адсорбція. Прискорююча дія гетерогенного каталізатора пов'язана з екзотермічним процесом адсорбції активного комплексу на каталізаторі. Необхідно, але недостатньо для протікання реакції на поверхні твердих каталізаторів являється виникнення хемосорбції, тобто взаємодія між молекулами поверхні твердого тіла (адсорбенту) і молекулами газу (адсорбату) силами, що проявляються при утворенні хімічних зв'язків.

На хемосорбцію впливає фізичний стан поверхні і її хімічний склад. Поверхня каталізатора неоднорідна і хімічні реакції протікають лише на певних ділянках поверхні. Ці ділянки зазвичай називають активними ділянками або активними центрами. Слід зазначити, що хемосорбція обмежена утворенням мономолекулярного шару і, таким чином, є однією із стадій реакції на поверхні, оскільки валентні сили швидко зменшуються зі збільшенням відстані.

Для участі в послідовних каталітичних перетвореннях хемосорбована частинка (атом, молекула) має бути активована, тобто переведена в більш реакційний (в порівнянні з початковим) стан. Цей процес може вимагати витрати енергії (подолання енергетичного бар'єру), протікати повільно і виявитися лімітуючою стадією гетерогенного каталізу (активована адсорбція). Прикладом процесу, що лімітується активованою адсорбцією, є синтез NH_3 на залізному каталізаторі, швидкість якого визначається адсорбцією N_2 на поверхні Fe.

Причини активованої адсорбції при гетерогенному каталізі можуть бути різними. Великих енергетичних витрат може вимагати перебудова поверхневої структури каталізатора. Елементарними процесами активації може бути також: перенос електрона від каталізатора до хемосорбованих молекул з утворенням іонів або вільних радикалів; підведення енергії до адсорбованої частинки з утворенням коливально- чи електронно-збуджених молекул; взаємна орієнтація атомів або атомних груп хемосорбованих молекул, яка є сприятливою для послідовного утворення реакційно здатних комплексів та ін.

В багатьох процесах гетерогенного каталізу адсорбція реагуючих речовин на поверхні каталізатора відбувається через утворення так званого передсорбційного стану, або прекурсора, яке далі або бере участь в каталізі, або перешкоджає йому. Наприклад, утворення на поверхні слабо пов'язаного прекурсора O_2^*, дифундуючого до різних активних центрів, на яких він може або перейти в міцно адсорбований атомарний кисень, або взаємодіяти, наприклад, з молекулою NH_3, адсорбованою на Pt:

$$+ NH_3 \rightarrow NO + H_2O$$

$$O_2(\text{газ}) \rightleftarrows O_2^*$$

$$\rightarrow 2O(\text{адс.})$$

Встановлено, що число місць на поверхні каталізатора для адсорбції O_2 у вигляді прекурсора значно більше числа активних центрів каталітичного перет-

ворення. Передбачається, що прекурсором може бути коливально- чи електронно-збуджена молекула.

На атомарно чистих поверхнях металів (вільних від адсорбованих часток) всі атоми (їх число ~ 10^{19} м $^{-2}$) є активними центрами. Для більшості оксидних каталізаторів число активних центрів менше, ніж для металів, і складає 10^{14} – 10^{18} м $^{-2}$. Число молекул, що піддаються перетворенням на одному активному центрі в секунду, для багатьох реакцій складає від 10^{-2} до 10^{2} с$^{-1}$, проте можливі як істотно менші, так і великі значення.

Механізми каталітичного перетворення. Існують два основні механізми каталітичного перетворення на поверхні каталізатора.

В механізмі Ленгмюра-Хиншельвуда в реакції беруть участь тільки адсорбовані частки, а швидкість реакції пропорційна мірі заповнення θ поверхні (часткам поверхні, зайнятим адсорбованими частинками). При цьому передбачається, що адсорбція на будь-якій її ділянці проходить з однаковим тепловим ефектом і має місце тільки взаємодія між адсорбуючою молекулою і поверхнею адсорбенту (каталізатора); між собою молекули в адсорбційному шарі не взаємодіють. Швидкість реакції пропорційна частці заповнення поверхні, зайнятих адсорбованими частками. Для реакції типу

$$A + B \rightarrow \text{продукти}$$

швидкість перетворення виражається співвідношенням:

$$W = kS\theta_A\theta_B,$$

де θ_A і θ_B – частка поверхні, заповненої молекулами A і B, відповідно, S – площа поверхні каталізатора.

Рівняння ізотерми Ленгмюра дозволяє зв'язати частку заповнення θ адсорбуючих молекул поверхні з числом ударяючих частинок і парціальним тиском цього газу в початковій суміші:

$$\theta = \frac{bP}{1+bP}, \quad b = \frac{\alpha \exp(Q/k_БT)}{k_g\left(2\pi m k_БT\right)^{1/2}},$$

де b – коефіцієнт адсорбції, P – парціальний тиск молекул активного компоненту в газовій суміші, α – коефіцієнт акомодації, m – маса молекул активного компонента, $k_Б$ – стала Больцмана, Q – теплота адсорбції, розрахована на 1 молекулу.

При малих тисках і малих значеннях b знаменник близький до 1 і реакція має перший порядок, тобто швидкість гетерогенно-каталітичної реакції $W = kSbP$. При великих тисках і сильній адсорбції в знаменнику можна знехтувати одиницею і тоді спостерігається нульовий порядок реакції, тобто $W = kS$.

Для каталітичного перетворення на поверхні каталізатора можливе застосування так званого ударного механізму (механізму Ріділа-Ілі), коли частинка активного компоненту з газової фази зіштовхується з адсорбованою на поверхні часткою, утворюючи продукти реакції. В цьому випадку

$$W = kP_A\theta_B,$$

де P_A – парціальний тиск реагенту А.

Проте встановлено, що міцно адсорбовані молекули можуть безпосередньо взаємодіяти між собою, лише якщо вони займають сусідні активні центри (сусідні атоми поверхні каталізатора), що у більшості випадків малоймовірно. Як правило, для гетерогенного каталізу необхідно, щоб одна з частинок перейшла в стан слабкої адсорбції і продифундувала до другої частинки. Елементарною стадією каталізу при цьому може виявитися саме поверхнева дифузія.

Згідно з ідеєю про дію гетерогенного каталізатора, він утворює з одним з реагентів проміжні сполуки, активуючи цей реагент і полегшуючи реакцію. Каталітична дія дуже специфічна, тобто певні реакції каталізуються тільки відповідними каталізаторами. Очевидно, потрібно не лише зближення реагуючих молекул. Адсорбцію розглядають як умову, необхідну, але не достатню для протікання реакції на поверхні твердих каталізаторів.

Активні центри каталітичних процесів. Склад активного центру визначається в першу чергу числом і типом зв'язків молекул, що розриваються, в первинному акті активації. Так, для усіх окислювальних процесів типовим активним центром є одноатомний ансамбль. Першим актом окислювального процесу активацію кисню є утворення проміжної сполуки піроксидного типу за схемою

$$Me + O_2 \rightarrow Me\begin{array}{l}/\,O\\ |\\ \backslash\,O\end{array}$$

Наприклад, механізм окислення сірчистого газу на платині і паладії може бути зображений наступною схемою:

1. активація кисню при утворенні адсорбційної сполуки з каталізатором:

$$Pt + O_2 \rightarrow Pt\begin{array}{l}/\,O\\ |\\ \backslash\,O\end{array},$$

2. передача активного кисню молекулі SO_2

$$Pt\begin{array}{l}/\,O\\ |\\ \backslash\,O\end{array} + SO_2 \rightarrow PtO + SO_3,$$

$$PtO + SO_2 \rightarrow Pt + SO_3.$$

Оскільки активація кисню відбувається при взаємодії молекули O_2 з одним атомом металу, активний центр має найбільш просту одноатомну структуру.

Увесь накопичений до теперішнього часу матеріал показує, що при гідруванні і дегідруванні універсальним активним центром є двоатомний ансамбль з подвійним $C = C$ і потрійним $C \equiv C$ зв'язком, а також $C = N$. Цьому відповідає "визначальна" стадія каталізу гідрогенізації, під час якої відбувається розрив зв'язків, таких як $H - H$ і $C - C$, і утворення двох нових ($C - H$).

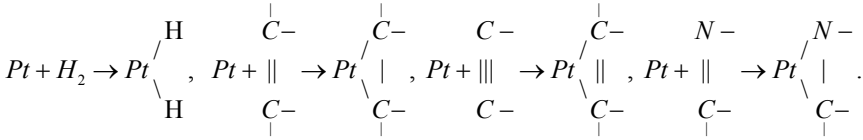
Для багатьох випадків гідрування окрім двоатомних центрів бувають активними і шестиатомні активні центри. У такому разі криві активності мають декілька максимумів залежно від міри заповнення. Це явище характерно не лише

для гідрування, але і в ще більшому степені і для рідкофазного розрідження перекису водню. В деяких випадках активність одиничного центру росте приблизно пропорційно числу атомів в ньому.

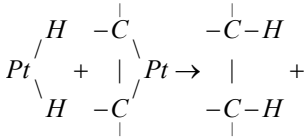
Проте не проста геометрична відповідність між центрами реагуючою молекулою визначає склад активного центру. Складність активного центру обумовлена не складністю будови перетворюваних молекул, а складністю самого каталітичного процесу. В цьому відношенні характерний приклад каталітичного синтезу аміаку на залізі, який незалежно від хімічної природи носія (вугілля, алюмогель, азбест, кристалічне залізо) йде на трьохатомному активному центрі. Хоча молекули, що перетворюються, прості, але процес, що відбувається, складний: він повинен привести до розриву чотирьох існуючих в початкових молекулах і утворенню шести нових зв'язків.

Необхідність ансамблів з непарного числа атомів платини в реакції розкладання перекису водню пояснюється тим, що процес йде через утворення проміжного активного продукту складу PtO_2. Для утворення цієї сполуки необхідно, щоб атом платини мав дві вільні валентності. Зовнішня електронна оболонка атома платини може знаходитися в станах $5d^9 6s^1 5d^{10} 6s^0$ і $5d^8 6s^2$. Перше з цих станів має дві вільні валентності, які служать для утворення проміжної сполуки. Дві останні неактивні, але не виключена можливість їх активування за рахунок теплоти утворення проміжної сполуки (PtO_2, $\Delta H = -30$ ккал $\cdot$ моль$^{-1}$). Якщо два атоми платини знаходяться на досить близькій відстані, то і в активному стані за рахунок спінової взаємодії між *s*- і *d*- оболонками обох атомів вони будуть взаємно валентно насиченими. Тому тільки в ансамблях, що складаються з непарного числа атомів платини, один з яких матиме дві вільні валентності, і, отже, тільки такі ансамблі будуть каталітично активними.

У разі гідрування ненасичених зв'язків атом платини, що має дві вільні валентності, здатні утворювати проміжні сполуки в результаті процесів типу



Проте для того, щоб відбувся перерозподіл зв'язків з утворенням кінцевих продуктів



необхідно, щоб обидва атоми платини, які адсорбують початкові речовини, знаходилися на досить близькій відстані один від одного. Проте платиновий дублет з найбільшою ймовірністю знаходиться у валентнонасиченому стані і тому при гідруванні виявляється обов'язковим активування його валентностей. Воно може відбуватися за рахунок екзотермічності – утворення першого компонента – проміжної сполуки платини з воднем. Утворення цієї сполуки звіль-

няє валентності другого атома платини, що входить в двоатомний ансамбль. У трьохатомному ансамблі в результаті конкуруючого процесу взаємодії двох атомів платини, мабуть, звільняються тільки дві валентності одного атома, що призводить до можливості утворення тільки одного компонента проміжної сполуки. В чотириатомному ансамблі квадрупольна взаємодія між валентними електронами робить цей ансамбль слабо здатним до активування валентності, і його активність проявляється тільки в окремих випадках гідрування сильно насичених зв'язків.

Звідси слідує і один з основних принципів гетерогенного каталізу : каталізатор має фізичну або хімічну спорідненість до одного або декількох реагентів.

Важливо не лише спорідненість каталізатора до реагуючої речовини, але і нестійкість сполуки, яка легко розпадається при взаємодії з другим реагуючим компонентом на продукти реакції і знову готовий до дії каталізатор.

Масивний металевий каталізатор працює тільки своєю поверхнею, яка складає, по кількості діючої речовини, малу частку всієї маси каталізатора. Тому вже давно стали вживатися адсорбційні каталізатори, що готуються нанесенням тонкого шару активної речовини на каталітично інертний носій. В якості носіїв найчастіше вживаються речовини з високорозвиненою поверхнею: вугілля, пемза, кізельгур, скло, фарфор та ін.

Десорбція продуктів. Проста десорбція відбувається шляхом розриву зв'язку молекули продукту з поверхнею. Міцність хімічного зв'язку складає 200-400 кДж/моль і істотно перевищує енергію активації каталітичної реакції. В умовах гетерогенного каталізу часто відбувається не проста десорбція, а десорбція через асоціативний комплекс, що майже не вимагає витрат енергії.

Для великої кількості каталізаторів, попереднє їх нагрівання, починаючи з деякої, характерної для кожного каталізатора температури, призводить до пониження, а при подальшому збільшенні температури прогрівання – і до повної втрати активності. Відбувається, як кажуть, «спікання» каталізатора. Носій перешкоджає спіканню, підвищуючи термін і температурний інтервал дії каталізатора. Завдяки цьому виявляється можливим у багатьох випадках підвищувати температуру проведення процесу, прискорюючи його і підвищуючи вихід продукту реакції.

Залежність від температури швидкості каталітичного перетворення. Молекулярно-кінетичне обґрунтування закону Арреніуса і закону діючих мас для гетерогенних хімічних реакцій. Для величезного числа каталітичних процесів виконується співвідношення типу рівняння Арреніуса для константи швидкості реакції k на основі якого звичайним шляхом може бути визначена енергія активації:

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

де k_0 – передекспоненціальний множник, E – енергія активації, R – універсальна газова стала.

Дійсно, з точки зору молекулярно-кінетичної теорії швидкість гетерогенно-каталітичної реакції визначається числом активних зіткнень молекул актив-

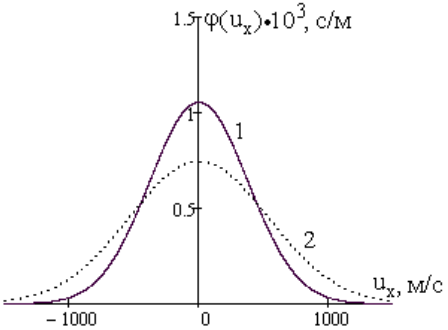


Рис. 3.1. Розподіл молекул по проекціям швидкостей в повітрі при 1) 500 К і 2) 1000 К

ного компонента (палива, окисника) об поверхню каталізатора, тобто зіткнень, при яких нормальна складова кінетичної енергії відносної поступального руху до одиниці поверхні каталізатора достатня для подолання енергетичного бар'єру реакції:

$$Z_a = n_a \int_{\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}}^{\infty} u_x \left(\frac{m}{2\pi k_Б T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m u_x^2}{2k_Б T}\right) du_x .$$

Тут застосовується розподіл Максвелла по проекціям швидкостей молекул (рис. 3.1)

$$\varphi(u_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_Б T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m u_x^2}{2k_Б T}\right).$$

Замінюючи змінну інтегрування на y за допомогою співвідношення $u_x^2 - \frac{2\varepsilon}{m} = y$, неважко перетворити інтеграл до виду

$$Z_a = n_a \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_Б T}\right)\left(\frac{m}{2\pi k_Б T}\right)^{1/2} \frac{1}{2}\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{my}{2k_Б T}\right) dy = n_a \left(\frac{k_Б T}{2\pi m}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_Б T}\right).$$

З врахуванням $E = \varepsilon N_A$, $R = k_Б N_A$, $M = m_* N_A$ число активних зіткнень

$$Z_a = n_a \left(\frac{RT}{2\pi M}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

В результаті отримуємо вираз для швидкості гетерогенно-каталітичної реакції, яка визначається числом активних зіткнень:

$$W_{m,a} = -\frac{1}{S}\frac{dm_a}{dt} = \frac{M}{N_A} Z_a = n_a \frac{M}{N_{A|}} \left(\frac{R}{2\pi M}\right)^{1/2} \sqrt{T} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

Використовуємо рівняння молекулярно-кінетичної теорії $P_a = n_a k_Б T$, рівняння Менделєєва-Клапейрона в виді $\rho_a = P_a \frac{M}{RT}$ і зв'язок парціальної густини активного компоненту з відносною масовою концентрацією і густиною суміші $\rho_a = \rho_g Y_a$.

В результаті маємо остаточний вираз для швидкості гетерогенної каталітичної реакції:

$$W_a = Y_a \rho_g \left(\frac{R}{2\pi M} \right)^{1/2} \sqrt{T} \exp\left(-\frac{E}{RT} \right) = k_0 \rho_g Y_a \exp\left(-\frac{E}{RT} \right).$$

Величина $k_0 = \left(\frac{R}{2\pi M} \right)^{1/2} \sqrt{T}$ називається передекспоненціальним множником.

Розглянемо шлях реакції в газовій фазі і на твердому каталізаторі. Крива потенціальної енергії для гомогенного процесу має звичайний вигляд, піднімаючись на величину енергії активації $E^a_{гом.}$ і падає до рівня енергії кінцевих продуктів (рис. 3.2). В разі гетерогенного процесу спочатку відбувається адсорбція початкових речовин, якій відповідає енергія активації $E^a_{адс.}$. Оскільки адсорбція є екзотермічним процесом, $\Delta H_{адс}$ від'ємна і система в цілому переходить на нижчий енергетичний рівень. Для того, щоб відбулася реакція, повинен виникнути активний комплекс з енергією активації $E^a_{гет.іст.}$, адсорбований на поверхні каталізатора. Важко сказати в яких співвідношеннях знаходяться $E^a_{гом.}$ і $E^a_{гет.іст.}$. Після переходу через потенціальний бар'єр на поверхні каталізатора знаходяться адсорбовані продукти реакції. Потім, з енергією активації $E^a_{дес.}$, відбувається десорбція в газову фазу. Тепловий ефект гетерогенної реакції дорівнює тепловому ефекту гомогенної реакції. Між тим в гетерогенному процесі енергетичний рівень активного комплексу знижений в порівнянні з гомогенним на величину теплоти адсорбції активного комплексу на цьому каталізаторі $\Delta H_{адс.акт.комп.}$. Таким чином, знайдена з досліду по рівнянню Арреніуса енергія активації, так звана "вдавана" енергія активації $E^a_{гет.вдав.}$, менша $E^a_{гом.}$ на $\Delta H_{адс.акт.комп.}$, тобто $E^a_{гет.вдав.} = E^a_{гом.} - Q_{адс.акт.комп.}$.

Що ж стосується, так званої "істинної" енергії активації гетерогенної реакції, то вона пов'язана з теплотою адсорбції початкових речовин. Якщо прийняти, що передекспоненціальні члени в виразах для констант швидкості гетерогенної і гомогенної реакції рівні, то вирази для цих констант набудуть вигляду:

$$k_{гом} = C \cdot \exp\left(-\frac{E^a_{гом.}}{R \cdot T} \right) \quad \text{і} \quad k_{гет.вдав} = C \cdot \exp\left(-\frac{E^a_{гет.вдав.}}{R \cdot T} \right),$$

а зростання швидкості, що досягається в гетерогенній каталітичній реакції, в порівнянні з гомогенною реакцією буде рівне

$$\frac{k_{гет.вдав.}}{k_{гом.}} = \frac{\exp\left(-\frac{E^a_{гет.вдав}}{R \cdot T}\right)}{\exp\left(-\frac{E^a_{гом.}}{R \cdot T}\right)} = \exp\left(\frac{E^a_{гом.} - E^a_{гет.вдав}}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta H_{адс.акт.комп.}}{R \cdot T}\right).$$

Прискорююча дія гетерогенного каталізатора пов'язана з екзотермічним процесом адсорбції активного комплексу на каталізаторі. Проте не слід забувати, що цей результат отриманий в припущенні, що передекспоненціальні члени в обох випадках (гомогенна і гетерогенна реакції) рівні. Енергії активації змінюється мало, і практично можна було б прийняти для них деяку середню величину. Швидкості процесів, віднесених до рівних поверхонь каталізаторів, різняться в 10 разів. Ця різниця цілком може бути віднесена за рахунок передекспоненціальних множників. Пояснити таку розбіжність можна виходячи з припущення, що активна не вся поверхня каталізатора, а тільки окремі її ділянки, так звані активні центри. Число цих центрів може бути різним для різних активних зразків і відповідно буде різна швидкість процесу, незважаючи на наближену рівність енергій активації.

Енергії активації однієї і тієї ж реакції різні на різних каталізаторах.

Каталізатори-напівпровідники. Згідно електронної теорії гетерогенного каталізу, каталітична активність напівпровідників пов'язана з об'ємною концентрацією носіїв струму (електронів і дірок). Адсорбція частинки на поверхні

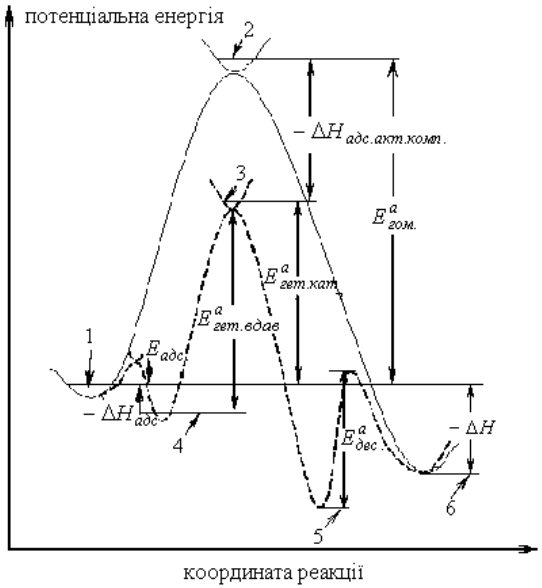


Рис. 3.2. Залежність потенціальної енергії від координати гетерогенно-каталітичної реакції, що протікає на поверхні твердого каталізатора

напівпровідника призводить до утворення додаткового (домішкового) енергетичного рівня в забороненій зоні. Перехід електрона або дірки на цей рівень змінює їх об'ємну концентрацію і властивості поверхні (наприклад, роботу виходу електрона), на якій виникають заряджені центри, що беруть участь в каталітичному перетворенні.

Найбільш важливу роль в гетерогенному каталізі грають напівпровідники, що є сполуками елементів VI групи періодичної системи (*O*, *S*, *Se*, *Te*) з перехідними металами (зазвичай оксиди або сульфіди металів). Каталітичні властивості цих речовин визначаються наявністю у атомів перехідних металів декількох ступенів окислення, які в умовах каталізу легко змінюються в результаті перенесення електрона від атома іншого реагенту. Важлива також наявність у поверхневих атомів перехідних металів низько енергетичних *d* – орбіталей різної симетрії. Це дозволяє зв'язати каталітичну активність їх оксидів і сульфідів з електронною конфігурацією *d* – орбіталей, а також з можливістю утворення проміжних поверхневих сполук типу комплексних. Максимальна активність оксидів з електронною конфігурацією катіонів d^3 (Cr_2O_3, MnO_2) і d^6 - d^8 (Co_3O_4, NiO), мінімальна з конфігурацією d^0. (TiO_2), d^5 (Fe_2O_3), d^{10} (ZnO, Cu_2O).

Каталізатори-метали. Метали зазвичай значно активніше за оксиди і мають більш універсальну каталітичну дію, хоча, як правило, менш селективні. Найбільш універсальні метали VIII групи періодичної системи, особливо *Pt* і *Pd*, що каталізують різні реакції окислення, гідрування, дегідрування і т. д. при низьких температурах (кімнатної і нижче). Каталітична активність визначається електронною конфігурацією і симетрією *d* – орбіталей поверхневих атомів. В хімічній взаємодії з молекулами реагуючих на поверхні речовин беруть участь тільки ті *d* – орбіталі, які направлені від поверхні назовні і мають однакову групу симетрії з молекулярними орбіталями реагентів. Метали, що знаходяться у кінці перехідних періодів, мають в *d* - оболонці дірки (відсутність електронів), що полегшує їх участь в каталітичному перетворенні. Метали, що знаходяться на початку періоду, зазвичай утворюють міцний зв'язок з молекулами реагентів. Це призводить до утворення фаз (поверхневих або об'ємних) оксидів, гідридів і т. п. та зниженню каталітичної активності металу. Так, *Ni* активний в реакціях гідрування, а *Cu* малоактивна. При сплаві активних металів VIII групи з неактивними металами 1b групи каталітична активність зменшується внаслідок заповнення *d* – оболонки електронами. Наприклад, для сплавів *Cu* – *Ni* падіння активності настає при складі 53% *Cu* і 47% *Ni*, коли *s* – електрони *Cu* заповнюють *d* – оболонку *Ni*.

Крім того, в структурно-чутливих реакціях активність каталізатора залежить від виходу на поверхню кристалічних граней, ребер, концентрації дислокацій. Так, в синтезі NH_3 на монокристалах *Fe* найбільшу активність має грань (111), у гідрогенолізі вуглеводнів на *Pt* и *Pd* – ребра монокристалів; необхідний для реакції H_2 дисоціює на ребрах і дифундує до активних центрів, на яких відбувається каталітичне перетворення.

§3.2. Кінетика хімічних реакцій і масообмін при гетерогенно-каталітичних реакціях

Під **швидкістю гетерогенної каталітичної хімічної реакції** розуміється швидкість зміни кількості речовини або маси будь-якого компоненту на одиниці реакційної поверхні за одиницю часу

$$W_i = \pm \frac{1}{S}\frac{dm_i}{dt}. \qquad (3.2.1)$$

У зв'язку з тим, що компоненти хімічної реакції зв'язані між собою певними стехіометричними рівняннями, немає необхідності вивчати зміну концентрації всіх реагентів, досить вивчити швидкість зміни концентрації одного з реагентів.

Формальне рівняння гомофазної гетерогенно-каталітичної реакції окислення представимо у вигляді:

$$\nu_A A(gas) + \nu_B B(gas) \xrightarrow{cat(solid)} \nu_C C(gas) + \nu_D D(gas),$$

де ν_A, ν_D – стехіометричні коефіцієнти для початкових (вихідних) компонент, ν_C, ν_D – стехіометричні коефіцієнти для продуктів реакції, A – горючий компонент B – окислювач, C и D – продукти реакції.

Швидкість гомофазної гетерогенно-каталітичної реакції, при вмісті в газоподібному середовищі активного компоненту (горючої речовини) в недоліку, прямо пропорційна відносній масовій концентрації активного (горючого) компоненту поблизу поверхні каталізатора:

$$W_a = k\rho_{gs}Y_{as},\ k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \qquad (3.2.2)$$

де ρ_{gs} – густина суміші поблизу поверхні, кг/м^3; k , k_0 – константа хімічної реакції і передекспонента, м/с; E – енергія активації, Дж/моль; R – універсальна газова стала, Дж/(моль·К), T – температура каталізатора, К.

Згідно закону Клайперона-Менделеева, густина газу зменшується зі зростанням температури газу і збільшується зі зростанням тиску:

$$\rho_{gs} = \rho_{g0}\left(\frac{T_0}{T_{gs}}\right)\cdot\left(\frac{P}{P_0}\right),\ T_{gs} = T_s.$$

Для знаходження поверхневої концентрації водню представимо густину масового потоку водню до одиниці поверхні каталізатора j_a згідно закону Фіка з урахуванням термодифузії у вигляді:

$$-j_a = -D_a\rho_g\left(\frac{\partial Y_a}{\partial r} - \frac{k_T}{T_g}\frac{\partial T_g}{\partial r}\right)\Bigg|_{r=r_s+0} \quad \text{або} \quad -j_a = -D_a\rho_g\left(\frac{\partial Y_a}{\partial r} - k_T\frac{\partial \ln T_g}{\partial r}\right)\Bigg|_{r=r_s+0}.$$

Тут $k_T = D_T/D_a$ – відношення коефіцієнта термодифузії D_T і концентраційній дифузії D_a; T_g – температура газової суміші на відстані r від центру каталізатора; ρ_g – щільність газової суміші, r_s – радіус каталізатора.

Згідно моделі приведеної плівки, на поверхні частинки використовуються рівняння для визначення коефіцієнтів масообміну і теплообміну:

$$D_a\rho_g \left.\frac{\partial Y_a}{\partial r}\right|_{r=r_s} = \frac{D_a Sh}{d}\rho_g\left(Y_{a,\infty} - Y_{a,s}\right) \text{ и } -\lambda_g \left.\frac{\partial T_g}{\partial r}\right|_{r=r_s} = \frac{\lambda_g Nu}{d}\left(T_{g,s} - T_{g,\infty}\right).$$

де $T_{g,\infty}$ і $Y_{a,\infty}$ – температура оточуючої газової суміші і частка водню далеко від каталізатора, $T_{g,s} = T$ – температура газової суміші біля поверхні каталізатора, λ_g – коефіцієнт теплопровідності газової суміші.

В роботі [93] показано, що критерії Шервуда і Нуссельта для циліндра визначаються при природній і вимушеній конвекції через числа Грасгофа *Gr*, Рейнольдса *Re*, Прандтля *Pr* і Шмідта *Sc*:

$$Nu = 1.18Gr^{0.125}Pr^{0.125},\ Sh = 1.18Gr^{0.125}Sc^{0.125} \text{ (для } 10^{-3} < Gr\cdot Pr < 10^3),$$

$$Nu = 0.99Re^{0.305}Pr^{0.33},\ Sh = 0.99Re^{0.305}Sc^{0.33} \text{ (для } 0.1 < Re < 4),$$

$$Re = \frac{dU}{\mu_g/\rho_g} + \sqrt{0.5Gr},\ \nu_g = \frac{\lambda_g}{c_g\cdot\rho_g}\mathrm{Pr},\ a_g = \frac{\lambda_g}{c_{pg}\rho_g}.$$

Це дозволяє встановити зв'язок між ними $Nu = Sh\cdot\left(\mathrm{Pr}/Sc\right)^m = Sh\cdot Le^m$, де $Le = D_a/a_g$ – критерій Люіса, $\mathrm{Pr} = \nu_g/a_g$ – число Прандтля, $Sc = \nu_g/D_a$ – число Шмідта, Re – число Рейнольдса, ν_g і a_g – коефіцієнти в'язкості і температуропровідності газової суміші.

Для нерухомого циліндра $Nu = 0.35 - 0.5$. Для сферичного каталізатора, що обдувається потоком газової суміші справедлива формула Сокольського[32, 94] $Nu = 2\left(1 + 0.08\,\mathrm{Re}^{2/3}\right)$ при $\mathrm{Re} < 200$. При малих значеннях числа Re критерій Нуссельта для сфери прагне до граничного сталого значення $Nu = 2$.

Відповідно і між коефіцієнтами теплообміну α і масообміну β справедливий зв'язок

$$\alpha = c_{pg}\rho_g\beta Le^{-1+m},\ \alpha = \frac{\lambda_g Nu}{d},\ \beta = \frac{D_a Sh}{d},$$

де c_{pg} – теплоємність повітря при сталому тиску, d – діаметр каталізатора.

Таким чином, густина масового потоку водню поблизу поверхні каталізатора має вигляд:

$$j_a = \beta\rho_g\left(\left(Y_{a,\infty} - Y_{a,s}\right) + \frac{k_T}{T}\left(T - T_{g,\infty}\right)\cdot Le^m\right). \qquad (3.2.3)$$

Коефіцієнт термодифузії k_T пропорційний концентрації активного (горючого) компоненту:

$$k_T = \frac{D_T}{D_a} = \left(2 - n\right)\ Y_{a,\infty},$$

$$a_T = \frac{\left(M_g - M_a\right)\left(1 - Y_{av}\right)}{M_g\left(1 - Y_{av}\right) + M_a Y_{av}}.$$

де n – показник степеня в температурній залежності коефіцієнту концентраційної дифузії.

При достатньо малих концентраціях горючого (активного) компоненту величина a_T прямує до одиниці.

Для «легкого» компоненту ($M_a < M_g$, наприклад, водню в повітрі) термодифузійне відношення позитивне $k_T > 0$, для «важкого» ($M_a > M_g$, наприклад, вуглекислого газу в повітрі) – негативне $k_T < 0$.

Визначимо поверхневу відносну масову концентрацію горючого (активного) компоненту. Для цього швидкість хімічної реакції по активному компоненту (*маса, витрачена в хімічній реакції за одиницю часу на одиниці поверхні каталізатора*), що протікає на поверхні каталізатора, прирівняємо до густини масового потоку активного компоненту (*маса, що переноситься за одиницю часу до одиничної поверхні каталізатора*) на цій поверхні:

$$W_a = j_a .$$

Використовуючи (3.2.2) і (3.2.3) отримаємо рівняння відносно Y_{as} у вигляді:

$$k\rho_{gs}Y_{as} = \beta_a\rho_g\left(\left(Y_a - Y_{as}\right) + \frac{k_T}{T}\left(T - T_g\right)\cdot\left(\frac{D_a}{a_g}\right)^m \cdot \frac{M_a}{M_g}\right),$$

розв'язком якого є

$$Y_{as} = (Y_a + \Delta Y_a)\left(1 + \frac{k\cdot\rho_{gs}}{\beta_a\cdot\rho_g}\right)^{-1} = (Y_a + \Delta Y_a)\cdot(1 + Se)^{-1}, \qquad (3.2.4)$$

$$Se = \frac{k\cdot\rho_{gs}}{\beta_a\cdot\rho_g}, \quad \Delta Y_a = k_T \ \frac{\left(T - T_g\right)}{T} \ Le^m \ \frac{M_a}{M_g} = \frac{\left(T - T_g\right)}{T} Le^m \left(2 - n\right) Y_a ,$$

де Se – кінетичне число Семенова, $Le = D_a / a_g$ – критерій Люіса, ΔY_a – поправка на термодифузію (збільшення концентрації за рахунок температури).

Таким чином, чим більше критерій Люіса тим, як випливає з (3.2.4), більше внесок термодифузії в загальний процес масопереносу горючого компоненту.

Час протікання гетерогенної хімічної реакції визначається в найбільш простому випадку часом дифузії молекули (атома) активного компоненту до поверхні реагування і часом безпосередньо хімічного перетворення. Залежно від співвідношенні цих часів виділяють два граничні випадки, коли час протікання хімічної реакції лімітується часом найбільш повільної стадії, тобто кінетичний і дифузійний режим протікання хімічної реакції.

Кінетичний режим. Характеризується істотно малим часом дифузії в порівнянні з часом хімічного перетворення. Отже швидкість дифузії істотно більше швидкості хімічного перетворення. Якщо врахувати, що швидкість дифузії визначає коефіцієнт масопереносу, а швидкість хімічного перетворення – константа хімічної реакції, то для кінетичного режиму характерне співвідношення: $k \ll \beta$ або $\mathrm{Se} \ll 1$. При цьому, як випливає з (3.2.4), концентрація на поверхні каталізатора практично не змінюється, внаслідок великої швидкості дифузії: $Y_{as} \approx Y_a$. При цьому швидкість гетерогенно-каталітичної реакції визначається кінетикою реакції:

$$W_a = k\rho_{gs}Y_a. \qquad (3.2.5)$$

Кінетичний режим спостерігається при невисоких температурах і для малих частинок каталізатора.

Дифузійний режим. Характерний малим часом хімічного перетворення порівняно з часом масопереносу горючого компоненту до поверхні каталізатора. Отже, швидкість масопереносу істотно менше швидкості хімічного перетворення: $k \gg \beta$ або $Se \gg 1$. Концентрація горючого компоненту поблизу поверхні при цьому різко зменшується: $Y_{as} \approx Y_a / Se$. Швидкість же хімічної реакції визначається дифузією горючого компоненту

$$W_a = \beta\rho_g Y_a. \qquad (3.2.6)$$

Дифузійний режим спостерігається при високих температурах і для великих частинок каталізатора.

Визначити число Семенова окрім відношення швидкості хімічного перетворення до швидкості дифузії, як випливає з (3.3.5) і (3.3.6), можна у вигляді відношення швидкостей хімічної реакції в кінетичному і дифузійному режимі.

На хімічному факультеті Московського державного університету приводиться наступне достатньо оригінальне пояснення відмінності між кінетичним і дифузійним режимом протікання реакції.

Вінні-Пух здатний з'їдати 1 ложку варення за секунду, тобто швидкість поїдання варення складає 1 л./с. Але якщо Кролик не встигатиме підносити йому варення, то швидкість поїдання варення знизиться незалежно від можливостей Вінні-Пуха: при швидкості подачі варення 1 банку в хвилину (тобто 30 ложок за 60 секунд = 0.5 л./с) спостережувана швидкість поїдання варення дорівнюватиме швидкості його подачі, тобто 0.5 л./с. Так і з хімічними реакціями.

Якщо реагенти підходять один до одного швидше, ніж реагують, то лімітуючою стадією є власне реакція, і спостерігається ***кінетичний режим***.

Якщо хімічна реакція відбувається швидше, ніж реагенти встигають підходити один до одного, то спостережувана швидкість реакції визначається не її *механізмом*, а *швидкістю дифузії* реагентів до місця реакції. Це – ***дифузійний режим***. Перш ніж вивчати кінетику хімічної реакції, необхідно переконатися, що вона протікає в кінетичному режимі.

Зовнішня і внутрішня дифузія. Якщо каталізатор представляє собою порувату частинку, в загальному випадку можуть мати місце наступні дифузійні процеси:

1) перенесення реагуючих речовин з об'єму газової або рідкої фази до зовнішньої поверхні каталізатора (зовнішня дифузія);

2) перенос частинок в порах всередині каталізатора (внутрішня дифузія);

3) і 4) зворотні процеси – перенос частинок продуктів реакції зсередини пор до зовнішньої поверхні каталізатора і відведення їх від зовнішньої поверхні в навколишній простір між ними (відповідно внутрішня і зовнішня дифузія).

Всі ці процеси обумовлені градієнтом концентрацій компонентів реакційної суміші в межах однієї фази або біля границі розділу фаз.

Залежно від умов здійснення процесу (температури, тиску, властивостей каталізатора) розрізняють кінетичну область протікання гетерогенного каталізу, в

якій всі дифузійні процеси відбуваються значно швидше, ніж хімічні реакції, і дифузійні області (відповідно зовнішньо- і внутрішньодифузійну), в яких сумарний процес гальмується повільнішим, ніж хімічна реакція, переносом частинок. Оскільки зі зростанням температури і концентрації реагентів швидкість хімічної реакції збільшується швидше, ніж дифузія, дифузійне гальмування в гетерогенному каталізі відбувається при високих температурах і тиску, а також на високодисперсних каталізаторах

Приклади розв'язування задач

Задача 3.1. Визначити передекпоненціальний множник константи швидкості каталітичної реакції $NH_3 + 5/4O_2 = NO + 3/2H_2O$ домішки аміаку на платиновій нитці при надлишку кисню в газоповітряному потоці згідно молекулярно-кінетичної теорії при температурі нитки 1000 К.

Розв'язок. По теорії стадійного механізму молекули кисню спочатку адсорбуються на поверхні платини, утворюючи сполуки пероксидного типу. Потім наступає повільна стадія зіткнень активних молекул аміаку з молекулами кисню, які адсорбувалися на платині. Згідно молекулярно-кінетичної теорії зіткнень передекспоненціальний множник в законі Арреніуса

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

визначається як

$$k_0 = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}.$$

Для аміаку молекулярна маса $M = 0.017$ кг/моль. У результаті маємо

$$k_0 = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} = \sqrt{\frac{8.314 \cdot 1000}{2 \cdot 3.14 \cdot 0.017}} = 279 \text{ м/с}.$$

Отримане значення $k_0 = 279$ м/с істотно нижче за реальні значення.

Пояснити це можна наступним. В молекулярно-кінетичній теорії під енергією активації розуміється мінімальна кінетична енергія активної молекули, що приводить до хімічного реагування. Проте, як відмічено в пункті 3.1, в дослідах зазвичай визначають вдавану енергію активації, яка відрізняється від істинної на величину теплоти адсорбції кисню (рис.3.1):

$$E_{вдав} = E - Q_{адс},$$

де $Q_{адс} = -\Delta H_{адс} = 42$ кДж/моль – теплота адсорбції кисню на платині.

Фактично це означає, що частина кінетичної енергії витрачається на від'єднання адсорбованого кисню для участі в реакції.

Тоді закон Арреніуса представиться у вигляді:

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

А величина вдаваного передекспоненціального множника рівна

$$k_{0вдав} = k_0 \exp\left(\frac{Q_{адс}}{RT}\right) = 279\exp\left(\frac{42000}{8.31\cdot 1000}\right) = 4.4\cdot 10^4 \text{ (м/с)}.$$

Відповідь: $k_0 = 279$ м/с; $k_{0вдав} = 4.4\cdot 10^4$ м/с.

Задача 3.2. Оцінити відносну роль термодифузії домішки водню в повітрі при його окисленні на платиновому дроті каталізатора діаметром 100 мкм і температурою 800 К. Температура повітря $T_g = 300$ К

Розв'язок. З урахуванням термодифузії поверхнева концентрація домішки горючого газу визначається згідно виразу

$$Y_{as} = (Y_a + \Delta Y_a)\left(1 + \frac{k\cdot \rho_{gs}}{\beta_a \cdot \rho_g}\right)^{-1},$$

$$\Delta Y_a = \frac{\left(T - T_g\right)}{T} Le^m \left(2 - n\right) Y_a.$$

Оскільки швидкість окислення горючого газу пропорційна його концентрації, то для з'ясування відносної ролі термодифузії за даних умов можна використати наступне відношення

$$\varphi = \frac{W_{as(td)}}{W_{as}} = \frac{Y_{as(td)}}{Y_{as}} = \frac{\Delta Y_a}{Y_a + \Delta Y_a}.$$

Для водню число *Le* близьке до 3. Для повітря величина $n = 1.75$. Для дроту приймемо $m = 0.33$ (дротик обдувається газовою сумішшю). В результаті підстановки маємо

$$\varphi\left(H_2\right) = \frac{\frac{T - T_g}{T} Lu^m \left(2 - n\right)}{1 + \frac{T - T_g}{T} Lu^m \left(2 - n\right)} = 0.183.$$

Це означає, що при даній температурі 18.3% каталітичного перетворення водню на платині здійснюється завдяки термодифузії.

Відповідь: 18.3 %

Задача 3.3. Визначити поверхневу концентрацію водню платинової частинки діаметром 100 мкм і температурою 800 К. Температура повітря $T_g = 300$ К. Масова частка водню в повітрі 0.2%. Як зміниться поверхнева концентрація водню на нитці діаметром 200 мкм, 50мкм?

Розв'язок. З урахуванням термодифузії поверхнева відносна масова концентрація домішки горючого газу визначається згідно виразу (3.2.4):

$$Y_{as} = (Y_a + \Delta Y_a)\left(1 + \frac{k\rho_{gs}}{\beta_a \rho_g}\right)^{-1}, \Delta Y_a = \frac{\left(T - T_g\right)}{T} Lu^m \left(2 - n\right) Y_a,$$

$$\beta_a = \frac{D_a \cdot Sh}{d},\ D_a = D_{a,o}\left(\frac{T + T_g}{2T_0}\right)^n \left(\frac{P_o}{P}\right).$$

Величина всередині перших дужок не залежить від розміру і рівна:

$$Y_a + \Delta Y_a = 0.002 + \frac{800-300}{800} \cdot 3^{0.33} \cdot (2-1.75) 0.002 = 0.00245 .$$

Для розрахунку дифузійно-кінетичного відношення візьмемо кінетичні параметри E = 55 кДж/моль, $k_0 = 0.8 \cdot 10^6$ м/с, $D_{a0} = 0.6 \cdot 10^{-4}$ м^2/с, m = 0.33, Sh = 2, T_0 = 293 К, ρ_{g0} = 1.293 кг/м^3. В результаті маємо для частинки 100 мкм

$$\frac{k\rho_{gs}}{\beta_a \rho_g} = \frac{k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}{D_{a0}\left(\frac{T+T_g}{2T_0}\right)^n Sh} \frac{T_*}{T} d = 11.6.$$

Для частинки 200 мкм це відношення рівне 23.2, а для 50 мкм – 5.8.

В результаті маємо, що масова частка водню Y_{as} для частинки 50, 100 і 200 мкм рівні, відповідно, 0.037, 0.019 і 0.010%.

Відповідь: 0.037, 0.019 и 0.010%.

Задача 3.4. Визначити швидкість утворення води при безполуменевому горінні домішки водню Y_a = 1% на платиновій нитці діаметром 100 мкм і температурою 800 К. Температура повітря T_g = 300 К .

Розв'язок. Швидкість утворення води при безполуменевому горінні домішки водню в повітрі згідно брутто-рівняння $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$ визначається через швидкість перетворення водню:

$$W_{as(H_2O)} = \frac{M_{(H_2O)}}{M_{(H_2)}} W_{as(H_2)},$$

$$W_{as} = \frac{M_b}{M_a} k\rho_{gs} Y_{as}.$$

Використовуючи дані попередньої задачі, отримаємо

$$W_{as(H_2O)} = \frac{18}{2} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \rho_{g0} \frac{T_0}{T} Y_{as} = 0.178 \text{ кг/(м}^2\text{с)}.$$

Відповідь: $W_{as(H_2O)}$ = 0.178 кг/(м^{2}с).

Завдання для самостійного розв'язку

1. Визначите режим протікання каталітичної реакції окислення аміаку на платиновому дроті діаметром 200 мкм і температурі 1000 К.

2. У скільки разів відрізняються енергії активації гомогенною і гетерогенною каталітичних реакцій при температурі 1000 К, якщо їх швидкості відрізняються в 10 раз?

3. Визначити швидкість безполуменевого горіння домішки водню Y_a=1% на платиновій нитці діаметром 100 мкм і температурою 800 К. Температура повітря T_g = 300 К .

4. Визначити щільність масового потоку водню до поверхні платинової нитки діаметром 100 мкм і температурою 800 К. Температура повітря T_g = 300 К.

IV. МАСООБМІН І КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ ВУГЛЕЦЕВИХ ЧАСТИНОК

§ 4.1. Схема окислення вуглецю

Окислення вуглецю – гетерогенний процес, що визначається як кінетикою горіння (на поверхні і в глибині) вуглецевого масиву частинки, так і дифузійним переносом кисню і продуктів згорання при поверхні частинки. Вуглець коксу палива – практично чистий вуглецевий матеріал, по своїй структурі він близький до графіту. Кристалографічними дослідженнями вуглецю коксового залишку частинок твердого палива встановлено, що їх поверхні мають кристалічні включення і навіть окремі монокристали. Разом з цим вуглецева поверхня порізана величезною кількістю мікротріщин і пор найрізноманітнішої форми і розмірів. Нерівномірність, шорсткість і пористість структури вуглецевої поверхні є наслідком відсутності чіткої кристалічної структури вуглецю палива. Вуглець коксу має ще більш порувату поверхню, оскільки виділення вологи і летючих приводить до утворення нових пор, до збільшення їх розмірів. Пори, проникаючи глибоко всередину вуглецевої частинки і з'єднуючись між собою, утворюють широку внутрішню поверхню вуглецевої частинки, іноді значно переважаючу зовнішню. За певних умов окислювач може проникнути глибоко в пори і тоді реакція відбувається і всередині частинки, на її внутрішній поверхні. Нехтування внутрішнім реагуванням може привести в деяких умовах до серйозних помилок при обробці експериментального матеріалу і розрахунках вигорання.

До теперішнього часу можна вважати загальновизнаним послідовний стадійний характер окислення вуглецю. Вважається, що взаємодія вуглецю з окислювачем протікає за участю проміжних нестабільних утворень, які протягом більш менш тривалого часу знаходяться в адсорбованому перебуванні на зовнішній поверхні вуглецевого масиву і на поверхні пір. Таким чином, взаємодія йде через утворення адсорбованого шару газу на вуглецевій поверхні.

При взаємодії вуглецю коксових частинок з киснем в процесі хемосорбції утворюються оксид і діоксид вуглецю. Атоми кисню, що знаходяться поблизу вуглецевої поверхні, адсорбуються на поверхні і утримуються на ній за рахунок хімічних сил (механізм Ленгмюра). При цьому відбувається глибоке об'єднання атомів кисню і вуглецю з утворенням складних гіпотетичних утворень типу C_xO_y. Ці утворення (комплекси) розпадаються після закінчення деякого часу з виділенням CO і CO_2. Вже при температурах вище 600-800 К сорбційні процеси протікають практично миттєво, і механізм окислення набуває ударний характер.

Хімічна взаємодія вуглецевої частинки з киснем сухого повітря можна представити у вигляді наступних гетерогенних реакцій:

$$C+O_2=CO_2 \text{ (I)}, \qquad 2C+O_2=2CO \text{ (II)},$$

які протікають з виділенням теплоти.

У об'ємі між частинками (в умовах сукупності) додатково протікає гомогенна екзотермічна хімічна реакція:

$$2CO+O_2=2CO_2 \text{ (III)}.$$

На поверхні розігрітої частинки можливе відновлення вуглекислоти:

$$C+CO_2=2CO \text{ (IV)},$$

яка протікає ендотермічно.

Реакції (I), (II) називають первинними, (III), (IV) – вторинними. За певних умов або первинні, або вторинні реакції можуть грати основну роль в процесі горіння вуглецевої частинки.

Зручно аналізувати процес горіння за допомогою критерію Семенова. Цей критерій дозволяє оцінити роль гомогенної реакції (III) у вигоранні вуглецевої частинки

$$Se_3=\frac{\sqrt{k_3 D}}{\beta},\ k_3=k_{03}\exp\left(-\frac{E}{RT_g}\right),\ D=D_0\frac{P_0}{P}\left(\frac{T_*}{T_0}\right)^n,\ T_{g*}=\frac{T_g+T_{g\infty}}{2},$$

де k_3 – константа швидкості хімічної реакції (III), 1/с; D – коефіцієнт дифузії кисню, м^2/с; D_0 – коефіцієнт дифузії кисню в повітрі при T_0 = 273 К, м^2/с; T_{g*} – середня температура, К; β – коефіцієнт масообміну вуглецевої частинки, м/с; T_g, $T_{g\infty}$ – температура газу всередині сукупності і на її границі, К; P, P_0 – тиск газу при температурі T і T_0, відповідно; n – показник ступеня температурної залежності коефіцієнта дифузії в газі (для ідеального газу n = 1.5).

Розрахунки показують, що при $Se_3 \le 0.4$ можна нехтувати гомогенною хімічною реакцією доокислення CO до CO_2 в межах приведеної плівки. Такий випадок має місце при горінні дрібних частинок пилу в умовах помірних температур 1200 – 1600 К, характерних для пиловугільних топкових пристроїв. Тому надалі гомогенну реакцію (III) враховувати не будемо.

Хімічна реакція (IV) із-за великої енергії активації ($E_4/E_1 \approx 2.2$) і відносно малої концентрації CO_2 на поверхні частинки може вносити істотний внесок тільки при досить високих температурах. В умовах топкових процесів при аналізі теплообміну вуглецевої частинки її можна не враховувати.

Є величезний експериментальний матеріал за визначенням кінетичних констант реакцій вуглецю різних видів палива з газами. Велика відмінність енергій активації навіть для одного виду вуглецевого матеріалу викликана не тільки неоднорідністю вуглецевих матеріалів, але і недостатньо строгим врахуванням дифузійного впливу. Багато дослідників зважаючи на складність розділення реакцій (I) і (II) вуглецю з киснем користуються сумарними константами цих реакцій, визначення яких ускладнене внаслідок великого теплового ефекту реакцій, що приводить до розігрівання поверхні частинок і зміни констант.

Константи швидкостей хімічних реакції (I) – (IV) збільшується зі зростанням температури за законом Арреніуса

$$k_i=k_{0i}\exp\left[-\frac{E_i}{RT}\right]. \qquad (4.1.1)$$

Обробка експериментальних даних по кінетиці взаємодії вуглецю з газами в напівлогарифмічних координатах Арреніуса показує, що лінії залежності логарифма константи швидкості реакції від зворотної температури по мірі зрос-

тання температури сходяться, що дозволяє зробити припущення про наявність деякої умовної точки – полюса.

Введення полюса, в якому сходяться лінії констант швидкостей реакцій, дозволяє зв'язати між собою енергію активації та передекспоненціальний множник

$$k_{0i} = k_* \exp\left[\frac{E_i}{RT_*}\right],$$

Це дає можливість виразити константу швидкості реакції, знаючи тільки енергію активації, через координати полюса k_* і T_* по формулі

$$k_i = k_* \exp\left[-\frac{E_i}{RT}\left(1-\frac{T}{T_*}\right)\right]. \qquad (4.1.2)$$

Аналіз експериментального матеріалу приводить до висновку, що полюс повинен бути розташований в області достатніх високих температур. По мірі підвищення температури лінії констант швидкостей зближуються і, починаючи з деякої температури, близької до температури сублімації вуглецю, повинні зливатися в одну, оскільки зникають відмінності, викликані різною структурою і будовою грат коксу окремого вугілля. Це припущення знаходить підтвердження в дослідженнях Головіної при вивченні реакцій вуглецю з вуглекислотою, водяною парою і киснем при температурі вище 2500 К.

Одним з можливих варіантів такого полюса може бути полюс, запропонований Шестаковим, з координатами: $k_* = 100$ м/с і $T_* = 2600$ К.

Дослідження Вуліса, Померанцева та інших показують, що між значеннями енергії активації різних реакцій вуглецю з O_2 і CO_2 для одного і того ж коксу існує певний зв'язок. На підставі аналізу численних даних можна прийняти наступні співвідношення між значеннями енергії активації різних реакцій:

$$\frac{E_{2C+O_2\to 2CO}}{E_{C+O_2\to CO_2}} = 1.1,\ \frac{E_{C+CO_2\to 2CO}}{E_{C+O_2\to CO_2}} = 2.2. \qquad (4.1.3)$$

Таким чином, знаючи енергію активації тільки однієї реакції вуглецю, можна легко отримати константи інших реакцій.

§ 4.2. Кінетика окислення вуглецевих частинок

При визначенні сумарної швидкості хімічного перетворення вуглецевої частинки в результаті хімічних реакцій $C + O_2 = CO_2$ (I), $2C + O_2 = 2CO$ (II), і густини хімічного тепловиділення необхідно розглянути процеси, які відбуваються на поверхні частинки і всередині неї на поверхні пор.

Згідно визначення швидкість хімічного реагування вуглецевої частинки за киснем і вуглецем є швидкість зменшення маси кисню і вуглецю, відповідно, в процесі реагування, яка приходить на одиницю зовнішньої поверхні частинки:

$$W_{O_2} = -\frac{1}{\pi d^2}\frac{\partial m_{O_2}}{\partial t}, \qquad W_C = -\frac{1}{\pi d^2}\frac{\partial m_C}{\partial t}.$$

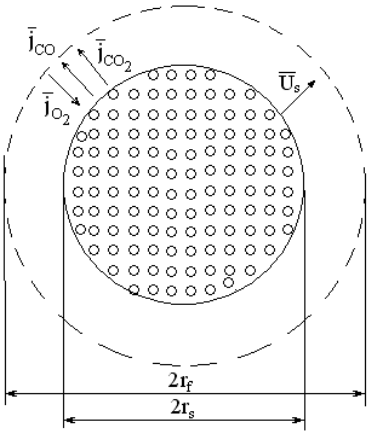


Рис. 4.1. Частинка вуглецю

Сумарну швидкість хімічного реагування вуглецевої частинки по кисню представимо як суму швидкостей реагування по кисню кожної з двох основних реакцій на поверхні частинки і пор всередині неї:

$$W_{O_2} = \left(W_{O_2}\right)_{I,v} + \left(W_{O_2}\right)_{II,v} + \left(W_{O_2}\right)_{I,s} + \left(W_{O_2}\right)_{II,s}.$$

На поверхні частинки швидкості окислення по кисню визначимо згідно законам діючих мас і Арреніуса

$$\left(W_{O_2}\right)_{I,s} = k_1 \rho_{gs} Y_{O_2 s}, \qquad \left(W_{O_2}\right)_{II,s} = k_2 \rho_{gs} Y_{O_2 s}, \tag{4.2.1}$$

$$k_1 = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad k_2 = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right),$$

де $(W_{O_2})_{I,s}$, $(W_{O_2})_{II,s}$ – швидкості хімічних реакцій по кисню в реакції (I) і (II) на поверхні частинки, кг/(м^{2}с); $\rho_{g,s}$ – густина газу на поверхні частинки, кг/м^3; k_1, k_2 – константи швидкостей хімічних реакції (I) і (II), відповідно, м/с; k_{01}, k_{02} – передекспоненціальні множники, м/с; E_1, E_2 – енергії активації, Дж/моль; T – температура частинки, К; R – універсальна газова стала, Дж/(моль·К); $Y_{O_2,s}$ – відносна масова концентрація кисню на поверхні частинки.

Кінетика кожній з цих реакцій всередині частинки визначається питомою поверхнею пор та середньою концентрацією кисню по частинці

$$\left(W_{O_2}\right)_{I,v} = \frac{F_v d}{6} k_1 \rho_{gs} \left\langle Y_{O_2} \right\rangle_v, \ \left(W_{O_2}\right)_{II,v} = \frac{F_v d}{6} k_2 \rho_{g,s} \left\langle Y_{O_2} \right\rangle_v, \tag{4.2.2}$$

де $\dfrac{F_v d}{6} = \dfrac{\sum_i N_i S_i}{S}$ – відношення поверхні всіх пор до зовнішньої поверхні частинки, F_v – питома поверхня пор, тобто загальна поверхня пор в одиниці об'єму частинки, $\left\langle Y_{O_2} \right\rangle_v$ – середнє значення концентрації по об'єму частинки.

Таким чином, з врахуванням (4.2.1) і (4.2.2) сумарна швидкість реагування по кисню придбає вигляд

$$W_{O_2} = (k_1 + k_2)\left[1 + \frac{F_v d}{6}\frac{\langle Y_{O_2}\rangle_v}{Y_{O_2,s}}\right]\rho_{g,s} Y_{O_2,s}.$$

Сумарна швидкість хімічного реагування вуглецевої частинки визначається сумою швидкостей хімічного реагування на зовнішній поверхні та всередині пор:

$$W_C = -\frac{1}{\pi d^2}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\rho_C \pi d^3}{6}\right) = -\frac{1}{2}\rho_C \frac{\partial d}{\partial t} - \frac{1}{6} d \frac{\partial \rho_C}{\partial t} = W_{C,s} + W_{C,v}. \qquad (4.2.3)$$

Перший доданок (4.2.3) враховує реагування на поверхні вуглецевої частинки, яка приводить до зменшення її діаметру. Другий доданок (4.2.3) враховує внутрішнє реагування на поверхні пор, які приводить до зменшення густини частинки.

Зменшення діаметру частинки обумовлене хімічними реакціями (I) і (II) на її зовнішній поверхні

$$-\frac{1}{2}\rho_C \frac{\partial (d)}{\partial t} = W_{C,s},\ d(t=0) = d_b;$$

$$W_{C,s} = \frac{M_C}{M_{O_2}}\left[\left(W_{O_2}\right)_{I,s} + 2\left(W_{O_2}\right)_{II,s}\right];$$

$$W_{C,s} = \frac{M_C}{M_{O_2}}(k_1 + 2k_2)\rho_{g,s} Y_{O_2,s}. \qquad (4.2.4)$$

Швидкість хімічного перетворення вуглецю на поверхні пор в газоподібні компоненти відбувається в результаті хімічних реакцій (I) і (II):

$$W_{\tilde{N},v} = \frac{M_C}{M_{O_2}}\left[\left(W_{O_2}\right)_{I,v} + 2\left(W_{O_2}\right)_{II,v}\right],$$

або, використовуючи (4.2.2),

$$\mathrm{W_{C,v}} = \frac{M_C}{M_{O_2}}\left(k_1 + 2k_2\right)\rho_{g,s}\frac{F_v d}{6}\left\langle Y_{O_2}\right\rangle_v, \qquad (4.2.5)$$

що приводить до зменшення густини частинки з часом згідно закону

$$-\frac{1}{6} d \frac{\partial\, \rho_C}{\partial\, t} = W_{\tilde{N},v},\ \rho_C(t=0) = \rho_b.$$

Тут M_C, M_{O_2} – молярні маси вуглецю і кисню.

Сумарна швидкість хімічного реагування поруватої вуглецевої частинки по вуглецю на основі формул (4.2.4) і (4.2.5)

$$W_C = \frac{M_C}{M_{O_2}}\left(k_1 + 2k_2\right)\left[1 + \frac{F_v d}{6}\frac{\langle Y_{O_2}\rangle}{Y_{O_2,s}}\right]\rho_{g,s} Y_{O_2,s} \quad . \qquad (4.2.6)$$

Таким чином, діаметр і густина поруватої частинки зменшуються з часом згідно наступного диференціального рівняння

$$-\frac{1}{2}\rho_C\frac{\partial(d)}{\partial t}=\frac{M_C}{M_{O_2}}(k_1+2k_2)\rho_{gs}Y_{O_2,s},\qquad d(t=0)=d_b,\qquad (4.2.7)$$

$$-\frac{1}{6}d\frac{\partial\rho_C}{\partial t}=\frac{\sum_i N_iS_i}{\pi d^2}\frac{M_C}{M_{O_2}}\left(k_1+2k_2\right)\rho_{gs}\left\langle Y_{O_2}\right\rangle_v,\qquad \rho_C(t=0)=\rho_{Cb},\qquad (4.2.8)$$

де d_b – початковий діаметр частинки, м; ρ_b – початкова густина частинки кг/м^3.

§ 4.3. Розв'язок задачі внутрішньої дифузії

Середнє за об'ємом значення відносної концентрації кисню знайдемо з розв'язку задачі дифузії за наявності хімічних реакцій (I) і (II) всередині частинки: Для цього запишемо стаціонарне рівняння дифузії (2-й закон Фіка) в безрозмірному вигляді:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\rho_{gs}D_v\frac{\partial Y_{O_2}}{\partial r}\right)-\left(W_{O_2}\right)_{I,v}-\left(W_{O_2}\right)_{II,v}=0,$$

або

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(4\pi r^2\rho_{gs}D_v\frac{\partial Y_{O_2}}{\partial r}\right)-4\pi r^2\frac{\sum_i N_iS_i}{V}(k_1+k_2)\rho_{gs}Y_{O_2}=0.$$

В безрозмірному вигляді рівняння внутрішньої дифузії кисню

$$\frac{1}{\xi^2}\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\xi^2\frac{\partial Y_{\hat{I}_2}}{\partial\xi}\right)-Sa_v^2Y_{\hat{I}_2}=0,\qquad (4.3.1)$$

$$\xi=\frac{r}{r_s},\ Se_v=\sqrt{\frac{(k_1+k_2)r_s^2F_v}{D_v}}.$$

де ξ – безрозмірна координата; r, r_s – радіальна координата і радіус зовнішньої поверхні частинки, м; Se_v – критерій Семенова; D_v – коефіцієнт внутрішньої дифузії, м^2/с.

Сформулюємо для нього граничні умови

$$\xi^2\frac{\partial Y_{O_2}}{\partial\xi}\bigg|_{\xi=0}=0,\qquad Y_{\hat{I}_2}(\xi=1)=Y_{\hat{I}_2,s},\qquad (4.3.2)$$

Зробимо заміну $Y^*_{O_2}=Y_{O_2}\xi$ і проведемо ряд перетворень

$$\xi^2\frac{\partial Y_{O_2}}{\partial\xi}=\xi^2\frac{\partial\left(\frac{Y^*_{O_2}}{\xi}\right)}{\partial\xi}=\xi\frac{\partial Y^*_{O_2}}{\partial\xi}-Y^*_{O_2}.$$

Далі проінтегруємо даний вираз по ξ:

$$\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\xi^2\frac{\partial Y_{O_2}}{\partial\xi}\right)=\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\xi\frac{\partial Y^*_{O_2}}{\partial\xi}-Y^*_{O_2}\right)=\frac{\partial Y^*_{O_2}}{\partial\xi}+\xi\frac{\partial^2Y^*_{O_2}}{\partial\xi^2}-\frac{\partial Y^*_{O_2}}{\partial\xi}=\xi\frac{\partial^2Y^*_{O_2}}{\partial\xi^2}.$$

Помноживши отриманий вираз на ξ, вираз (4.3.1) представимо в виді

$$\frac{\partial^2 Y_{O_2}^*}{\partial \xi^2} - Se_v^2 Y_{O_2}^* = 0.$$

Розв'язок даного диференціального рівняння має вигляд:

$$Y_{O_2}^* = a_1 \exp(Se_v \xi) + a_2 \exp(-Se_v \xi).$$

Роблячи зворотну заміну і використовуючи першу граничну умову, отримаємо:

$$\xi^2 \frac{\partial Y_{O_2}}{\partial \xi}\bigg|_{\xi=0} = -\left(a_1 \exp(Se_v \xi) + a_2 \exp(Se_v \xi)\right) + \xi\left(a_1 \exp(Se_v \xi) - a_2 \exp(-Se_v \xi)\right) = 0,$$

звідки $a_1 = -a_2$.

Використовуючи другу граничну умову

$$Y_{O_2}\big|_{\xi=1} = \frac{1}{\xi}\left[a_1 \exp(Se_v \xi) - a_1 \exp(-Se_v \xi)\right]\big|_{\xi=1} = 2a_1 sh\left(Se_v\right) = Y_{O_2 S},$$

отримаємо значення невідомої константи: $a_1 = \dfrac{Y_{O_2 S}}{2sh\left(Se_v\right)}$.

В результаті приведених перетворень знайдемо концентрацію кисню всередині поруватої частинки:

$$Y_{O_2}(\xi) = \frac{1}{\xi}\frac{Y_{O_2 S}}{2sh\left(Se_v\right)}\left[\exp(Se_v \xi) + \exp(-Se_v \xi)\right] = \frac{1}{\xi} Y_{O_2 S} \frac{sh\left(Se_v \xi\right)}{sh\left(Se_v\right)}$$

або

$$Y_{\hat{I}_2}\left(\frac{r}{r_S}\right) = Y_{\hat{I}_2 s}\frac{r_S}{r}\frac{sh\left(Se_v\right)\dfrac{r}{r_S}}{shSe_v}. \qquad (4.3.3)$$

Середнє значення концентрації кисню в об'ємі пор знайдемо з умови повного реагування кисню, який проник вглиб частинки, використовуючи (4.3.3):

$$\left(W_O\right)_{I,v} + \left(W_O\right)_{II,v} = -D_V \rho_{gs} \frac{\partial Y_{O_2}}{\partial r}\bigg|_{r_S - 0} = (k_1 + k_2)\rho_{gs}\frac{F_v d}{6}\left\langle Y_{O_2}\right\rangle_V.$$

Звідси

$$\left\langle Y_{O_2}\right\rangle_v = Y_{O_2,s}\frac{k_v}{(k_1 + k_2)}\frac{6}{F_v d},\ \ k_v = \frac{D_v}{r_s}\left(Se_v cthSe_v - 1\right), \qquad (4.3.4)$$

де k_v – ефективна константа внутрішнього реагування; м/с.

Використовуючи (4.3.4), диференціальне рівняння для густини частинки (4.2.8) зведеться до вигляду:

$$\frac{1}{6} d \frac{\partial \rho_C}{\partial t} = \frac{M_C}{M_{O_2}}\left(k_1 + 2k_2\right)\frac{k_v}{k_1 + k_2}\rho_{gs} Y_{O_2 s}. \qquad (4.3.5)$$

Сумарна швидкість хімічного реагування поруватої вуглецевої частинки (4.2.6) в результаті визначається як

$$W_C = \frac{M_C}{M_{O_2}}\left(k_1 + 2k_2\right)\left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right]\rho_{g,s} Y_{O_2,s}. \qquad (4.3.6)$$

Відомо, що в практичній теорії горіння [2, 4] поруватої речовини описується питомою поверхнею пор F_v (відношення поверхні пір до об'єму частинки) і поруватість χ (відношення об'єму пор до об'єму частинки)

$$\chi = 1 - \frac{\rho_C}{\rho_{real}},$$

де ρ_{real} – густина суцільної речовини частинки. Поточне значення питомою поверхнею пор F_v визначається через χ і поточне значення густини частинки

$$\frac{F_v}{F_{v0}} = \frac{\chi(1-\chi)}{\chi_b(1-\chi_b)} = \left(\frac{1-\rho_C/\rho_{real}}{1-\rho_{Cb}/\rho_{real}}\right)\cdot\frac{\rho_C}{\rho_{Cb}}, \qquad (4.3.7)$$

де F_{v0} і χ_b – початкова питома поверхня пор і поруватість.

Врахування впливу густини частинки на коефіцієнт внутрішньої дифузії проводиться через поруватість частинки

$$D_v = \chi^2 \cdot D_g \ , \ \ D_g = D_{g0}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{n+1}\frac{P_0}{P}, \qquad (4.3.8)$$

де D_g – коефіцієнт дифузії кисню в газі, м^2/с.

§ 4.4. Стефанівська течія

З появою на поверхні частинки нових мас газоподібних продуктів хімічних реакцій (I) і (II), виникає стефанівська течія – додатковий масовий і тепловий потоки, направлені від поверхні частинки. Отже, тепломасообмін і хімічне перетворення вуглецевих частинок в повітрі потрібно розглядати з урахуванням стефанівської течії на їх поверхнях. При хімічних реакціях на поверхні частинки потоки вихідних речовин до поверхні і потоки продуктів реакцій від поверхні зв'язані стехіометричним співвідношенням. Загальний тиск повинен зберегтися незмінним.

З урахуванням стефанівської течії повний масовий потік азоту (нейтральний компонент) дорівнює нулю

$$I_{N_2} = 4\pi r^2 D_{N_2}\rho_g\frac{\partial Y_{N_2}}{\partial r} - 4\pi r^2\rho_g U_r Y_{N_2} = 0, \qquad (4.4.1)$$

$$\rho_g = \rho_{g0}\frac{T_0}{T_*}, \quad T_* = \frac{1}{2}\left(T + T_{g\infty}\right),$$

де $Y_{N_2,s}$ – відносна масова концентрація азоту, ρ_g – середня густина газу всередині приведеної плівки, кг/ м ^{3}; $T_{g\infty}$ – температура газу далеко від частинки, К.

Масовий потік кисню через будь-яку сферичну поверхню в межах приведеної плівки дорівнює сумарній швидкості хімічного реагування поруватої вуглецевої частинки по кисню W_{O_2} на всій поверхні частинки:

$$I_{O_2} = 4\pi r_s^2 W_{O_2},$$

$$I_{O_2} = 4\pi r^2 D_{O_2} \rho_g \frac{\partial Y_{O_2}}{\partial r} - 4\pi r^2 \rho_g U_r Y_{O_2} = 4\pi r_s^2 \left(k_1 + k_2\right)\left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1\right)\rho_{gs} Y_{O_2 s}. \quad (4.4.2)$$

Аналогічно для масових потоків двоокису і окислу вуглецю I_{CO_2} і I_{CO} запишемо

$$I_{CO_2} = -4\pi r^2 D_{CO_2} \rho_g \frac{\partial Y_{CO_2}}{\partial r} + 4\pi r^2 \rho_g U_r Y_{CO_2} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} 4\pi r_s^2 k_1 \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1\right)\rho_{gs} Y_{O_2 s}, \quad (4.4.3)$$

$$I_{CO} = -4\pi r^2 D_{CO} \rho_g \frac{\partial Y_{CO}}{\partial r} + 4\pi r^2 \rho_g U_r Y_{CO} = \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} 4\pi r_s^2 k_2 \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1\right)\rho_{gs} Y_{O_2 s}. \quad (4.4.4)$$

де $Y_{CO_2,s}$, $Y_{CO,s}$ – відносні масові концентрації двоокису і окислу вуглецю на поверхні частинки; M_{CO_2}, M_{CO} – молярні маси двоокису і окислу вуглецю, кг/моль.

Використовуючи умову сталості тиску на поверхні частинки, яке еквівалентне $Y_{O_2} + Y_{CO_2} + Y_{CO} + Y_{N_2} = 1$, і припускаючи, що коефіцієнти дифузії компонент газової суміші рівні $D = D_{O_2} = D_{CO_2} = D_{CO} = D_{N_2}$ з (4.4.1) – (4.4.4) отримаємо,

$$I_{CO_2} + I_{CO} - I_{O_2} - I_{N_2} = \frac{M_C}{M_{O_2}}\left(k_1 + 2k_2\right)\left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1\right)\rho_{gs} Y_{O_2 s},$$

$$4\pi r^2 \rho_g U_r = 4\pi r_s^2 \rho_{gs} U_s = 4\pi r_s^2 W_C. \quad (4.4.5)$$

Тобто масова швидкість стефанівської течії на поверхні частинки визначається швидкістю хімічного перетворення твердого вуглецю частинки в газоподібні компоненти.

§ 4.5. Приведена плівка. Вплив конвекції. Поверхневі концентрації газових компонент і швидкості реакцій

Тепловий потік через будь-яку поверхню радіусу r в межах приведеної плівки зв'язаний зі швидкістю стефанівської течії:

$$\dot{Q}_g = -4\pi r^2 \lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial r} + 4\pi r^2 \rho_g U_r c_g T_g = 4\pi r_s^2 q_g, \quad (4.5.1)$$

$$\lambda_g = \lambda_{g.0}\left(\frac{T_*}{T_0}\right)^{0.75},$$

де T_g – температура газу на відстані r від центру частинки, К; λ_g – коефіцієнт теплопровідності газу, Вт/(м·К), q_g – густина теплового потоку на поверхні частинки, Вт/ м^2·К).

Використовуючи отриманий вираз для швидкості стефанівської течії (4.4.5), можна з (4.4.1) – (4.4.4) і (4.5.1) у загальному вигляді отримати профілі концентрацій газоподібних компонентів ($Y_{O_2}(r), Y_{CO_2}(r), Y_{CO}(r), Y_{N_2}(r)$) і температури газу всередині приведеної плівки $r_s < r < r_f$, (де r_f – радіус приведеної

плівки) з розв'язку рівнянь дифузії і нерозривності для відповідних газоподібних компонентів і рівняння теплопровідності:

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 D_g \rho_g \frac{\partial Y_i}{\partial r}\right) = \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \rho_g U Y_i\right) \tag{4.5.2}$$

з такими граничними умовами: $Y_i\left(r = r_s\right) = Y_{is}$, $Y_i\left(r = r_f\right) = Y_{i\infty}$.

Вирішення рівняння дифузії має вигляд:

$$\frac{r^2 D_g \rho_g}{r_s^2 U_s \rho_{gs}} \frac{\partial Y_i}{\partial r} = Y_i - a_1,$$

де a_1 – деяка стала, яку знайдемо пізніше.

Провівши заміну змінних:

$$\xi_s = \frac{U_s \rho_{gs}}{\beta \rho_g} = \frac{U_s \rho_{gs} 2 r_s}{D_g Nu \rho_g},\ \xi = \xi_s \frac{r_s}{r},\ \xi_f = \xi_s \frac{r_s}{r_f} = \xi_s\left(1 - \frac{2}{Nu}\right),\ \beta = \frac{D_g Nu}{2 r_s};$$

і врахувавши, що $\frac{\partial Y_i}{\partial r} = \frac{\partial Y_i}{\partial \xi}\frac{\partial \xi}{\partial r} = -\frac{\partial Y_i}{\partial \xi}\frac{r_s}{r^2}\xi_s$, рівняння (4.5.2) можна звести до виду:

$$-\frac{\partial Y_i}{\partial \xi} - \frac{Nu}{2} Y_i = a_1 \frac{Nu}{2} \tag{4.5.3}$$

з граничними умовами $Y_i\left(\xi_s\right) = Y_{is}$, $Y_i\left(\xi_f\right) = Y_{i\infty}$. Вирішення рівняння (4.5.3) має такий вигляд $Y_i = a_1 + a_2 \exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi\right)$, і, враховуючи граничні умови, маємо:

$$\begin{cases} Y_{iS} = a_1 + a_2 \exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_s\right) \\ Y_{i\infty} = a_1 + a_2 \exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_f\right) \end{cases}.$$

Далі знаходимо сталі інтегрування:

$$Y_{i\infty} - Y_{is} = a_2\left(\exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_f\right) - \exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_s\right)\right) = a_2 e^{-\frac{Nu}{2}\xi_f}\left(1 - \exp\left(-\xi_s\right)\right).$$

Оскільки $\exp\left(-\frac{Nu}{2}\left(\xi_s - \xi_f\right)\right) = \exp\left(-\xi_s\right)$, то $a_2 = \frac{Y_{i\infty} - Y_{is}}{\exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_f\right)\left(1 - \exp\left(-\xi_s\right)\right)}$.

Підставляючи значення сталої a_2 у систему, знайдемо невідому сталу a_1: $a_1 = Y_{iS} - \frac{Y_{i\infty} - Y_{iS}}{\left(1 - \exp\left(-\xi_s\right)\right)}\exp\left(-\xi_s\right)$. В результаті отримуємо кінцевий вираз:

$$Y_i = Y_{iS} + \left(Y_{i\infty} - Y_{iS}\right)\frac{\exp\left(-\xi_s\right) - \exp\left(-\frac{Nu}{2}\left(\xi - \xi_f\right)\right)}{\exp\left(-\xi_s\right) - 1},$$

яке зводимо до вигляду:

$$\frac{Y_i - Y_{is}}{Y_{i\infty} - Y_{is}} = \frac{\exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi\right) - \exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_s\right)}{\exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_f\right) - \exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_s\right)}, \tag{4.5.4}$$

$$\xi_s = \frac{U_s \rho_{gs}}{\beta \rho_g} = \frac{U_s \rho_{gs} d}{DNu \rho_g},\ \xi_s = \frac{M_C}{M_{O_2}} \frac{k_1 + 2k_2}{\beta} \frac{\rho_{gs}}{\rho_g} \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1\right) Y_{\hat{I}_2 s},\ \xi_f = \xi_s \frac{r_s}{r_f},$$

$$\beta = \frac{DNu}{d},\ D = a_g,\ a_g = \frac{\lambda_g}{c_g \rho_g},\ c_g = c_{g0} + 0.18\left(T_* - T_0\right).$$

Тут Y_{if} – концентрація відповідних газоподібних компонентів на границі приведеної плівки; Y_{is} – концентрація відповідних газоподібних компонентів на поверхні вуглецевої частинки; ξ – безрозмірна координата; β – коефіцієнт масообміну частинки, м/с; ξ_s – безрозмірна швидкість стефанівської течії.

На поверхні і за межами приведеної плівки концентрація кисню і температура газу не змінюється. Радіус приведеної плівки r_f враховує вплив природної і вимушеної конвекції на теплові і масові потоки та визначається радіусом частинки і критерієм Нуссельта.

Для визначення радіусу приведеної плівки запишемо рівняння для визначення коефіцієнта масообміну:

$$\beta \rho_g \left(Y_{is} - Y_{i\infty}\right) = -D_i \rho_{gs} \left.\frac{\partial Y_i}{\partial r}\right|_s, \tag{4.5.5}$$

де β – коефіцієнт масообміну, м/с.

Введемо безрозмірний критерій Нуссельта (дифузійний)

$$Nu_D = Sh = \frac{\beta \cdot 2r_s}{D_i}.$$

Запишемо стаціонарне рівняння дифузії в газовій фазі:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(D_i r^2 \frac{\partial Y_i}{\partial r}\right) = 0$$

і доповнимо його граничними умовами $Y_i\left(r = r_s\right) = Y_{is}$ и $Y_i\left(r = r_f\right) = Y_{i\infty}$.

Вирішуючи це рівняння, знайдемо явний вираз для концентрації:

$$Y_i(r) = Y_{is} + \frac{Y_{is} - Y_{i\infty}}{\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_s}} \cdot \frac{1}{r} + \frac{Y_{is} - Y_{i\infty}}{\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_s}} \cdot \frac{1}{r_s}. \tag{4.5.6}$$

Використовуючи (4.5.6), знайдемо градієнт концентрації і підставимо його в рівняння (4.5.5). Тоді отримаємо:

$$\frac{Nu_D D_i}{2r_s}\left(Y_{is} - Y_{i\infty}\right) = -D_i \frac{\left(Y_{is} - Y_{i\infty}\right)}{\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_s}} \cdot \frac{1}{r_s^2},$$

звідки після скорочень отримаємо кінцевий вираз:

$$\frac{r_s}{r_f} = 1 - \frac{2}{Nu_D} \quad \text{або} \quad \frac{r_f}{r_s} = \frac{Nu_D}{Nu_D - 2}. \tag{4.5.7}$$

За допомогою приведеної плівки можна врахувати вплив відносної швидкості руху частинки на кінетику хімічних реакцій і масообмін. В разі відсутності вимушеної і природної конвекції (частинка нерухома відносно газу, $Nu_D = 2$) радіус приведеної плівки r_f дорівнює нескінченності. Із зростанням інтенсивності вимушеної та природної конвекції ($Nu_D \to \infty$) r_f зменшується, наближаючись до радіусу частинки r_s.

Залежність числа Нуссельта від числа Рейнольдса для сферичної частинки можна визначити згідно формули Сокольського

$$Nu = 2 + 0.16\,\mathrm{Re}^{2/3},\ \mathrm{Re} = \frac{\omega d}{\nu_g},\ \nu_g = a_g\, Pr. \tag{4.5.8}$$

Знайдемо концентрацію кисню на поверхні частинки $Y_{O_2 s}$ з рівності масового потоку кисню на поверхні частинки і маси кисню, який реагує на зовнішній поверхні частинки і на поверхні пор:

$$4\pi r_s^2 D_{O_2} \rho_{gs} \left.\frac{\partial Y_{O_2}}{\partial r}\right|_s - 4\pi r_s^2 \rho_{gs} U_s Y_{O_2 s} = 4\pi r_s^2 \left(k_1 + k_2\right)\left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1\right)\rho_{gs} Y_{O_2 s} \tag{4.5.9}$$

Знайдемо похідну концентрації кисню по координаті, використовуючи рівняння (4.5.4):

$$\left.\frac{\partial Y_i}{\partial r}\right|_s = \frac{\partial Y_i}{\partial \xi}\frac{\partial \xi}{\partial r} = \left(Y_{i\infty} - Y_{is}\right)\frac{\exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi\right)}{\exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_f\right) + \exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_s\right)}\frac{Nu}{2}\xi\frac{r_s}{r^2}\Bigg|_s.$$

Врахувавши, що $\dfrac{\exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi\right)}{\exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_f\right) + \exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_s\right)} = \dfrac{1}{\exp\xi_s + 1}$, рівняння (4.5.9) прийме вигляд:

$$\frac{U_s}{\exp\xi_S - 1}\left(Y_{O_2\infty} - Y_{O_2 s}\right) - Y_{O_2 s} U_s = \left(k_1 + k_2 + k_v\right) Y_{O_2 s}$$

Розділяючи змінні, представимо це рівняння у вигляді:

$$Y_{O_2\infty} = \left[\left(k_1 + k_2 + k_v + U_s\right)\frac{\exp\xi_s - 1}{U_s} + 1\right] Y_{O_2 s}.$$

Врахувавши, що $Se_{s1} = \dfrac{k_1\rho_{gs}}{\beta\rho_g}$, $Se_{s2} = \dfrac{k_2\rho_{gs}}{\beta\rho_g}$, $Se_{sv} = \dfrac{k_v\rho_{gs}}{\beta\rho_g}$, $Se_{sf} = \dfrac{U_s\rho_{gs}}{\beta\rho_g}$, то для поверхневої концентрації кисню маємо:

$$Y_{O_2 s} = \frac{1}{\left(Se_{s1} + Se_{s2} + Se_{sv} + Se_{sf}\right)\left(\exp\xi_s - 1\right)\xi_s^{-1} + 1} Y_{O_2\infty}.$$

Оскільки $\xi_s << 1$, то експоненту можна розкласти в ряд Маклорена і обмежитися першим членом $\exp\xi_S \cong 1+\xi_S$. Тоді можна записати

$$\left(\exp\xi_s - 1\right)\xi_s^{-1} \approx 1.$$

В результаті ми отримали кінцевий вигляд для поверхневої концентрації кисню:

$$Y_{O_2 s} = \frac{1}{1 + Se_{s1} + Se_{s2} + Se_{sv} + Se_{sf}} Y_{O_2\infty}. \qquad (4.5.10)$$

В рівнянні (4.5.8) загальна сума всіх критеріїв Семенова, які враховують протікання реакції на поверхні і всередині вуглецевої частинки, наявність стефанівської течії, є загальний критерій Семенова. Рівняння можна також записати у вигляді

$$Y_{O_2 s} = Y_{O_2\infty}\left(1 + Se\right)^{-1}.$$

При $Se << 1$ концентрація кисню на поверхні відрізняється несуттєво від її значення в газі, реакції протікають в кінетичній області. При $Se >> 1$ концентрація кисню на поверхні частинки залежить від діаметру $Y_{O_2 s} = Y_{O_2\infty}/Se$, реакції протікають в дифузійній області.

Щоб знайти концентрацію вуглекислого газу на поверхні вуглецевої частинки, використаємо рівність масового потоку вуглекислого газу на поверхні і сумарної швидкості зовнішнього і внутрішнього реагування для хімічної реакції (I):

$$-4\pi r_s^2 D_{CO_2}\rho_{gs}\left.\frac{\partial Y_{CO_2}}{\partial r}\right|_{r_s} + 4\pi r_s^2 \rho_{gs} U_s Y_{CO_2 s} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} 4\pi r_s^2 k_1 \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1\right)\rho_{gs} Y_{O_2 s}\ .$$

Аналогічним чином знаходимо похідну концентрації вуглекислого газу від координати, використовуючи рівняння (4.5.4). Після підстановки, отримаємо:

$$-\left(Y_{CO_2\infty} - Y_{CO_2 s}\right)\frac{\rho_{gs} Y_s}{\exp\xi_S - 1} + \rho_{gs} U_s Y_{CO_2 s} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} k_1 \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right)\rho_{gs} Y_{O_2 s}$$

Оскільки $Y_{CO_2\infty} = 0$, то зрештою отримаємо:

$$Y_{CO_2 s} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} \frac{k_1 \rho_{gs}}{U_s \rho_{gs}} \frac{1}{\dfrac{1}{\exp\xi_s - 1} + 1}\left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right) Y_{O_2 s}. \qquad (4.5.11)$$

Аналогічно знайдемо концентрацію чадного газу на поверхні частинки:

$$Y_{COs} = \frac{M_{CO}}{M_{O_2}} \frac{2k_2 \rho_{gs}}{U_s \rho_{gs}} \frac{1}{\dfrac{1}{\exp\xi_s - 1} + 1}\left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right) Y_{O_2 s}. \qquad (4.5.12)$$

Використавши наближення $\xi_s << 1$ для виразів (4.5.11) і (4.5.12), отримаємо:

$$Y_{CO_2 s} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} \frac{Se_{s1}}{1 + Se_{sf}}\left(1 + \frac{Se_{sv}}{Se_{s1} + Se_{s2}}\right) Y_{O_2 s}, \qquad (4.5.13)$$

$$Y_{COs} = \frac{M_{CO}}{M_{O_2}} \frac{2Se_{s2}}{1+Se_{sf}} \left(1 + \frac{Se_{sv}}{Se_{s1}+Se_{s2}}\right) Y_{O_2 s}. \qquad (4.5.14)$$

Отримані вирази для поверхневих концентрацій (4.5.10), (4.5.13) і (4.5.14) дозволяють отримати швидкості зміни маси вуглецю, кисню, чадного і вуглекислого газу в поверхневих реакціях.

§ 4.6. Вплив температури і діаметру частинки на інтенсивність хімічних перетворень при різному тиску

Дослідним шляхом встановлено, що при швидкості потоку 0.6 м/с спостерігається рівномірне обтікання сферичної частинки діаметром 12-15 мм і після досліду при всіх температурах частинка зберегла сферичну форму.

Для реакції вуглецю з киснем в діапазоні температур 1500 К – 1900 К спостерігається невелике зменшення швидкості взаємодії O_2 з вуглецем (рис. 4.2). Далі швидкість знову росте зі збільшенням температури, а при $T > 1900$ К вона слабо залежить від температури: отже існує чітко виражена дифузійна область в широкому температурному інтервалі. З урахуванням цих результатів очевидна аномалія, яка спостерігається в процесі взаємодії вуглецю з вуглекислотою: наявність максимуму кривої для $W_{C,s}$ в області 1700-1800 К, подальше зниження $W_{C,s}$ аж до 2300 К і нове зростання $W_{C,s}$, при Т > 2300 К.

Вперше аномальна температурна залежність швидкостей реакцій $C+O_2$ і $C+CO_2$ спостерігалася у вакуумі (10^{-7} – 10^{-9} Па). Температури процесу були також високі (до 3000 К). Представлена температурна залежність $W_{C,s}$ для реакції

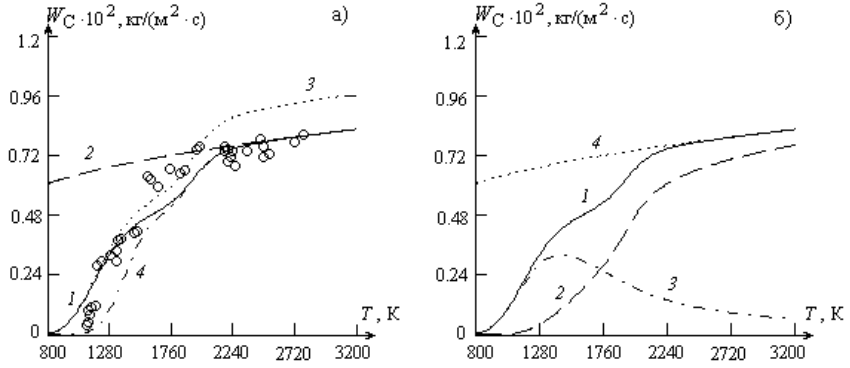


Рис. 4.2. Температурні залежності швидкості хімічних реакцій поруватих вуглецевих частинок в повітрі в повітрі для $d = 15 \cdot 10^{-3}$ м, $V = 0.6$ м/с, $T_g = 293$ К:

(а) *1* – W_C, *2* – W_C при протіканні хімічних реакцій в дифузійній області, *3* – W_C без врахування стефанівської течії, *4* – W_C без урахування внутрішнього реагування, точки – експеримент [2];

(б) *1* – W_C, *2* – $W_{C,s}$, *3* – $W_{C,v}$, *4* – W_C при протіканні хімічних реакцій в дифузійній області.

$C + CO_2$, так і для реакції $C + O_2$, при атмосферному тиску для графіту різних марок, в тому числі і на без поруватому пірографіті.

В роботах, які проводилися з сажею, аномального температурного розвитку реакції не спостерігалося. Температурна залежність швидкості реакції вуглецю з продуктами повного горіння $CO_2 + H_2O$ у цих роботах підкоряється закону Арреніуса. Аномалія могла не спостерігатися через те, що температурний діапазон дослідження був не так широкий – 1800 – 1940 К. Автори могли не досягти температури максимуму, тим більше що положення максимуму на температурній шкалі визначається багатьма чинниками: тиском, природою вуглецю, концентрацією окислювача, швидкістю потоку реагенту. Доцільно також відзначити, що аномальна температурна залежність швидкості реакції спостерігалася при горінні і газифікації не тільки вуглецю, але і натурального палива. Хитрін і Ревзін спостерігали виразний мінімум швидкості горіння дрібного пилу торф'яного коксу при $T = 2000$ К. Для реакції вуглецю з киснем при атмосферному тиску вираженого мінімуму швидкості не спостерігається (див. рис. 4.2а).

Розглядаючи отриманий експериментальний матеріал для реакції горіння вуглецю на рис. 4.2а, можна припустити, що вище 1900 К для вибраного розміру частинок спостерігається граничний дифузійний режим горіння при якому кількість кисню, яка витрачається на частинці, визначається тільки законом перенесення речовини до поверхні вуглецю і слабо залежить від температури. Спостерігається дуже близьке узгодження розрахункових і дослідних даних для верхньої граничної кривої в широкій ділянці температур – від 2000 до 3100 К. До проведення вказаних досліджень не вдавалося досягати в такому великому експериментальному діапазоні стійких показників для практично чисто дифузійних характеристик переносу при горінні без впливу такого хімічного чинника, як, наприклад, зміна коефіцієнта масообміну β.

Проведемо аналіз впливу температури і діаметру частинки на швидкість хімічного перетворення вуглецю W_C концентрацій компонентів газової суміші у зовнішньої поверхні частинки ($Y_{O_2,s}$ $Y_{CO_2,s}$ $Y_{CO,s}$ і $Y_{N_2,s}$), використовуючи значення Se_v і Se.

1) **При невисоких температурах і малих діаметрах частинки, для яких** $Se_v < 1$ $Se_s << 1$**.**

Для $Se_v < 0.55$

$$Se_v cthSe = Se_v \frac{\exp Se_v + \exp(-Se_v)}{\exp Se_v - \exp(-Se_v)} \approx \frac{1 + \frac{Se_v^2}{2}}{\frac{Se_v^2}{6}} \approx \left(1 + \frac{Se_v^2}{2}\right)\left(1 - \frac{Se_v^2}{6}\right) \approx 1 + \frac{Se_v^2}{3}.$$

В результаті константа внутрішнього реагування лінійно зростає при збільшенні діаметру

$$k_v = \frac{2D_v}{d}\frac{Se_v^2}{3} = (k_1 + k_2)\frac{F_v d}{6}.$$

З (4.3.4) видно, що при цьому $\left\langle Y_{o_2} \right\rangle_v \approx Y_{o_2 s} \approx Y_{o_2 \infty}$ і, отже

$$W_C = \frac{M_C}{M_{O_2}}\left(k_1 + 2k_2\right)\left(1 + \frac{F_v d}{6}\right)\rho_{gs} Y_{O_2\infty}.$$

$$Y_{O_2,s} = Y_{O_2,\infty}, \quad Y_{CO_2,s} = 0, \quad Y_{CO,s} = 0, \quad Y_{N_2,s} = 1 - Y_{O_2,\infty}.$$

Видно, що при протіканні реакцій в кінетичній області W_C визначається внутрішніми реакціями, зі зростанням температури збільшуються по арреніусівській залежності, а із зростанням діаметру частинки – по лінійному закону. В той же час W_C залежить від відносної швидкості руху частинки.

2) **В області температур** $1200\ \text{K} < T < 2200\ \text{K}$ $Se_v > 1$ $Se_s < 1$**.**

Швидкість хімічної реакції визначається загальною залежністю

$$W_C = \frac{M_C}{M_{O_2}}(k_1 + 2k_2)\left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right)\rho_{g,s} Y_{O_2,s},$$

$$Y_{O_2,s} = Y_{O_2,\infty}\left(1 + Se\right)^{-1}.$$

3) Подальше збільшення температури і діаметру частинки може привести до зсуву кінетики хімічних реакцій в **дифузійну область**, в якій виконуються умови

$$Se_v >> 1, \ Se >> 1.$$

Для Se_v >5 маємо $\text{cth}Se_v \approx 1$. Отже, константа внутрішнього реагування в цьому випадку не залежить від діаметру частинки:

$$k_v = \frac{2D_v}{d} Se_v = \frac{2D_v}{d}\sqrt{\frac{\left(k_1 + k_2\right)F_v d^2}{4D_v}} = \sqrt{\left(k_1 + k_2\right)D_v F_v}.$$

В результаті неважких перетворень

$$W_C = \frac{M_C}{M_{O_2}}\left(k_1 + 2k_2\right)\left(1 + \sqrt{\frac{D_v F_v}{k_1 + k_2}}\right)\frac{\beta}{\left(k_1 + k_1\right)\left(1 + \sqrt{\frac{D_v F_v}{k_1 + k_2}}\right) + U_{sk}}\rho_g Y_{O_2\infty},$$

$$U_{sk} = \frac{M_C}{M_{O_2}}(k_1 + 2k_2)\left(1 + \sqrt{\frac{D_v F_v}{k_1 + k_2}}\right)Y_{O_2\infty},$$

отримаємо остаточний вираз для швидкості хімічного перетворення вуглецевої частинки в дифузійній області

$$W_C = \frac{M_C}{M_{O_2}}\left(k_1 + 2k_2\right)\frac{\beta}{k_1 + k_2 + \frac{M_C}{M_{O_2}}\left(k_1 + 2k_2\right)}\rho_g Y_{O_2\infty}.$$

Таким чином, в дифузній області швидкість W_C не залежить від внутрішнього реагування. Це пояснюється тим, що молекули кисню, які дифундують до зовнішньої поверхні частинки, там практично відразу реагують з вуглецем. Вглиб частинки кисень фактично не проникає.

Розрахунки швидкостей хімічних реакцій (W_C, $W_{C,s}$, $W_{C,v}$), на поверхні частинки графіту марки ЕГ–14 і результати експериментальних досліджень [2] добре узгоджуються. Розрахунки проводилися при наступних параметрах: Q_1 =

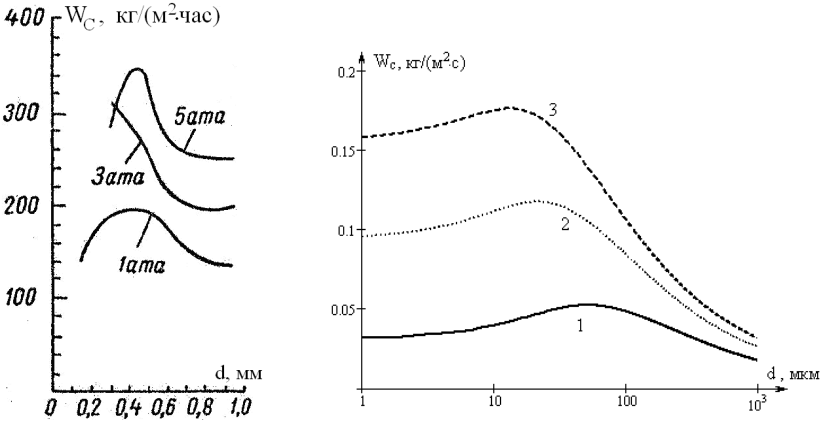


Рис. 4.3. Питома поверхнева швидкість горіння частинок коксу печорського вугілля (W_C) в залежності від їх діаметру при різному тиску 1, 3 та 5 атм
а – експеримент Кацнельсона
б – розрахунок по даній моделі при температурі 1500 К, $F_v = 2\cdot10^5$ м$^{-1}$.

12.34·МДж/кгO_2, Q_2 = 6.86·МДж/кгO_2, k_{01} = 2.188·10^5 м/с, k_{02} = 4.721·10^5 м/с; E_1 = 167.0·кДж/моль, E_2 = 183.7 кДж/моль; F_v = 2·10^5 м$^{-1}$; χ= 0.2. Визначення коефіцієнта внутрішньої дифузії D_v проводилося по формулі $D_v = \chi^2 D_g$. Постійні величини D_{g0} = 0.178·10^{-4} м^2/с; ρ_{g0} = 1.293 кг/ м^3; λ_{g0} = 0.0244 Вт/(м·К) визначалися для T_0 = 273.15 К.

Вплив діаметру частинки при різному тиску. Дослідження впливу діаметру частинки на швидкість хімічного реагування були проведені з електродним вугіллям і з коксом печорського вугілля.

Густина електродного вугілля складає 1830 кг/м^3, а коксу печорського вугілля 1750 кг/м^3. Вугілля розмелювався в пиловому млині і розсіювалося на ситах. Приймалося, що кожна фракція складається з однакових частинок сферичної форми.

На рис. 4.3 побудована залежність W_C = f(d) при тиску 1 атм для коксу печорського вугілля. З графіків видно, що зі зменшенням діаметру W_C росте, проте починаючи з деякого значення d спостерігається припинення зростання і навіть зменшення значень W_C. Разом з тим питома швидкість вигорання як електродного вугілля, як і коксу печорського вугілля, росте по мірі вигорання частинок.

На рис. 4.4а-е представлені криві $W_C(d)$, $W_{C,s}(d)$, $W_{C,v}(d)$ і $Y_{j,s}(d)$ для різних температур частинки T = 1000, 1500, 2000 К. З підвищенням температури якісний хід цих залежностей змінюється. При низьких температурах на кривій $W_C(d)$ спостерігається максимум. Максимум на кривій $W_C(d)$ визначається конкуренцією між швидкістю реакцій всередині пор, яка збільшується зі зрос-

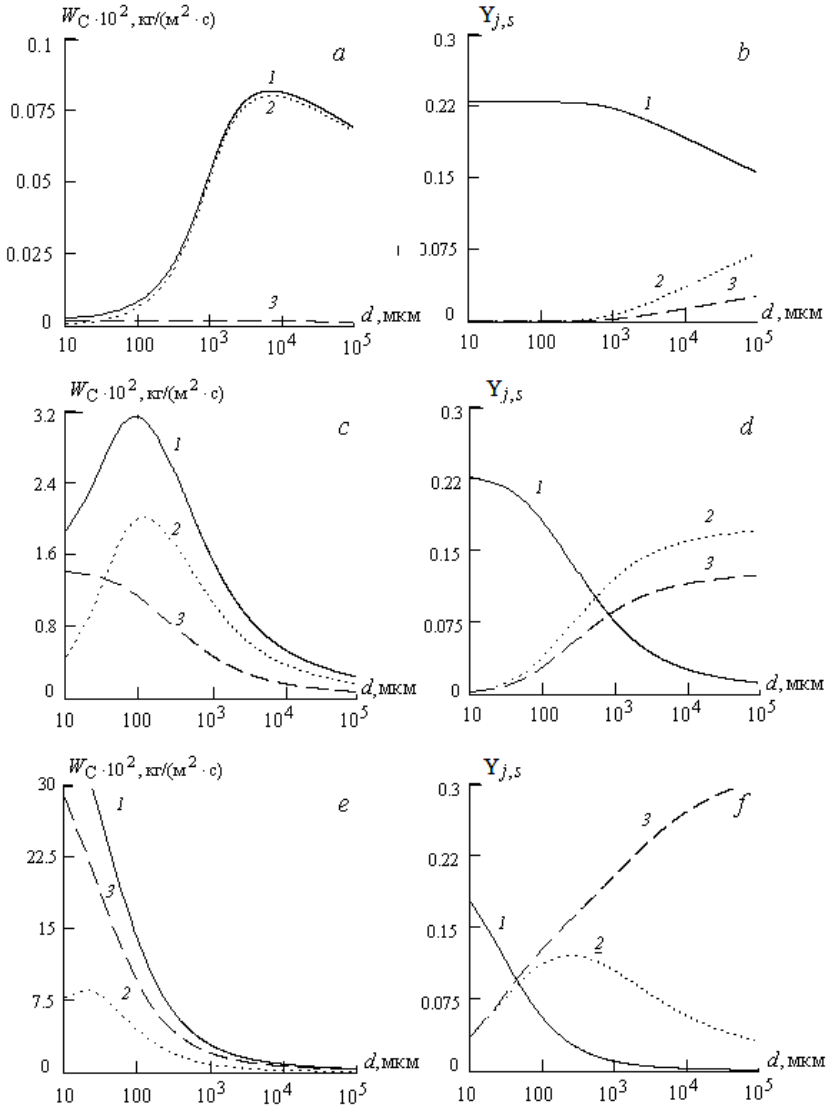


Рис. 4.4. (a), (c), (e) – Залежності швидкості хімічної реакції по вуглецю W_C від діаметру частинки (1 – W_C, 2 – $W_{C,v}$, 3 – $W_{C,s}$) и (b), (d), (f) – залежності концентрацій газоподібних компонент на поверхні від розміру частинки (1 – $Y_{O_2,s}$, 2 – $Y_{CO_2,s}$, 3 – $Y_{CO,s}$). (a), (b) – T = 1000 К; (c), (d) – T = 1500 К; (e), (f) – T = 2000 К.

танням діаметру, і густиною масового потоку кисню, яка зменшується зі зростанням діаметру вуглецевої частинки згідно з законом (Nu/d). При низьких температурах ($T \approx 1000$ К) в досліджуваному інтервалі діаметрів (10^{-5}м < d < 0.1 м) велика роль внутрішніх реакцій (рис. 4.4а) і сумарна швидкість хімічного реагування $W_C(d)$ визначається кінетикою хімічних реакцій на порах всередині частинки $W_{C,v}(d)$. Максимум на вказаних залежностях спостерігається в області великих діаметрів частинок ($d \approx 7$ мм). Збільшення температури від 1000 К до 1500 К приводить до зсуву максимуму на залежностях $W_C(d)$ і $W_{C,v}(d)$ в область малих діаметрів ($d \approx 0.1$ мм) і до підвищення ролі хімічних реакцій на зовнішній поверхні частинки (рис. 4.4в).

Подальше підвищення температури до 2000 К приводить до зрушення реакцій на зовнішню поверхню частинки (рис. 4.4д), оскільки роль внутрішніх реакцій зменшується і значно зростає роль поверхневого реагування ($W_{C,s}(d) > W_{C,v}(d)$). В цьому випадку хід залежності $W_C(d)$ аналогічний поведінці $W_{C,s}(d)$.

При невисоких температурах частинки концентрація $Y_{O_2,s}(d)$ монотонно зменшується, а $Y_{CO_2,s}(d)$ и $Y_{CO,s}(d)$ збільшуються, причому концентрація $Y_{CO_2,s}(d)$ зростає в більшій степені (рис. 4.4б, 4.4г).

При великих температурах і діаметрах частинки переважаючим продуктом хімічного реагування стає *CO*. На кривій $Y_{CO_2,s}(d)$ з'являється максимум, який визначає конкуренцію процесів утворенням CO_2 в реакції (I) і зникнення в реакції (III), вплив якої при високих температурах стає суттєвим (рис. 4.4е).

Приклади розв'язування задач

<u>Задача 4.1.</u> Визначити область горіння частинок антрациту в топці при температурі 1400 К, якщо відомо, що розміри частинок $d = 5\cdot10^{-5}$ і 10^{-4} м.

<u>Розв'язок.</u> Енергія активації реакції повного окислення антрациту 140 кДж/моль. По формулі Шестакова отримаємо $k_{01} = 6.5\cdot10^4$ м/с, а для реакції утворення чадного газу з $E_2 = 1.1E_1 = 154$·кДж/моль – $k_{02} = 1.3\cdot10^5$ м/с. Тоді, використовуючи залежність Арреніуса, знайдемо, що при $T = 1400$ К константи швидкостей будуть $k_1 = 0.424$ м/с і $k_2 = 0.23$ м/с.

Для малих частинок $5\cdot10^{-5}$ і 10^{-4} м, швидкість витання (седиментації) яких невелика, можна вважати $Nu = 2$. Звідси коефіцієнт масообміну $\beta = DNu_D/d = 2D/d$. Для $T = 1400$К коефіцієнт дифузії $D_{O_2-N_2-CO_2} \approx 2.8\cdot10^{-4}$ м^2/с (для дифузії кисню в багатокомпонентній суміші відмінність від цього значення в наших умовах буде невеликою). При цьому для частинки $5\cdot10^{-5}$ м коефіцієнт масообміну $\beta = 5.6$м/с. Межі кінетичної області відповідає $Se_1 + Se_2 = 0.1$. У наших умовах для $d = 5\cdot10^{-5}$ м

$$k_1/\beta + k_2/\beta = 0.424/11.2 + 0.23/11.2 \approx 0.058,$$

а для $d = 10^{-4}$ м: $Se_1 + Se_2 = k_1/\beta + k_2/\beta = 0.117$. Тобто процес горіння протікає в кінетичній області.

Відповідь: Для частинки $d = 5\cdot10^{-5}$ і 10^{-4} м – кінетична область.

Задача 4.2. При горінні вугільного пилу в факелі щохвилини перетворюється 20 кг Скільки повітря (в кг) при цьому необхідно подавати в зону горіння?

Розв'язок. Залежно від виду цільового продукту горіння вугілля (CO_2 або CO) у пилоповітряному факелі необхідно подавати різну кількість повітря. Наприклад, якщо необхідно отримувати CO_2, то він утворюється згідно реакції

$$C + O_2 + CO.$$

Виходячи з неї, на 12 кг вуглецю необхідно 32 кілограма кисню.

Складаємо пропорцію

вуглець	кисень	повітря
12 кг	32 кг	32·3.35 кг
20, кг/хв	x, кг/хв	$y = x\cdot$ 3.35, кг/хв

Звідси теоретично необхідна кількість кисню і повітря рівна

$$x = 20\cdot32/12 = 53.3 \text{ (кг/хв) і } y = 178.6 \text{ кг/хв.}$$

Тут 3.35 = 77/23 коефіцієнт для перерахунку маси кисню в масу водню, а 23% – масова частка кисню в повітрі.

Якщо цільовим продуктом є чадний газ (наприклад в металургії), то згідно реакції

$$2C + O_2 = 2CO$$

кисню і повітря необхідно в два рази менше.

Відповідь: для повного окислення вуглецю необхідно подавати 178.6 кг/хв.

Задача 4.3. Яке співвідношення між чадним і вуглекислим газами в продуктах згорання у поверхні вуглецевої частинки при температурі 1000 К, 1500 К і 2000 К, якщо не враховувати протікання ендотермічної реакції газифікації вуглецю?

Розв'язок. Поверхневі концентрації вуглекислого і чадного газу визначаються згідно рівнянь (4.5.11) і (4.5.12):

$$Y_{CO_2 s} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} \frac{k_1 \rho_{gs}}{U_s \rho_{gs}} \frac{1}{\dfrac{1}{\exp \xi_s - 1} + 1} \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right) Y_{O_2 s},$$

$$Y_{COs} = \frac{M_{CO}}{M_{O_2}} \frac{2k_2 \rho_{gs}}{U_s \rho_{gs}} \frac{1}{\dfrac{1}{\exp \xi_s - 1} + 1} \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right) Y_{O_2 s}.$$

Ділення одного рівняння на інше дає відношення поверхневих концентрацій $\dfrac{Y_{CO_2 s}}{Y_{COs}} = \dfrac{M_{CO_2}}{2M_{CO}} \dfrac{k_1}{k_2}$.

Видно, що відносний газовий склад залежить тільки від температури. Для розрахунку приймемо E_1 = 140 кДж/моль, $k_{01} = 6.5\cdot10^4$ м/с, E_2 = 154·кДж/моль, $k_{02} = 1.3\cdot10^5$ м/с. Тоді, використовуючи залежність Арреніуса, знайдемо, що при T = 1000 К константи рівні $k_1 = 3.14 \cdot 10^{-3}$ м/с і $k_2 = 1.16 \cdot 10^{-3}$ м/с. При T = 1500 К константи швидкостей будуть $k_1 = 0.861$ м/с і $k_2 = 0.560$ м/с, а при T = 2000 К – $k_1 = 14.28$ м/с і $k_2 = 12.30$ м/с. В результаті маємо

$$\left.\frac{Y_{CO_2 s}}{Y_{CO s}}\right|_{1000\,K} = 2.12 = \frac{67.9\%}{32.1\%}\,,\quad \left.\frac{Y_{CO_2 s}}{Y_{CO s}}\right|_{1500\,K} = 1.28 = \frac{54.7\%}{45.3\%}\,,$$

$$\left.\frac{Y_{CO_2 s}}{Y_{CO s}}\right|_{2000\,K} = 0.91 = \frac{47.6\%}{52.4\%}.$$

Видно, що зі зростанням температури відносна частка чадного газу в продуктах реакції росте, а після деякої температури і переважає. Ендотермічна реакція газифікації вуглецю додатково збільшує частку чадного газу.

Відповідь $Y_{CO s}/Y_{CO_2 s}$ равно а) 67.9%/32.1%, а) 54.7%/45.3%, а) 47.6%/52.4%.

Задача 4.4. Яка відносна роль внутрішнього реагування в загальній швидкості хімічного перетворення вуглецю при температурах поверхні частинки 1000 К і 2000 К і діаметром 100 і 500 мкм? Прийняти питому поверхню пор $F_v = 2\cdot10^5$ м^2/м^3 і поруватість частинки $\chi = 0.1$.

Розв'язок. Згідно (4.3.6) сумарна швидкість реагування вуглецю визначається згідно

$$W_C = \frac{M_C}{M_{O_2}}\left(k_1 + 2k_2\right)\left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right]\rho_{g,s} Y_{O_2,s}\,,$$

частину якої визначає швидкість реагування всередині частинки на поверхні пор:

$$W_{C,v} = \frac{M_C}{M_{O_2}}\left(k_1 + 2k_2\right)\frac{k_v}{k_1 + k_2}\rho_{g,s} Y_{O_2,s}\,.$$

Тоді відносну роль внутрішньо поруватого реагування визначимо як відношення швидкостей $\dfrac{W_{C,v}}{W_C} = \dfrac{k_v}{k_1 + k_2 + k_v}$.

Кінетичні константи візьмемо з задачі 3. Тоді при 1000 К отримано $k_1 = 3.14 \cdot 10^{-3}$ м/с і $k_2 = 1.16 \cdot 10^{-3}$ м/с, при T = 2000 К – $k_1 = 14.28$ м/с і $k_2 = 12.30$ м/с.

Коефіцієнт внутрішньої дифузії кисню для температури 1000 К маємо

$$D_v = D_{g0}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{1.75}\chi^2 = 0.2\cdot10^{-4}\left(\frac{1000}{273}\right)^{1.75}0.1^2 = 1.9 \cdot 10^{-6}\ (\text{м}^2/\text{с}).$$

Для 2000 К маємо $D_v = 6.5 \cdot 10^{-6}$ (м^2/с).

Визначимо константу внутрішнього реагування

$$k_v = \frac{2D_v}{d}\left(Se_v cth Se_v - 1\right),\quad Se_v = \sqrt{\frac{\left(k_1 + k_2\right)d^2 F_v}{4D_v}}\,.$$

В результаті розрахунків маємо для частинки діаметром 100 мкм при 1000 К і 2000 К величину k_v = 0.013 і 5.758 м/с, відповідно. Це дозволяє оцінити роль внутрішньо поруватого реагування:

$$\left.\frac{W_{C,v}}{W_C}\right|_{1000\text{K},100\text{мкм}} = 0.75 = 75\% \quad \left.\frac{W_{C,v}}{W_C}\right|_{2000\text{K},100\text{мкм}} = 0.18 = 18\%.$$

Аналогічно для частинки діаметром 500 мкм:

$$\left.\frac{W_{C,v}}{W_C}\right|_{1000\text{K},500\text{мкм}} = 0.89 = 89\% \quad \left.\frac{W_{C,v}}{W_C}\right|_{2000\text{K},500\text{мкм}} = 0.18 = 18\%.$$

Видно, що зі зменшенням температури і діаметру частинки роль реагування в порах значно зростає.

Відповідь: Реагування в порах для частинки 100 мкм при 1000 К складає 75%, а при 2000 К – 11%.

Задача 4.5. Визначити час повного вигорання в повітрі ($Y_{O_2,\infty}$ = 0.23) суцільної вуглецевої частинки, що знаходиться в нагрітому повітрі з температурою T_g = 1600 К, діаметром 1 мм у дифузійній області при температурі 1900 К. Густину вугілля прийняти 1400 кг/м^3.

Розв'язок. Швидкість зменшення діаметру частинки в процесі горіння визначається згідно (4.2.7):

$$-\frac{1}{2}\rho_C \frac{\partial(d)}{\partial t} = \frac{M_C}{M_{O_2}}(k_1 + 2k_2)\rho_{gs} Y_{O_2,s}, \qquad d(t=0) = d_b,$$

Оцінимо дифузійно-кінетичне відношення (кінетичні параметри взяті із задачі 3)

$$Se = \frac{k_1 + k_2}{\beta} = \frac{k_1 + k_2}{D_g Nu} d = \frac{9.16 + 7.55}{0.2 \cdot 10^{-4}\left(\frac{1600}{273}\right)^{1.75} \cdot 2} \cdot 10^{-3} = 19 >> 1.$$

Отже, область дифузійна і концентрація кисню на поверхні визначається як $Y_{O_2,s} = Y_{O_2,\infty} / Se$, а швидкість зміни діаметру прийде до вигляду

$$-\rho_C \frac{\partial(d^2)}{\partial t} = 4Nu \frac{M_C}{M_{O_2}} \frac{(k_1 + 2k_2)}{(k_1 + 2k_2)} D_g \rho_g Y_{O_2,\infty}.$$

Після інтегрування отримаємо закон зміни квадрата діаметру в дифузійній області

$$d^2 = d_b^2 - K_D t, \quad K_D = 4Nu \frac{M_C}{M_{O_2}} \frac{(k_1 + 2k_2)}{(k_1 + 2k_2)} D_g \frac{\rho_g}{\rho_C} Y_{O_2,\infty}.$$

Час повного вигорання частинки ($d = 0$) визначимо як

$$t_{bur} = \frac{d_b^2}{K_D}.$$

Щільність газу ρ_g = 0.20 кг/м^3 розраховуються при середній арифметичній температурі між температурою газу 1600 К і температурою частинки 1900 К,

коефіцієнт дифузії кисню D_g = 5.17 · 10^{-4} м^2/с. Число Нуссельта приймемо *Nu* =2. Тоді константа горіння K_D = 7.4 · 10^{-8} м^2/с і час вигорання частинки 13.4 с.

Відповідь: 13.4 с.

Задача 4.6. Оцініть швидкість стефанівської течії у поверхні горящої в нагрітому повітрі температури 1600 К частинки антрациту діаметром 200 мкм і температурою 2100 К.

Розв'язок. Використовуючи (4.4.5) і (4.3.6), швидкість стефанівської течії у поверхні вуглецевої частинки визначається як

$$U_s = \frac{M_C}{M_{O_2}}\left(k_1 + 2k_2\right)\left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right]Y_{O_2,s},$$

$$Y_{O_2 s} = Y_{O_2\infty}\left(1 + \frac{k_1 + k_2 + k_v + U_{sf0}}{\beta}\frac{\rho_{gs}}{\rho_g}\right)^{-1},\ U_{s0} = \frac{M_C}{M_{O_2}}\left(k_1 + 2k_2\right)\left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right]Y_{O_2,\infty}$$

Для антрациту (див. задачу 3) при температурі 2100 К константи реакцій k_1 = 21.3, k_2 = 19.1 м/с і константа внутрішнього реагування k_v = 7.6 м/с.

Коефіцієнт дифузії кисню D_g = 5.69 · 10^{-4} м^2/с і щільність газу ρ_g = 0.19 кг/м^3 розраховуються при середній арифметичній температурі між температурою газу 1600 К і температурою частинки 2100 К. Густина повітря у поверхні частинки ρ_{gs} = 0.17 кг/м^3 розрахована при температурі частинки. Число Нуссельта взято рівним 2.

В результаті підстановки маємо U_{s0} = 6.1 м/с і U_s = 0.64 м/с.

Відповідь: U_s = 0.64 м/с.

Задача 4.7. Оцініте глибину проникнення внутрішнього реагування всередину вуглецевої частинки з діаметром 100 мкм і температурою 2300 К. Прийняти питому поверхню пор $F_v = 2\cdot10^5$ м^2/м^3 і поруватість частинки $\chi = 0.1$.

Розв'язок. Квадрат внутрішнього числа Семенова Se_v є відношенням масової швидкості реагування кисню всередині пір до швидкості його масопереносу всередину частинки від її зовнішньої поверхні

$$Se_v^2 = \frac{\left(k_1 + k_2\right)d^2 F_v}{4D_v}.$$

Його також можна представити у вигляді

$$Se_v = \frac{d}{h},\qquad h = \sqrt{\frac{4D_v}{\left(k_1 + k_2\right)F_v}},$$

де величину h визначимо як глибину проникнення кисню всередину пір.

При заданій температурі 2300 К маємо D_v = 8.3 ·10^{-6} (м^2/с), k_1 = 42.8 м/с і k_2 = 41.2 м/с. В результаті маємо h = 1.4 мкм.

Отже, в даному випадку кисень практично не поступає всередину частинки.

Відповідь: 1.4 мкм.

Задача 4.8. Визначите радіус приведеної плівки для частинки діаметром 1 мм, рухомою з швидкістю 1 м/с в повітрі кімнатної температури.

Розв'язок. Згідно (4.5.7) радіус приведеної плівки визначається з

$$\frac{r_f}{r_s} = \frac{Nu_D}{Nu_D - 2},$$

а число Нуссельта по (4.5.8)

$$Nu = 2 + 0.16\,\mathrm{Re}^{2/3},\ \mathrm{Re} = \frac{\omega d}{\nu_g}.$$

Коефіцієнт кінематичної в'язкості при кімнатній температурі рівний $15\cdot10^{-6}$ м^2/с. Тоді число Нуссельта $Nu = 4.6$.

В результаті радіус приведеної плівки $r_f/r_s = 1.77$ і $r_f = 1.77$ мм.

Відповідь: $r_f = 1.77$ мм.

Задача 4.9. Вважаючи поруватість частинки сталою, потрібно визначити зв'язок між діаметром і густиною частинки в процесі її горіння.

Розв'язок. Рівняння для зменшення діаметру і густини вуглецевої частинки, що горить, описуються рівняннями (4.2.7) і (4.3.5)

$$-\frac{1}{2}\rho_C\frac{\partial(d)}{\partial t} = \frac{M_C}{M_{O_2}}(k_1 + 2k_2)\rho_{gs}Y_{O_2,s}, \qquad d(t=0) = d_b,$$

$$\frac{1}{6}d\frac{\partial\rho_C}{\partial t} = \frac{M_C}{M_{O_2}}\left(k_1 + 2k_2\right)\frac{k_v}{k_1 + k_2}\rho_{gs}Y_{O_2 s}, \qquad \rho_C(\mathrm{t}=0) = \rho_{\mathrm{Cb}}.$$

Розділимо один на одного ці вирази. В результаті отримаємо:

$$\frac{d}{\rho_C}\frac{\partial\rho_C}{\partial d} = 3\frac{k_v}{k_1 + k_2} \approx 3\sqrt{\frac{F_v D_V}{k_1 + k_2}}.$$

Тут прийнято, що в процесі горіння константа внутрішнього реагування не залежить від діаметру частинки $k_v \approx \sqrt{\left(k_1 + k_2\right)F_v D_V}$.

Після інтеграції маємо залежність густини частинки від її поточного діаметру частинки при її горінні:

$$\rho = \rho_b\left(\frac{d}{d_b}\right)^{3\sqrt{\frac{F_v D_v}{k_1+k_2}}}.$$

Отримана залежність справедлива, якщо прийняти, що в процесі горіння пористість не змінюється, а отже, і константа внутрішнього реагування.

Відповідь: $\rho = \rho_b\left(\frac{d}{d_b}\right)^{3\sqrt{\frac{F_v D_v}{k_1+k_2}}}$.

V. КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ І МАСООБМІН ПРИ ОКИСЛЕННІ МЕТАЛЕВИХ ЧАСТИНОК

§ 5.1. Елементи атомістичної теорії дифузії в твердих тілах

При розгляді дифузійних явищ в твердих тілах можна виділити три категорії процесів: самодифузію, розчинення одного елементу в іншому і реакційну дифузію. Самодифузія є процесом хаотичного блукання атомів речовини у власній кристалічній решітці. Процеси розчинення спостерігаються при приведенні в контакт двох речовин, унаслідок чого відбувається проникнення атомів одного елементу в кристалічну решітку іншого (необмежена розчинність). Нарешті, під терміном реакційна дифузія розуміється сукупність дифузійних процесів, що відбуваються при взаємодії двох середовищ, здатних утворювати твердофазні хімічні сполуки. Продукти хімічної реакції, утворюючи суцільний шар, розділяють реагенти в просторі, внаслідок чого швидкість взаємодії визначається, в основному, характером дифузійного переносу через плівку продуктів. Даний механізм часто реалізується при реагуванні металів з газами (газова корозія).

У основі всіх відмічених явищ лежить елементарний дифузійний акт, що здійснюється атомом в процесі дифузійного переміщення в кристалічній решітці. Тому представляється доцільним привести деякі відомості про будову реальних кристалів і особливості в них дифузійного стрибка.

Будова кристалів. Будова кристалів характеризується строго впорядкованим розташуванням атомів в просторі, при якому система має мінімум вільної енергії. Атоми, що знаходяться в вузлах кристалічної решітки, здійснюють коливальні рухи навколо положення рівноваги, а їх потенціальна енергія (у вузлі) мінімальна. З підвищенням температури інтенсивність коливання атомів збільшується і, внаслідок енергетичних флуктуації, може виникнути ситуація, при якій з'являються незайняті вузли грати (вакансії) і атоми, що знаходяться не в вузлах (міжвузельні атоми). Вакансії і міжвузельні атоми називаються точковими дефектами. Вакансію і міжвузельний атом, що втратили «споріднений» зв'язок, називають «парою Френкеля». Слід зазначити, що точкові дефекти є «життєво необхідними» для кристала, оскільки внаслідок їх утворення відбувається гасіння флуктуації енергії, і тим самим зберігається мінімум вільної енергії системи (атомна конфігурація кристала не змінюється).

Разом з цим, в кристалі можуть існувати інші види дефектів гратки, наявність яких приводить до збільшення енергії системи. Розрізняють: лінійні дефекти (дислокації), двовимірні (границі зерен або блоків мозаїки), тривимірні (тріщини, пори). Дефекти різного типу не є незалежними один від одного і можуть переходити з одного вигляду в інший, створюючи динамічний характер розподілу дефектів по кристалу.

Механізми дифузії. У кристалах дифузійний рух атомів має дискретний характер, при якому довжина стрибка визначається параметрами гратки. Різні механізми елементарного акту дифузії ілюструються на рис. 5.1. Тут розрізняють: 1) вакансійний механізм – обмін місцями атома і вакансії; 2) простий міжвузельний – при елементарному стрибку атом переходить з одного міжвузель-

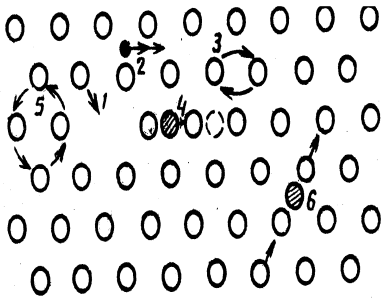


Рис. 5.1. Механізми елементарного акту дифузії: 1 – вакансійний; 2 - простий міжвузельний; 3 – обмін атомів місцями; 4 – міжвузельне витіснення; 5 – кільцеве переміщення; 6 – краудіонний

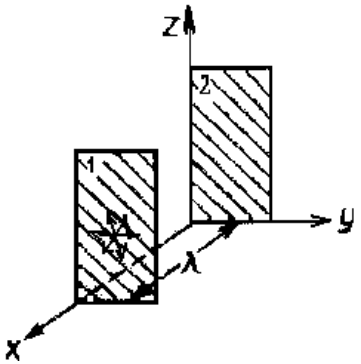


Рис. 5.2. До виведення коефіцієнта дифузії

ного положення в інше; 3) механізм обміну атомів місцями; 4) міжвузельний механізм витіснення; 5) кільцевий механізм; 6) краудіонний механізм – переміщення групи атомів, стислих внаслідок зайвого атома в ряду, в положення рівноваги. Можливі також і інші (складніші) механізми дифузії, в яких відбувається колективне переміщення групи атомів (релаксаційні, бівакансійне та ін.). Вакансійний механізм дифузії є найбільш поширеним. Простий міжвузельний може мати місце в бінарних системах, якщо відношення атомних радіусів частинок обох сортів задовольняє правилу Хегга:

$$\frac{r_1}{r_2} \le 0.59 .$$

Міжвузельний механізм витіснення може реалізуватися при утворенні твердих розчинів заміщення (правило Хегга не виконується). Механізми обміну атомів місцями (в тому числі і кільцевий механізм) в щільноупакованих гратках може мати місце лише при сильному стискуванні кристала.

Зі зростанням температури концентрація вакансій в об'ємі (як буде показано нижче) експоненціально збільшується. Будова і властивості границь зерен від температури залежать значно слабкіше. Це приводить до того, що міжзеренна провідність грає помітну роль при низьких температурах, тоді як при високих переважаючою може стати об'ємна дифузія.

Наявність пор в кристалі може як прискорювати, так і уповільнювати дифузійний перенос атомів. Уповільнення відбувається з тієї причини, що фронт дифузії зменшується внаслідок наявності пор. Прискорення – внаслідок вищої рухливості атомів по поверхні пор, ніж за об'ємом кристала. Дрібні пори збільшують дифузійний потік, великі – уповільнюють.

Способи теоретичного розрахунку дифузійних характеристик. В атомістичній теорії в основі існуючих способів розрахунку дифузійного потоку ***j*** і

коефіцієнта дифузії D лежить концепція випадкових блукань. Ця концепція, вперше висловлена в 1905 році Ейнштейном, допускає, що кожен індивідуальний атом здійснює хаотичні блукання, причому напрям подальшого стрибка не залежить від попереднього. В цьому випадку неважко показати, що середньоквадратичне відхилення атома від первинного положення R_n^2 по великому числу атомів, які здійснюють стрибків, рівне

$$R_n^2 = n\lambda^2$$

де λ – шлях, який проходить атом при одному стрибку.

Концепція випадкових блукань допускає декілька способів розрахунку величин j і D, розглянемо як приклад спосіб, заснований на обчисленні частоти стрибків атомів між сусідніми площинами для простих граток кубічного типу (рис. 5.2).

Нехай концентрація атомів в площині 1 рівна n_1, а в сусідній площині 2 – n_2. Тоді за одиницю часу з площини 1 в площину 2 піде $n_1N_{1,2}$ атомів ($N_{1,2}$ – число перескоків окремого атома за одиницю часу з площини 1 в площину 2). Аналогічно, для площини 2 отримуємо – $n_2N_{2,1}$. Сумарний потік атомів з першої площини в другу за одиницю часу рівний

$$j = n_1N_{1,2} - n_2N_{2,1},\ [j] = 1/(\text{м}^2 \cdot \text{с}).$$

Враховуючи, що блукання випадкові, маємо $N_{2,1} = N_{1,2} = N$. Тоді

$$j = (n_1 - n_2)N.$$

Для кубічних гратки скачки атома у всі найближчі напрями рівно ймовірні. Тому частота стрибків ν визначається співвідношенням

$$\nu = Nz,$$

де z – число найближчих позицій для даного атома (для простий кубічних грат $z = 6$). Переходячи від поверхневої концентрації атомів n_i до об'ємної c_i ($n_i = \lambda c_i$) і приймаючи величину градієнта концентрації

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -\frac{c_1 - c_2}{\lambda},$$

для дифузійного потоку остаточно отримуємо

$$j = -\frac{1}{6}\lambda^2\nu\frac{\partial c}{\partial x}.$$

Ця формула ідентична закону Фіка для одновимірного плоского випадку, в якій коефіцієнт дифузії

$$D = \frac{1}{6}\lambda^2\nu$$

пропорційний числу перескоків атома за одиницю часу і квадрату довжини перескоку.

У загальному випадку, приймаючи концепцію випадкових блукань індивідуального атома, для коефіцієнта дифузії можна приймати

$$D = g\lambda^2 N,$$

де g – геометричний множник. При цьому завдання теорії зводиться до розрахунку величини частоти стрибків N, здійснюваних окремим атомом речовини.

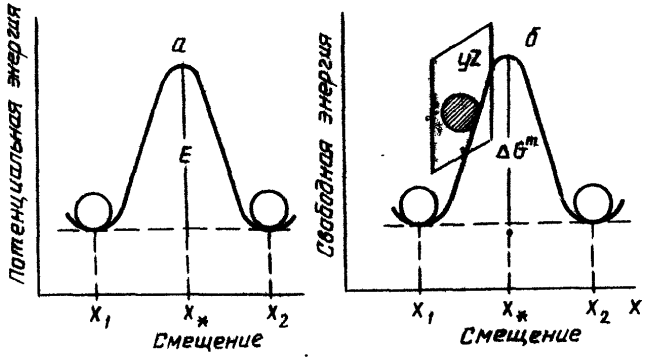


Рис. 5.3. Енергетичні моделі дифузійного стрибка по Ейнштейну (а) та Верту і Зінеру (б).

Величина N визначається будовою кристалічного тіла і механізмом дифузії, і її розрахунок є далеко не тривіальним завданням.

По представленнях Ейнштейна кристалічну решітку можна розглядати як набір незалежних гармонійних осциляторів, що коливаються з однаковою частотою n в околиці положення рівноваги (в вузлах). Тоді в припущенні статистики Больцмана ймовірність атома набрати енергію, більше висоти потенціального бар'єру E (див. рис. 5.3,а), рівна $\exp(-E/k_БT)$ ($k_Б$ – стала Больцмана), а частота перескоків атома $\Gamma = \nu \exp(-E/k_БT)$. Тоді підстановка у вираз для коефіцієнта дифузії дає

$$D = D_o \exp(-E/k_БT),$$

тобто коефіцієнт дифузії експоненціально залежить від температури.

Подальшим розвитком теорії дифузії було застосування для знаходження величини Γ теорії абсолютних швидкостей реакцій, вперше здійснене Вертом і Зінером.

Згідно їх моделі атом, що знаходиться в початковому (координата x_1 на рис. 5.3b) і кінцевому ($x=x_2$) станах, має три коливальні ступені вільності, тоді як в активованому стані ($x = x_*$) – два ступені коливального руху, що відбувається в площині yz, перпендикулярної напряму перескоку. В кожен момент часу існує рівновага між об'ємними концентраціями активованих комплексів C_* і атомів C_1 в околі точки x_1

$$C_1 \underset{\leftarrow}{\rightarrow} C_* \rightarrow C_2.$$

Для сумарного числа перескоків всіх атомів за одиницю часу можна написати

$$W = C_* \frac{\overline{u_x}}{\delta},$$

де $\overline{u_x}$ – середня швидкість атомів, які переходять через вершину бар'єру, δ – ширина бар'єру. Величина $\overline{u_x}/\delta$ є частота ν, з якою атоми в перевальній точці

переходять в нове рівноважне положення (величина порядку середньої частоти коливань атомів біля положення рівноваги).

Частота перескоків N одного атома відповідно рівна

$$N = \frac{W}{C_1} = \frac{C_*}{C_1}\frac{\overline{u_x}}{\delta}.$$

Атомну частку активованих комплексів C_*/C_1 у околі перевальної точки знаходять методами статистичної термодинаміки

$$C_*/C_1 = exp\ (— \Delta G_m/kT).$$

Тут ΔG_m – різниця вільних енергій осцилятора, що коливається в площині yz в точках x_1 і x_*. Ця вільна енергія дорівнює роботі переходу для вільно коливаючого в площині yz атома при постійному тиску і температурі з точки x_1 в x_2. Величина

$$\Delta G_m = \Delta H_m — T\Delta S_m.$$

Тоді для коефіцієнта дифузії отримуємо

$$D = D_0 \exp\left(-\Delta H_m / k_Б T\right)$$

де

$$D_o = g\lambda^2\nu\ \exp\left(\Delta S_m / k_Б\right).$$

Таким чином, з даної моделі також виходить експоненціальний характер залежності коефіцієнта дифузії від температури, але зміст “енергії активації” і передекспоненціального множника відмінні від моделі Ейнштейна.

На основі теорії перехідного стану виконана велика кількість розрахунків частоти перескоків атомів. Наприклад, показано, що при вакансійному механізмі дифузії «енергія активації» коефіцієнта дифузії визначається ентальпією утворення і переміщення вакансії.

В загальному випадку, що враховує все різноманіття явищ, що відбуваються в твердих тілах, абсолютний розрахунок коефіцієнтів дифузії в кристалах представляється надзвичайно складним завданням.

§ 5.2. Теорія реакційної дифузії. Теорія Вагнера

Механізм реакції окислення металів надзвичайно складний і залежить від захисних властивостей оксиду (продукту реакції), які визначаються його агрегатними і фазовими станами. В процесі окислення можуть утворитися декілька оксидів в конденсованому стані. Наприклад, при окисленні Mg утворюється один поруватий оксид MgO, при окисленні Fe – три оксиди: щільний FeO, і пористі Fe_3O_4, Fe_2O_3, при окисленні W – два конденсовані оксиди щільний WO_2 і поруватий WO_3.

Початкова стадія окислення полягає в адсорбції газу чистою поверхнею металу. Надалі на поверхні утворюється оксид у вигляді плівки або окремих зародків. Швидкість адсорбції, так само як і початкове утворення оксиду, залежить від дефектів кристалів на поверхні, способу підготовки поверхні, наявності домішок в металі і газі і так далі. Після утворення окисної плівки реакція може продовжуватися тільки за допомогою дифузії реагентів через окисну плівку.

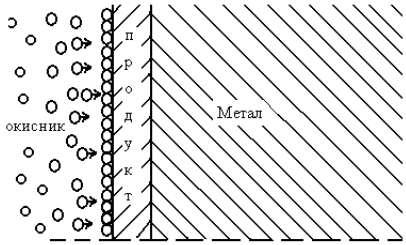


Рис. 5.4. Просторове розташування реагентів при взаємодії металу з газом

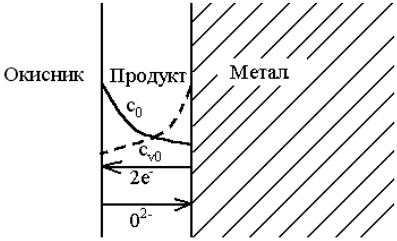


Рис. 5.5. Модель окислення металів Вагнера при наявності аніонного розупорядкування

Тому в більшості випадків подальше протікання реакції визначається не власне хімічною реакцією або реакціями, а процесами дифузії через шар оксиду.

Просторове розташування реагентів, характерне для процесів окислення металів, приведене на рис. 5.4. Для того, щоб відбувалася взаємодія металу з газом після утворення суцільної плівки продуктів, повинен бути наступна послідовність подій: 1) масоперенос молекул окислювача до поверхні розділу фаз плівка – газ; 2) дисоціація і хемосорбція на поверхні (адсорбція); 3) проникнення хемосорбованих іонів в гратку продукту; 4) дифузія реагентів через шар або шари продуктів реакції; 5) хімічна реакція на внутрішній або зовнішній поверхні розділу фаз, що приводить до утворення продукту реакції.

В конкретних випадках кожна з цих стадій може лімітувати швидкість взаємодії металу з газом, проте при утворенні щільних окалин, що володіють високою механічною досконалістю, як правило, найбільш повільною стадією є дифузія через плівку. Зрозуміло, що в цьому випадку швидкість реагування металу з газом тісно пов'язана з будовою плівки, її дефектністю, характером хімічних зв'язків елементів та ін. Разом з цим, плівка продуктів може розчинятися в металі, внаслідок чого поверхні розділу фаз плівка – метал передує дифузійна зона твердих розчинів. Все це робить далеко не простим розрахунок швидкості росту плівки і, не випадково, для опису подібних явищ існують різні підходи.

Модель окислення металів Вагнера заснована на моделі напівпровідників Шоткі і Френкеля. Згідно гіпотези Вагнера через плівку продуктів дифундують не нейтральні атоми компонентів, а відповідні катіони, аніони і електрони, тобто відбувається рух заряджених частинок. «Рушійною силою дифузії» є градієнт хімічного потенціалу неметалу на обох фазових границях шару продукту. Сумарний електричний струм повинен дорівнювати нулю, тоді через шар окалини повинні дифундувати еквівалентні кількості позитивних і негативних носіїв струму.

Склад плівки відмінний від стехіометричного. При цьому можуть реалізовуватися як граничні випадки дефектності в катіонній або аніонній підгратках, так і змішані випадки. На межах розділу фаз встановлюється термодинамічна рівновага, а рух частинок різного сорту відбувається незалежно один від одного.

Схема дифузійного переносу через шар продукту і реакції на границі розділу фаз відповідно до випадку аніонної дефектності приведена на рис. 5.5. На зовнішній границі плівки має місце реакція

$$O_{0\leftarrow}^{\rightarrow}V_0^{q+} + qe^- + \frac{1}{2}O_2$$

тобто існує рівновага між атомами кисню, що знаходяться в нормальних положеннях в гратках оксиду O_0, газоподібним киснем і вакансіями в аніонній підгратці V_0^{q+}. Тут q – валентність іона кисню, е – заряд електрона. На внутрішній границі плівки

$$Me_{\leftarrow}^{\rightarrow}MeO + V_0^{q+} + qe^- .$$

Кисневі вакансії генеруються на внутрішній поверхні плівки і зникають на зовнішній. Потік вакансій кисню направлений з внутрішньої поверхні плівки назовні, а потік кисню – із зовнішньої на внутрішню границю, де і відбувається реакція утворення оксиду. Потік негативно заряджених іонів кисню до внутрішньої границі плівки є електричним струмом і приводить до появи внутрішнього електричного поля. На внутрішній межі плівки концентрація вакансій кисню максимальна. Зважаючи на електронейтральність грат створюється максимальний вміст електронів, внаслідок чого виникає направлений рух електронів у бік зовнішньої границі (електронний струм, протилежний іонному). У стаціонарних умовах кількість зарядів одного знаку, що переносяться іонами кисню і електронами в протилежних напрямах, однакова, внаслідок чого результуючий струм через плівку дорівнює нулю. Таким чином, в даному випадку дифузія іонів кисню залежить не тільки від градієнта концентрації (хімічного потенціалу), але і градієнта електричного поля.

Якщо c_i – молярна концентрація частинок *i*-го сорту, то потік частинок в одиницю часу визначається співвідношенням

$$j = c_i v_i = -c_i B_i \left(\frac{d\mu_i}{dx} + z_i e \frac{d\varphi}{dx} \right),$$

де v_i – дрейфова швидкість частинки, $\frac{d\mu_i}{dx}$ – градієнт хімічного потенціалу і-го компоненту, $\frac{d\varphi}{dx}$ – градієнт електричного поля, z_i –валентність іона, e – заряд електрона. Виражаючи відповідні градієнти через градієнт хімічного потенціалу неметалу і виходячи з умови рівності нулю результуючого струму через плівку, Вагнер для швидкості утворення сполуки M_xO_y у грамм-еквівалентах отримав

$$\frac{dn_э}{dt} = \frac{K_r}{h},$$

де $n_{ý}$ – число грам-еквівалентів сполуки, що доводиться на одиницю поверхні в одиницю часу, h – товщина плівки, t – час.

Грам-еквівалентом називається кількість грамів речовини, що приєднує або заміщає 1 г-атом (1.008 г) водню або 0.5 г-атому (8 г) кисню. Грам-

еквівалент елементу дорівнює його атомній масі, що ділиться на його валентність.

Величина

$$K_r = \left(e^2 z_0 y\right)^{-1} \int_{\mu_0''}^{\mu_0'} \sigma t_e \left(t_m + t_0\right) y d\mu_0$$

називається раціональною константою Вагнера. Тут z_0 – валентність неметалу, μ_0' і μ_0'' – хімічні потенціали неметалу на внутрішній і зовнішній границях плівки, σ – електропровідність з'єднання, t_i – число перенесень електронів, катіонів і аніонів ($t_i = \sigma_i/\sigma$). Швидкість росту плівки

$$\frac{dh}{dt} \sim \frac{dn_э}{dt}$$

Звідси витікає, що механізм Вагнера приводить до параболічного закону зростання плівки.

Теорія Вагнера застосовується для описання зростання товстих плівок ($h > 10^4$ Å), для яких можна знехтувати впливом на перенос речовини градієнту електричного поля, обумовленого виникненням поверхневого заряду на плівці внаслідок хемосорбції.

В якості зауважень до теорії Вагнера можна висловити наступне.

1) Розглядається лише об'ємний механізм дифузії і не враховуються процеси міжзеренної і міжкристалітної дифузії. При знижених температурах подібні механізми можуть конкурувати з об'ємним механізмом.

2) Приймається, що переміщення іонів і електронів відбувається незалежно. Явище захоплення іонів електронами, мабуть, повинно вносити свої зміни до пропонованого механізму.

3) Передбачається незалежність структурної дефектності плівки від часу. У реальних кристалах окрім рівноважних дефектів можуть існувати нерівноважні. Врахування ефектів, пов'язаних з наявністю нерівноважних дефектів, може виявитися надзвичайно істотним для правильного опису дифузійних явищ.

В самому загальному формулюванні теорія Вагнера припускає високі температури, ідеальні умови рівноваги, відсутність об'ємних зарядів і гомогенну стаціонарну дифузію.

Окислення при малій товщині оксиду. Дифузія реагентів до зони реакції лімітується переносом через шар оксиду заряджених частинок (іонів металу, кисню, електронів, дірок і так далі). Утворення іонів реагентів відбувається при їх безпосередній взаємодії з окисним шаром (наприклад, шляхом приєднання до нейтрального атома кисню електрона, вирваного з металу за рахунок термоелектронної емісії і пройшовшого через оксид іон кисню). Перенос заряджених частинок, перш за все електронів, приводить до розділення зарядів і, отже, виникненню сильних електричних полів. Мотт і Кабрер теоретично розглянули задачу, що включає рівняння переносу різного роду зарядів в неоднорідному полі і рівняння Пуассона для потенціалу поля. З неї слідує, що існують два характерні просторові масштаби, для тонких і відносно товстих оксидних покриттів.

Перший з них відповідає тонким плівкам, $h_0 = a_0 eV/(2k_B T)$, вказує відстань, на якій істотне сильне електричне поле. Тут a_0 – постійна гратки, V – різниця потенціалів, що виникає при розділенні зарядів. При товщині оксиду $h < h_0$ поле настільки сильно, що лінійний закон Ома не виконується. При кімнатних температурах для більшості металів $h_0 \approx 100$ Å.

Другий з них $h_1 = \sqrt{\varepsilon k_B T/(2\pi e^2 n_0)}$, визначає відносно товсті плівки і є дебаєвським радіусом екранування. Тут ε – діелектрична проникність оксиду, n_0 – концентрація електронів. При товщині $h > h_1$ електричне поле не впливає на перенос реагентів. В типових умовах $h_1 \approx 1000$ Å.

§ 5.3. Критерій Піллінга-Бедворса

Усі метали умовно можна розділити на дві групи. Критерій Піллінга-Бедворса є відношенням об'єму оксиду, що утворюється, до об'єму металу, з якого цей оксид утворюється, та розраховується (як буде показано нижче) як :

$$P_b = -\frac{\partial V_{ox}}{\partial V_m} = \frac{\nu_{ox} M_{ox} \rho_m}{\nu_m M_m \rho_{ox}}.$$

Для **металів першої групи** контакт реагентів здійснюється головним чином дифузією кисню через дуже розвинені капіляри поруватого покриття. В результаті їх окислення відбувається порівняно легко і швидко. До цього типу металів відносяться лужні, лужноземельні та магній: *Li*, *Na*, *Mg*, *K* та інші. В цій групі металів об'єм оксиду металу, що утворюється, менше об'єму металу, що витрачається на утворення оксиду. Відношення цих двох об'ємів дорівнює критерію Піллінга-Бедворса: $P_b < 1$. Це часто призводить до неповного покриття металу і утворенню поруватого шару металу. Через ці пори кисень з газової фази, хоча і повільно, але все таки проникає до поверхні металу. При цьому швидкість реакції часто визначається реакціями на межі фаз, що є однією з причин великої швидкості горіння таких металів.

В табл.5.1 приведені температури плавлення і кипіння летких металів і їх оксидів. Декілька важливих висновків можна зробити безпосередньо з аналізу цієї таблиці .

1. Усі ці метали мають тиск насиченої пари при температурі 1000 К близько 1 мм рт. ст. чи більше. Їх температури кипіння значно нижче температур кипіння оксидів. Зважаючи на критерій парофазного горіння, вважають, що всі ці метали горітимуть дифузійним полум'ям. Також ймовірно, що в течію деякий час вони кипітимуть в процесі горіння.

2. Ці метали мають невеликі значення температур плавлення в порівнянні з температурами полум’я реальних компонентів палив. Отже, ці метали повинні горіти у вигляді рідких крапель.

3. Оксиди усіх металів, приведених в таблиці.5.1, є поруватими і не здатними ізолювати поверхню металу від окислення.

Таблиця 5.1

Леткі метали

Метал	Властивості металу		Оксид металу	Властивості оксиду металу		Критерій Піллінга-Бедворта
	температура плавлення, К	температура кипіння, К		температура плавлення, К	температура кипіння, К	
Li	454	1620	Li_2O	1700	3200	0.58
Na	371	1156	Na_2O	1190	1550 (субл.)	0.55
K	337	1052	K_2O	800	1750	0.45
Mg	923	1381	*MgO*	3075	3350	0.81
Ca	1123	1693	*CaO*	2873	3800	0.64

Таблиця 5.2

Критерій Піллінга-Бедворса для різних оксидів

Оксид	P_b	Оксид	P_b	Оксид	P_b
Li_2O	0.58	ZrO_2	1.56	SnO_2	1.32
Li_2O_2	0.83	Cr_2O_3	2.07	*PbO*	1.31
Na_2O	0.55	*CrO*	5.10	Pb_3O_4	1.40
Na_2O_2	0.67	WO_2	2.08	*MnO*	1.79
K_2O	0.45	WO_3	3.35	Mn_3O_4	2.15
K_2O_2	0.73	Cu_2O	1.64	*CoO*	1.75
BeO	1.68	*CuO*	1.72	Co_3O_4	2.00
MgO	0.81	*ZnO*	1.55	Co_2O_5	2.42
CaO	0.64	*CdO*	1.21	*FeO*	1.77
Ti_2O_3	1.46	$Al_2O_3(\alpha)$	1.28	Fe_3O_4	2.09
TiO	1.20	$Al_2O_3(\beta)$	1.54	Fe_2O_3	2.14

Для другої групи металів (до таких металів відносяться Fe, Al, Ti, Cu та інші) молекулярний об'єм оксиду металу, що утворюється, більше атомного об'єму металу, що лежить під оксидом ($P_b > 1$) (див. табл. 5.2). При цьому, як правило, утворюються щільно прилягаючі до металу компактні покриття. При цьому швидкість реакції визначається дифузією компонент через оксидний шар. При $P_b > 2.5$ окисний шар отримує значну внутрішню напругу, розтріскується, відшаровується. Поява таких вад в плівці може оголяти метал або викликати дифузію газу через пори. Проте такий вид прискореного окислення носить випадковий характер і не є визначальним. Основний вплив на швидкість окислення цієї групи металів має дифузія всередині кристалічної решітки. Дифузія по границям кристалів грає другорядну роль.

Важливим завданням є з'ясування механізму росту окалини (оксидного шару). Для багатьох систем спостерігається переважно дифузія металу через окалину. Наприклад, Пфайль експериментально довів, що в системі $Fe|FeO|O_2$ відбувається переважно дифузія іонів заліза з поверхні металу через оксидний шар на зовнішню границю фаз, де при з'єднанні з киснем утворюється закис заліза *FeO*. Тому стороннє тіло, поміщене на поверхню заліза, з часом обростає шаром окалини.

Але іноді неможливо пояснити окалино утворення дифузією тільки одного з компонентів хімічної реакції і необхідно враховувати одночасну дифузію обох компонент один назустріч одному через шар оксидної плівки. Так, наприклад, стороннє тіло, поміщене на границі розділу фаз $Ni|O_2$, після окислення виявлялося в середині шару окалини.

§ 5.4. Закони окислення металів

Теорія Вагнера в тих випадках, коли швидкість реакції лімітується дифузією іонів або електронів, дозволяє вивести і інтерпретувати параболічний закон окислення, емпірично виявлений Таманом і окремо Пілінгом і Бедворсом, згідно з яким швидкість реакції обернено пропорційна до товщини оксидної плівки:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{k}{h}, \quad h(t=0) = h_b .$$

де h – товщина оксидного шару, м, t – час, с, k – константа, м^2/с . Ця залежність виконується тільки при постійному перепаді концентрації дифундуючого компонента, тобто концентрації на внутрішній і зовнішній поверхнях шару окалини можна вважати постійними. Представлене рівняння отримано при наступних спрощеннях: 1) шар оксиду має чітко виділені границі; 2) температура стала по всьому оксиду; 3) окисний шар має незмінний по товщині стехіометричний склад.

Після інтегрування параболічний закон представляється у вигляді

$$h^2 = 2kt + h_b^2 ,$$

згідно з яким квадрат товщини оксидного шару росте з часом за лінійним законом.

Експериментально значно важче стежити за збільшенням товщини оксидного шару, чим за збільшенням його маси. У зв'язку з цим параболічний закон представляють у вигляді зміни маси на одиниці поверхні реакції $\Delta m/S$ (кг/м^2):

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_m t ,$$

де k_m – константа, кг/(м^{2}с), Δm – збільшення маси в результаті реакції окислення, кг; S – площа поверхні, м^2.

Вагнер запропонував формулу перерахунку, що зв'язує дві константи k і k_m:

$$k = \frac{1}{2}\left(\frac{z \cdot \tilde{V}}{A}\right)^2 k_m ,$$

де $\tilde{V}$ – еквівалентний об'єм металу, A – атомна маса неметала, z – валентність електронегативного компонента.

Справедливість параболічного закону окислення неодноразово підтверджувалася численними вимірюваннями з різними металами. Експериментально доведено, що параболічний закон окислення спостерігається при товщині окалини $h >$

1000Å. В цьому випадку електричні поля граничних шарів не впливають на сумарний процес переносу металу або неметалу через шар окалини.

Швидкість утворення окисної плівки для металів з P_b<1 підкоряється лінійному закону окислення:

$$h = k\,t + h_b \qquad \text{або} \qquad \frac{\Delta m}{S} = k_m\,t\,.$$

В цьому випадку швидкість зміни оксидного шару визначається реакціями на границі фаз і не залежить від кількості газу, що вже прореагував, або металу.

При утворенні тонкого шару, коли швидкість реакції визначається переносом електронів і іонів під дією електричних полів в оксиді, спостерігаються інші залежності від часу, наприклад логарифмічна

$$h - h_b = b + k\ln t \qquad \text{або} \qquad \frac{\Delta m}{S} = b + k_m \ln t$$

чи обернено логарифмічна

$$\frac{1}{h - h_b} = b - k\ln t \qquad \text{або} \qquad \frac{S}{\Delta m} = b - k_m \ln t\,.$$

Часто швидкість реакції окислення підкоряється сукупності закономірностей. Це може означати, що окислення відбувається одночасно по двох механізмах, один з яких переважає на початкових стадіях, а інший – після тривалого окислення. Тобто механізм окислення змінюється внаслідок зміни природи окалини.

Наприклад, якщо на початковій стадії низькотемпературного окислення швидкість реакції можна охарактеризувати логарифмічним рівнянням, а з часом – параболічним законом, тоді загалом окислення можна описати поєднанням логарифмічного і параболічного рівнянь у виді:

$$h - h_b = k_{лог}\left(t + t_0\right) + k_{пар}\sqrt{t} + c\,.$$

Реакції, проміжні між логарифмічними і параболічними, часто в деяких інтервалах часу приблизно описується кубічним законом

$$h^3 = kt \qquad \text{або} \qquad \left(\frac{\Delta m}{S}\right)^3 = k_m t\,.$$

При високих температурах параболічне окислення часто поєднується з лінійним. Швидкість реакцій на початковій стадії може лімітуватися процесами на поверхнях розділу, а після тривалого окислення переважаючим механізмом може стати дифузія в газовій фазі. Такий характер окислення описується співвідношення

$$h^2 + k_{лін}h = k_{пар}t + c\,,$$

яке носить назву загального параболічного закону.

Іноді окислення спочатку йде за параболічним законом, а потім швидкість реакції поступово стає лінійною. Таке спостерігається при перетворенні щільного оксиду на поруватий. Це поєднання параболічного і лінійного окислення називають "паралінійним" окисленням, яке можна виразити співвідношенням:

$$x = \frac{k_{пар}}{k_{лін}} \ln \frac{k_{пар}}{k_{пар} - k_{лін}\left(x - k_{лін} t\right)},$$

де x – кількість металу, що окислюється за час t.

Вплив розтріскування окисного шару робиться за допомогою врахування частки площі поверхні металу, що оголяється тріщинами, яка реагує з окисником за лінійним законом. Частина поверхні металу, покривається компактним (щільним, суцільним) оксидом і реагує за параболічним законом. Таким чином, кінетика окислення металу, покритого розтріскуючим оксидом, описується феноменологічним рівнянням

$$\frac{dh}{dt} = \left(1 - \eta\right)\frac{k_{пар}}{h} + \eta k_{лін},$$

де η – відношення площі S_1 металевій поверхні, що оголяється тріщинами, до повної поверхні зразка. При η = 0 виконується параболічний закон; при η = 1 – лінійний закон окислення, характерний для відкритої металевої поверхні.

Для численних реакцій окислення емпірично показано, що температурна залежність констант швидкості окислення при постійному тиску кисню в довкіллі підкоряється закону Арреніуса виду:

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

де E – енергія активації, R – універсальна газова стала, k_0 – передекспоненціальний множник, який в межах експериментальної помилки зазвичай не залежить від температури. При одночасному утворенні декількох оксидних шарів закон Арреніуса необхідно застосовувати для кожного оксиду окремо.

У подальших параграфах розглянемо взаємозв'язок масопереносу і кінетики окислення окремо частинок металів першої і другої групи, тобто при утворенні на поверхні поруватого і щільного оксидів, на прикладі, частинки магнію і заліза.

§ 5.5. Взаємовплив кінетики процесів окислення і випаровування частинок летких металів на прикладі магнію

Магній – сріблясто-білий блискучий метал, порівняно м'який і пластичний, хороший провідник тепла і електрики. У періодичній системі елементів магній розташовується в головній підгрупі II групи; його порядковий номер – 12, атомна вага 24.312. На повітрі він покривається тонкою оксидною плівкою, яка додає йому матовий колір і частково перешкоджає подальшому окисленню. Оксид *MgO* має кубічний грати типу *NaCl* з періодом a = 4.213 Å при 25°C. Магній має компактну гексагональну гратку, практично не розчиняє ні азоту, ні кисню. Магній випаровується зі значною швидкістю, починаючи з 450°C, особливо у вакуумі.

Криві окислення, отримані Гульбрансеном на вакуумних мікровагах пластинок магнію високої чистоти (99.95 %) у інтервалі 400-500°C при тиску кисню 2-200 мм рт. ст. і при температурі 475°C і вище, були лінійними протягом всього часу (від 2 до 4 годин). При температурі 450°C і нижче реакція спочатку опису-

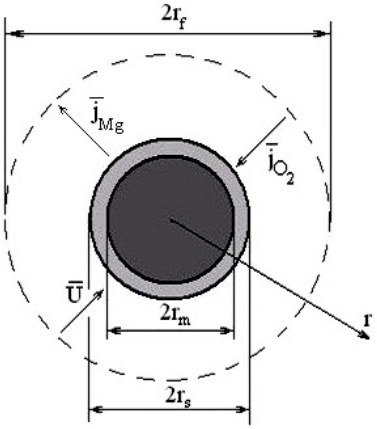


Рис. 5.6. Частинка магнію, покрита шаром пористого оксиду завтовшки *h*, де $2r_s = 2r_m + 2h$, $2r_s = d$, $2r_m = d_m$.

валася лінійним законом, а потім, по мірі зростання товщини плівки, швидкість окислення зменшувалася і плівка ставала захисною. При 475°С плівка оксиду завтовшки 700 Å пориста і не перешкоджає випаровуванні магнію. При температурі 450°С і нижче, навпаки, будь-які плівки служать бар'єром для випаровування. Іншими словами, плівки, які захищають від випаровування, також захисні і від окислення.

Процес окислення, яке підкоряється лінійному закону, містить етап, на якому плівка проявляє захисні властивості, і під час якого закон Піллінга і Бедворта не дотримується. Коли плівка досягає критичної товщини, на ній виникають тріщини, із-за яких газоподібний кисень дифундує до поверхні металу, реагує з ним після попередньої адсорбції і утворює погано зчеплений з поверхнею металу оксид.

При більш високих температурах (більше 575°С) із-за інтенсивного випаровування магнію реакція проходить на деякій відстані від поверхні металу, яке супроводжується займанням з утворенням диму, що складається з *MgO*.

Грег і Джепсон, обговорюючи механізм реакції окислення магнію, висунули гіпотезу, згідно якої при окисленні за лінійним законом існує рівновага, при якій швидкість зростання захисної окислювальної плівки, добре зчепленої з металом, і швидкість утворення в ній тріщин рівні.

Дифузія Mg^{28} в кристали *MgO* в температурному інтервалі 1400-1600°С підкоряється рівнянню:

$$D(м^2/с) = 0.249 \cdot 10^{-4} \exp(-39500 / T).$$

Приймемо, що леткий метал витратився (рис. 5.6) в екзотермічній хімічній реакції з утворенням поруватого оксиду:

$$\nu_m A_m(liq) + \nu_o A_o(gaz) \rightarrow \nu_{ox} A_{ox}(sol). \quad (5.5.1)$$

З рівняння хімічної реакції (5.5.1) ясно, що зміна мас вихідних компонентів і продуктів реакції пов'язані:

$$-\frac{1}{\nu_o M_o}\frac{\partial m_o}{\partial t} = -\frac{1}{\nu_m M_m}\frac{\partial m_m}{\partial t} = \frac{1}{\nu_{ox} M_{ox}}\frac{\partial m_{ox}}{\partial t}. \quad (5.5.2)$$

Хімічна реакція протікає на внутрішній поверхні оксидного шару частинки, тобто на поверхні розділу метал-оксид. В цьому випадку швидкість хімічної реакції по окиснику W_{os} прямо пропорційна концентрації окисника:

$$W_{os} = -\frac{1}{4\pi r_m^2}\frac{\partial m_o}{\partial t} = k\rho_{gs} Y_{os}, \quad (5.5.3)$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),\ \rho_{gs} = \rho_{g0}\frac{T_0}{T}.$$

Використовуючи (5.5.2) і (5.5.3) визначимо швидкість хімічної реакції по металу W_m і оксиду W_{ox}, відповідно:

$$W_m = -\frac{\rho_m}{4\pi r_m^2}\frac{\partial V_m}{\partial t} = \frac{\nu_m M_m}{\nu_o M_o} k\rho_{gs} Y_{os},\ W_{ox} = \frac{\rho_{ox}}{4\pi r_m^2}\frac{\partial V_{ox}}{\partial t} = \frac{\nu_{ox} M_{ox}}{\nu_o M_o} k\rho_{gs} Y_{os}, \quad (5.5.4)$$

$$V_m = \frac{4}{3}\pi r_m^3,\ V_{ox} = \frac{4}{3}\pi\left(\left(r_m + h\right)^3 - r_m^3\right).$$

З (5.5.4) витікає, що відношення об'єму оксиду металу, який утворюється, до об'єму металу, витраченого на утворення оксиду, дорівнює відомому критерію Піллінга-Бедвордса:

$$-\frac{\partial V_{ox}}{\partial V_m} = \frac{\nu_{ox} M_{ox}\rho_m}{\nu_m M_m \rho_{ox}} = P_b.$$

Тут A_o, A_m, A_{ox} – окисник, метал і оксид, відповідно; ν_o, ν_m, ν_{ox} – стехіометричні коефіцієнти; M_o, M_m, M_{ox} – молярні маси окисника, металу і оксиду, кг/моль; m_m, m_o, m_{ox} – маси металу, окисника, оксиду, ρ_m, ρ_{ox} – густина металу і оксиду, ρ_{gs} – густина металу і оксиду, h – товщина оксидного шару; r_m – радіус металевого ядра, r_s – радіус частинки з оксидом; Y_{os} – відносна масова концентрація на поверхні частинки; k – константа хімічної реакції; E – енергія активації; R – універсальна газова стала; T – температура частинки, T_{gs} – температура газу у поверхні частинки.

Зменшення радіусу металевого ядра з часом, визначається загальною швидкістю витрачення металу в процесах окислення і випаровування. Використовуючи (5.5.4), отримаємо диференціальне рівняння для зменшення радіусу металевого ядра:

$$\frac{\partial r_m}{\partial t} = -\left(\Omega_m \frac{\rho_{gs}}{\rho_m} k Y_{os} + \frac{W_{ev}}{\rho_m}\right),\quad r_m\left(t=0\right) = r_{m,b}, \quad (5.5.5)$$

$$W_{ev} = -\frac{1}{4\pi r_m^2}\left(\frac{\partial m_m}{\partial t}\right)_{ev}.$$

Тут величину W_{ev} назвемо швидкістю випаровування, як швидкість зміни маси металу за рахунок випаровування з одиниці поверхні металевого ядра.

Збільшення товщини оксидного шару визначається швидкістю наростання оксиду в процесі окислення, яка у свою чергу залежить від швидкості зменшення радіусу металевого ядра. Використовуючи (5.5.4) і (5.5.5), отримаємо:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \Omega_{ox} \frac{\rho_{gs}}{\rho_{ox}} k Y_{os} \left(\frac{r_m^2}{(r_m + h)^2} + \frac{1}{P_B} \left(1 - \frac{r_m^2}{(r_m + h)^2} \right) \right) + \frac{W_{ev}}{\rho_m} \left(1 - \frac{r_m^2}{(r_m + h)^2} \right), \quad (5.5.6)$$

$$h(t = 0) = h_b .$$

Тут $\Omega_m = \frac{\nu_m M_m}{\nu_o M_o}$, $\Omega_{ox} = \frac{\nu_{ox} M_{ox}}{\nu_o M_o}$ – масові стехіометричні коефіцієнти; r_{mb}, h_b – початковий розмір металевого ядра частинки і товщина оксиду. Для відносно тонких плівок $h << r_m$ рівняння (5.5.6) значно спрощується

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \Omega_{ox} \frac{\rho_{gs}}{\rho_{ox}} k Y_{os}, \quad h(t = 0) = h_b .$$

Вплив природної і вимушеної конвекції на тепломасообмін частинки враховується приведеною плівкою, відносна товщина якої зменшується з ростом відносної швидкості руху газової фази

$$\delta = \frac{r_f - r_s}{r_s} = \frac{2}{Nu - 2} .$$

Реакція йде на поверхні рідкої частки. Пари металу переносяться концентраційною дифузією і стефанівською течією. Сумарна густина масового потоку пари дорівнює швидкості випару.

В разі ж окислення летких металів газоподібний окисник, з'єднуючись з металом, перетворюється на поруватий твердий оксид, тобто відбувається зменшення маси газоподібного компонента. У той же час в результаті випаровування металу на поверхні частки з'являються пари металу. Як наслідок процесів випаровування і окислення виникає стефанівська течія, яка залежно від переважання одного з процесів спрямована або до поверхні частки, або від неї.

Для визначення швидкості стефанівскої течії необхідно спільно розглянути масоперенос усіх газоподібних компонентів в газі. При високих температурах за рахунок випаровування металу в навколишньому газі містяться три газоподібні компоненти: азот, кисень і пари металу, коефіцієнти дифузії яких практично рівні

$$D_O = D_N = D_m = D_g .$$

Швидкість стефанівскої течії така, що у будь-якій точці газоподібного середовища густина потоку інертного компонента дорівнює нулю. При цьому загальний тиск і сума відносних концентрацій залишаються сталими в будь-якій точці сферичного концентричної сфери, що лежить між поверхнями частинки і приведеної плівки:

$$P = \sum P_i = const \quad \text{і} \quad Y_N + Y_O + Y_m = 1 .$$

Оскільки азот не бере участь в реакції, то:

$$j_N = -D_N \rho_g \left.\frac{\partial Y_N}{\partial r}\right|_{r_s} - U \rho_g Y_N\big|_{r_s} = 0. \qquad (5.5.7)$$

Це означає, що потік стефанівської течії врівноважується потоком азоту в результаті концентраційної дифузії.

Густина масових потоків газоподібних компонентів на поверхні частинки дорівнюють швидкостям окислення і випаровування:

$$j_O = +D_O \rho_g \left.\frac{\partial Y_O}{\partial r}\right|_{r_s} + U \rho_g Y_O\big|_{r_s} = W_{Os}. \qquad (5.5.8)$$

$$j_m = -D_m \rho_g \left.\frac{\partial Y_m}{\partial r}\right|_{r_s} - U \rho_g Y_m\big|_{r_s} = W_{ev} \qquad (5.5.9)$$

Використовуючи умови $D_O = D_N = D_m = D_g$ і $Y_N + Y_O + Y_m = 1$, з (5.5.7) – (5.5.9) отримаємо, що швидкість стефанівської течії визначається швидкостями окислення і випаровування магнію:

$$j_O - j_m - j_N = U_s \rho_{gs} = W_{Os} - W_{ev} = \frac{W_{ms}}{\Omega_m} - W_{ev}. \qquad (5.5.10)$$

Для визначення профілів концентрацій газоподібних компонентів в газовій фазі і їх значень у поверхні металевого ядра необхідно вирішити завдання дифузії в виді:

$$\frac{\partial}{\partial \mathrm{r}}\left(r^2 D \rho_g \frac{\partial Y_\mathrm{i}}{\partial \mathrm{r}}\right) = -r^2 U \rho_g \frac{\partial Y_i}{\partial \mathrm{r}}, \qquad (5.5.11)$$

$$Y_i(r = r_s) = Y_{is}, \quad Y_i(r = r_f) = Y_{i\infty}$$

спільно з рівнянням нерозривності

$$r^2 U \rho_g = r_s^2 U_s \rho_{gs}. \qquad (5.5.12)$$

Профілі концентрацій газових компонентів знаходяться з розв'язку (5.5.11) і (5.5.12) у вигляді залежності безрозмірної концентрації i -го компонента газової суміші від радіальної координати:

$$\theta = \frac{Y_i - Y_{is}}{Y_{i\infty} - Y_{is}} = \frac{\exp\left(\frac{Nu}{2}\xi\right) - \exp\left(\frac{Nu}{2}\xi_s\right)}{\exp\left(\frac{Nu}{2}\xi_f\right) - \exp\left(\frac{Nu}{2}\xi_s\right)}, \qquad (5.5.13)$$

$$\xi = \frac{U_s \rho_{gs}}{\beta \rho_g}\frac{r_s}{r},\ \xi_s = \frac{U_s \rho_{gs}}{\beta \rho_g},\ \beta = \frac{D_g Nu}{2 r_s}.$$

З обліком (5.5.3) і (5.5.10) безрозмірну швидкість стефанівської течії представимо у виді:

$$\xi_s = \frac{W_{O,s} - W_{ev}}{\beta \rho_g} = Se Y_{Os} - \frac{W_{ev}}{\beta \rho_g},\ Se = \frac{k \rho_{gs}}{\beta \rho_g}, \qquad (5.5.14)$$

де Se – число Семенова, або кінетично-дифузійне відношення.

Підставляючи (5.5.13) в (5.5.7), отримаємо рівняння для визначення поверхневої концентрації азоту:

$$j_{Ns} = \beta\rho_g \xi_s \frac{Y_{Ns} - Y_{N\infty}\exp\xi_s}{\exp\xi_s - 1} = 0,$$

розв'язок якого представимо у виді

$$Y_{Ns} = Y_{N\infty}\exp\xi_s. \qquad (5.5.15)$$

Вираження (5.5.15) при виконанні умов постійності загальної концентрації $Y_O + Y_N + Y_m = 1$ і відсутності пари металу на відстані від частинки зведемо до виразу для визначення концентрації окисника (кисню) на поверхні частинки

$$Y_{Os} = 1 - Y_{ms} - (1 - Y_{O\infty})\exp\xi_s. \qquad (5.5.16)$$

Для визначення швидкості випаровування магнію підставимо радіальну залежність концентрації магнію (5.5.13) в виразу для масового потоку (5.5.9). В результаті отримаємо вираз для швидкості випаровування магнію з поверхні частинки:

$$W_{ev} = \beta\rho_g Y_{ms} \frac{\xi_s}{\exp\xi_s - 1}. \qquad (5.5.17)$$

Концентрація пари магнію на поверхні частки визначимо згідно з рівнянням Клаузіуса-Клапейрона:

$$Y_{ms} = \frac{M_m}{M_g}\exp\left(\frac{L}{R}\left(\frac{1}{T_{boil}} - \frac{1}{T}\right)\right),$$

де T_{boil} – температура кипіння металу.

Система рівнянь (5.5.14), (5.5.16) і (5.5.17) дозволяють визначити швидкість стефанівської течії ξ_s, концентрацію кисню на поверхні частинки Y_{os} і швидкість випаровування W_{ev}, як функції діаметру і температури частинки, які входять в Se і Y_{ms}.

Розглянемо певне наближення для знаходження концентрації кисню і швидкості випаровування. Для аналітичного отримання розв'язку в (5.5.17), приймемо $\exp\xi_s = 1 + \xi_s + \xi_s^2/2$, що справедливо при $\xi_s << 1$. В результаті, з обліком (5.5.17) і наближенням $(1 + \xi_s/2)^{-1} \approx 1 - \xi_s/2$, маємо лінійне рівняння відносно швидкості випаровування:

$$\frac{W_{ev}}{\beta\rho_g} = Y_{ms}\left(1 - \frac{1}{2}SeY_{Os} + \frac{1}{2}\frac{W_{ev}}{\beta\rho_g}\right).$$

Звідси

$$W_{ev} \approx \beta\rho_g\left(1 - \frac{1}{2}SeY_{Os}\right)Y_{ms}\left(1 + \frac{1}{2}Y_{ms}\right). \qquad (5.5.18)$$

Розкладаючи експоненту в (5.5.16) у ряд і обмежуючись тільки двома членами, отримаємо, використовуючи (5.5.14), вираз для концентрації окисника на поверхні частинки:

$$Y_{Os} = \frac{Y_{O\infty}(1 - f_m) - Y_{ms} + f_m}{1 + Se(1 - Y_{O\infty})\left(1 + \frac{1}{2}f_m\right)} = \frac{Y_{O\infty}\left(1 - Y_{ms} - 0.5Y_{ms}^2\right) + 0.5Y_{ms}^2}{1 + Se(1 - Y_{O\infty})\left(1 + 0.5\left(Y_{ms} + 0.5Y_{ms}^2\right)\right)},$$

$$f_m = Y_{ms}\left(1+\frac{1}{2}Y_{ms}\right)$$

і, в результаті, швидкість окислення металу W_m:

$$W_{ms} = \Omega_m k \rho_{gs} \frac{Y_{O\infty}\left(1-f_m\right) - Y_{ms} + f_m}{1+Se\left(1-Y_{O\infty}\right)\left(1+\frac{1}{2}f_m\right)}. \qquad (5.5.19)$$

Як перше наближення, оскільки $0.5Y_{ms}^2 << 1$, вирази для концентрації кисню Y_{Os} і швидкості окислення леткого металу (5.5.19) прийдуть до виду:

$$Y_{Os} = \frac{Y_{O\infty}\left(1-Y_{ms}\right)}{1+Se\left(1-Y_{O\infty}\right)}, \qquad W_{ms} = \Omega_m k \rho_{gs} \frac{Y_{O\infty}\left(1-Y_{ms}\right)}{1+Se\left(1-Y_{O\infty}\right)}.$$

Без урахування випаровування металу швидкість стефанівської течії визначається тільки швидкістю окислення металу ($\xi_s = W_{ox}/\beta\rho_g = SeY_{Os}$). В цьому випадку вираз (5.5.16) набере вигляду

$$1 - Y_{Os} = \left(1-Y_{O\infty}\right)\exp\xi_s .$$

Після розкладання експоненти отримаємо вирази для концентрації кисню на поверхні і швидкості окислення металу без урахування випаровування леткого металу:

$$Y_{Os} = Y_{O\infty}\frac{1}{1+Se\left(1-Y_{O\infty}\right)}, \qquad W_{ms0} = \Omega_m k \rho_{gs} Y_{O\infty}\frac{1}{1+Se\left(1-Y_{O\infty}\right)}. \quad (5.5.20)$$

У разі відсутності окислення швидкість стефанівської течії визначається тільки швидкістю випаровування леткого металу ($\xi_s = -W_{ev}/\beta\rho_g$). В цьому випадку розв'язок (5.5.9) в межах приведеної плівки приведе до класичного вираження для швидкості випаровування:

$$W_{ev0} = \beta\rho_g \ln\left(\frac{1}{1-Y_{ms}}\right),$$

або при малій концентрації пари металу при поверхні частинки

$$W_{ev0} \approx \beta\rho_g Y_{ms}\left(1+\frac{Y_{ms}}{2}\right). \qquad (5.5.21)$$

У таблицях 5.3, 5.4 наведені значення швидкості окислення і швидкості випаровування магнію, які розраховані по отриманих формулах (5.5.18) – (5.5.21) при різних діаметрах і температурах частинки. Їх аналіз свідчить про істотний взаємовплив процесів випаровування і окислення на поверхні розплавленої частинки леткого металу. Присутність кисню і пари магнію при поверхні частинки зменшує швидкість випаровування і швидкість хімічної реакції, відповідно.

Розрахунки проводився при наступних даних: $\nu_o = 1$, $\nu_m = 2$, $E = 189500$ Дж/моль, $L = 132720$ Дж/моль, $k_0 = 0.86\cdot 109$ м/с, $R = 8.31$ Дж/(моль·К), $\rho_{g0} = 1.293$ кг/м^3, $c_{g0} = 1005$ Дж/(кг·К), $\lambda_{g0} = 0.024\cdot$Вт/(м·К), $T_0 = 273$ К, $T_{g\infty} = 293$ К, $T_{boil} = 923$ К, $Y_{O\infty} = 0.23$, $Nu = 2$.

Для цих температур і діаметрів частинок величина $\xi_s << 1$ (табл. 5.4), що дозволяє використати при подальшому аналізі вирази (5.5.18) – (5.5.21). Ефект

Таблиця 5.3

Швидкість окислення частинки магнію при обліку і не обліку впливу випаровування при $Y_{O\infty}$ = 0.23.

T, K	d = 30 мкм		d = 300 мкм		d = 3000 мкм	
	W_{ms}, 10^{-3} кг/(м^{2}с)	W_{ms0}, 10^{-3} кг/(м^{2}с)	W_{ms}, 10^{-3} кг/(м^{2}с)	W_{ms0}, 10^{-3} кг/(м^{2}с)	W_{ms}, 10^{-3} кг/(м^{2}с)	W_{ms0}, 10^{-3} кг/(м^{2}с)
923	2.132	2.138	2.100	2.105	1.821	1.827
1023	20.96	21.27	18.27	18.55	7.991	8.144
1123	122.5	129.8	65.30	70.03	11.51	12.50
1223	393.2	466.5	95.07	118.44	11.08	14.00

Таблиця 5.4

Швидкість в частинки магнію при обліку і не обліку впливу окислення при $Y_{O\infty}$ = 0.23.

T, K	d = 30 мкм		d = 300 мкм		d = 3000 мкм	
	W_{ev}, 10^{-3} кг/(м^{2}с)	W_{ev0}, 10^{-3} кг/(м^{2}с)	W_{ev}, 10^{-3} кг/(м^{2}с)	W_{ev0}, 10^{-3} кг/(м^{2}с)	W_{ev}, 10^{-3} кг/(м^{2}с)	W_{ev0}, 10^{-3} кг/(м^{2}с)
923	7.391	7.393	0.737	0.739	0.072	0.074
1023	42.37	42.47	4.16	4.25	0.386	0.425
1123	180.2	182.6	16.96	18.26	1.60	1.83
1223	621.4	648.1	58.37	64.81	5.73	6.48

Таблиця 5.5

Швидкість стефанівської течії і дифузійно-кінетичне відношення при різних температурах і діаметрах частинки при $Y_{O\infty}$ = 0.23.

T, K	d = 30 мкм		d = 300 мкм		d = 3000 мкм	
	ξ_{sf}	Se	ξ_{sf}	Se	ξ_{sf}	Se
923	$-2.2\cdot10^{-3}$	$2.2\cdot10^{-3}$	$2.4\cdot10^{-3}$	0.022	0.04	0.22
1023	$-9.9\cdot10^{-3}$	0.021	0.027	0.215	0.17	2.15
1123	–0.033	0.136	0.088	1.36	0.204	13.6
1223	–0.118	0.63	0.016	6.30	0.056	63.0

Таблиця 5.6

Концентрації кисню і пари металу при поверхні частинки при різних температурах і діаметрах частинки і $Y_{O\infty}$ = 0.23.

T, K	d = 30 мкм		d = 300 мкм		d = 3000 мкм	
	Y_{Os}, %	Y_{ms}, %	Y_{Os}, %	Y_{ms}, %	Y_{Os}, %	Y_{ms}, %
923	22.90	0.27	22.55	0.27	19.56	0.27
1023	22.30	1.46	19.43	1.46	8.50	1.46
1123	19.66	5.88	10.48	5.88	1.85	5.88
1223	13.06	18.81	3.16	18.81	0.37	18.81

взаємовпливу процесів окислення і випаровування істотніший при значних значеннях дифузійно-кінетичного відношення. Вже при значеннях дифузійно-кінетичного відношення Se > 0.2 (табл. 5.5) значення швидкостей випаровування і окислення за рахунок окислення і випаровування, відповідно, зменшуються більш ніж на 1%. При цьому істотним чином зростає швидкість стефанівської течії ($\xi_s > 0.01$) (табл. 5.5). На поверхні частинки помітно зменшується концентрація кисню і стає істотною концентрація пари леткого металу (табл. 5.6).

Величина дифузійно-кінетичного відношення визначає кінетичний або дифузний режим окислення частинки леткого металу. При низьких температурах і малих діаметрах, коли Se << 1 (кінетичний режим), збільшення діаметру части-

нки в 10 раз (від 30 до 300 мкм) слабо впливає на величину швидкості окислення. По мірі збільшення температури і діаметру протікання реакції окислення зміщується з кінетичної в дифузійну область.

Залежно від розміру часток стефанівська течія спрямована по-різному. Для великих частинок (більше 300 мкм) швидкість хімічної реакції по кисню перевищує швидкість випаровування магнію. Стефанівська течія спрямована до поверхні частки, приносить додаткові маси кисню і заважає парам леткого металу дифундувати від поверхні. Вона сприяє окисленню леткого металу і перешкоджає його випаровуванню.

Для малих частинок (близько 30 мкм) швидкість хімічної реакції менша, ніж швидкість випаровування. В цьому випадку стефанівська течія спрямована від поверхні, відносить від поверхні газоподібні маси, зокрема пари металу і кисень. Тому вона і уповільнює процес окислення леткого металу і перешкоджає його випаровуванню.

§ 5.6. Масообмін і кінетика окислення на поверхні металевої частинки при утворенні одного щільного оксиду на прикладі заліза.

Залізо є дуже складним об'єктом дослідження. Прийнято нижче точки Кюрі (1042±0.5К) модифікацію заліза називати α-*Fe*, а в парамагнітній області до 1183К β-*Fe*, де відбувається фазовий перехід в γ-*Fe*. Фазовий перехід з γ-*Fe* в δ-*Fe* відбувається при 1667К, а δ-*Fe* плавитися при $T_{smFe} = 1811\text{K}$.

При окисленні заліза в кисні або на повітрі утворюється складна гетерогенна окалина, що складається з послідовно розташованих шарів:

$$Fe \mid FeO \mid Fe_3O_4 \mid Fe_2O_3 \mid O_2 \text{ (газ)}.$$

На мал. 5.7 показані шари, що граничать один з одним *FeO* (нижній), Fe_3O_4 (середній) і Fe_2O_3(верхній), що виникають одночасно при окисленні заліза в кисні під тиском 1 атм при 973К. Товщина зовнішнього шару Fe_2O_3 має величину порядком 1 мкм, середнього шару Fe_3O_4 – порядком 10 мкм, і нарешті, внутрішній шар *FeO* займає 100 мкм.

1. **Вюстит *FeO* ($FeO_{1\text{-}1,14}$)** – оксид чорного кольору. Вюстит є провідник *p*-типу з дуже великою концентрацією дефектів грат. Дефекти складаються з вакантних катіонних місць і еквівалентного числа електронних дефектів, що представляються хімічно тривалентними іонами Fe^{+3}, обумовлює переважну дифузію катіонів заліза через вакантні місця. Швидкість дифузії настільки велика, що дифузією аніонів кисню можна знехтувати.
2. **Магнетит Fe_3O_4** – оксид чорного кольору. Магнетит також є провідником *p*–типу, але зі значно меншою концентрацією дефектів грат. Тому через шар дифундують як катіони, так і аніони.
3. **Гематит α – Fe_2O_3** – оксид червоно-коричневого кольору. Гематит є провідником *n* -типу, і в ньому дифундують переважно аніони.

Відповідно до діаграми стану системи залізо-кисень слід розрізняти дві температурні області при окисленні заліза. Закис заліза *FeO* стабільна тільки при температурах вище 843К. Нижче цієї температури *FeO* існує тільки в метаста-

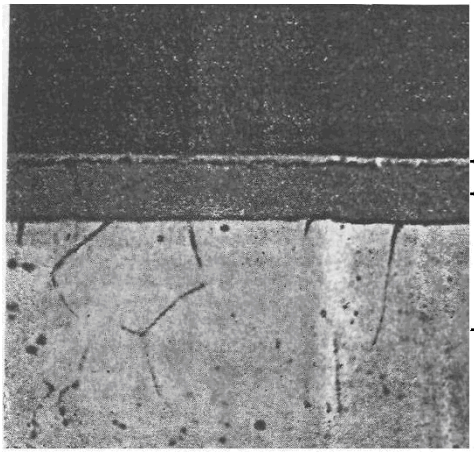


Рис. 5.7. Мікроструктура окалини на залізі, отриманій в атмосфері кисню (P = 10^5 Па) при 973К

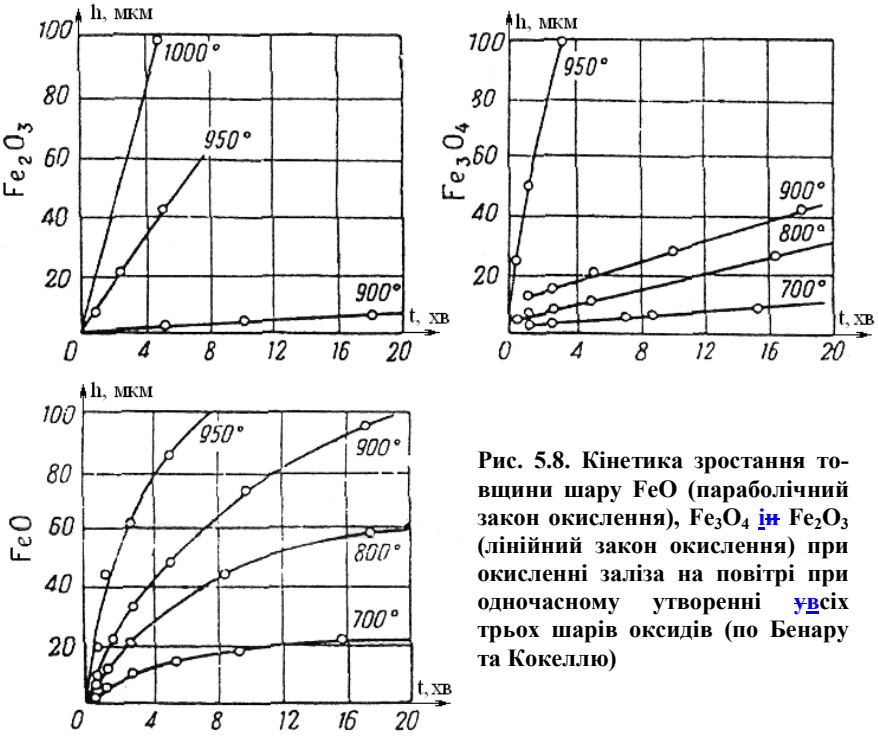


Рис. 5.8. Кінетика зростання товщини шару FeO (параболічний закон окислення), Fe_3O_4 ~~і~~ Fe_2O_3 (лінійний закон окислення) при окисленні заліза на повітрі при одночасному утворенні ~~у~~всіх трьох шарів оксидів (по Бенару та Кокеллю)

більному стані і при звичайній температурі прагне розпастися на залізо і магнетит:

$$4FeO \Leftrightarrow Fe_3O_4 + Fe$$

При температурах нижче 843К майже уся окалина складається з шару Fe_3O_4 і тільки поверх нього утворюється тонкий шар γ- і α- Fe_2O_3. Швидкість окислення визначається в цьому випадку тільки швидкістю зростання шару Fe_3O_4. Хоча шар FeO є тільки тонкою плівкою на границі фаз залізо/оксид, він утворюється при пониженні температури аж до 473К за параболічним законом, а нижче 353К – за логарифмічним законом окислення. Оксид FeO частково розпадається при його охолодженні при підвищених температурах T<843К.

При його охолодженні виділяються мікроскопічні виділення Fe_3O_4 у шарі FeO.

При температурах вище 843К велика частина окалини складається з FeO і тільки зовнішній шар складається з Fe_3O_4 я Fe_2O_3. На мал. 5.8 представлений часовий хід зростання товщини окремих шарів оксидів FeO, Fe_3O_4 і Fe_2O_3. Тоді як збільшення шарів Fe_3O_4 і Fe_2O_3 лінійно залежить від часу, потовщення шару FeO протікає за параболічним законом. Знайдене лінійне зростання шарів Fe_3O_4 і Fe_2O_3 є несподіваним, яке можна пояснити тим, що ці зовнішні оксиди були в експерименті Бенара і Кокелля поруватими. З експериментальних даних встановлено, що лімітуючою стадією росту шару FeO являється дифузія іонів заліза через шар оксиду FeO. В оксиді Fe_3O_4 переважає дифузія іонів заліза, в Fe_2O_3 – іонів кисню.

Дифузія аніонів через оксид передбачає додаткове місце в гратках. Тому оксиди напівпровідники *n*-типу можуть бути поруватими, попри те, що критерій Піллінга-Бедворса (близький до 2) говорить про щільність оксиду. Тому результати по окисленню заліза (рис. 5.8) є цілком прийнятними і лежатимуть в основі подальших досліджень. Обробка цих результатів дозволила отримати значення енергій активації реакцій окислення щільного оксиду FeO (124 – 130 кДж/моль) і поруватого Fe_3O_4 (119 кДж/моль). Порівняння отриманого значення енергії активації з енергією активаційної дифузії (124 кДж/моль) іона заліза через шар FeO дав задовільне узгодження.

У цій главі розглянуто вплив стефанівської течії на кінетику окислення металевої частинки з утворенням одного щільного оксиду. Утворенням тонших оксидних шарів знехтуємо з причини їх відносної малості.

Нехай на поверхні металевої частинки (рис.5.9), що рухається в окислювальному середовищі, протікає екзотермічна хімічна реакція:

$$\nu_o A_o(gaz) + \nu_m A_m(sol) = \nu_{ox} A_{ox}(sol)$$

с утворенням компактного оксидного шару, що має хороші захисні властивості, для якого критерій Піллінга-Бедворса більше одиниці.

Швидкість гетерогенної хімічної реакції по окиснику визначимо як швидкість зміни маси окисника, розраховану на одиницю реакційної поверхні. Припустимо, що хімічна реакція протікає на зовнішній поверхні оксидного шару частки (тобто визначається дифузією іонів металу через оксидний шар), і що

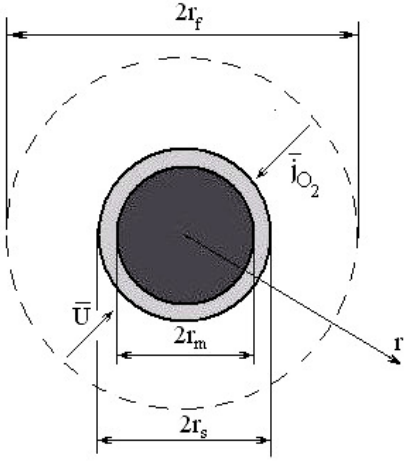


Рис. 5.9. Металева частка, покрита шаром щільного оксиду, де $2r_s = 2r_m + 2h$, $2r_s = d$, $2r_m = d_m$

швидкість хімічної реакції по окиснику W_o прямо пропорційна концентрації окисника і обернено пропорційна до товщини окисного шару:

$$W_o = -\frac{1}{\pi d^2}\frac{\partial m_o}{\partial t} = \frac{D_v}{h}\rho_{gs} Y_{O_2 s},$$

$$D_v = D_{v0}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad \rho_{gs} = \rho_{g0}\frac{T_0}{T}$$

Тут D_v – коефіцієнт дифузії іонів металу через оксидний шар, м^2/с; ρ_{gs} – густина газу (повітря) на поверхні частинки, кг/м^3; h – товщина оксидного шару, м; d – діаметр частки з оксидом, м; $Y_{O_2 s}$ – відносна масова концентрація кисню на поверхні частки ; E – енергія активації , Дж/моль; R – універсальна газова стала, Дж/(моль·К); T – температура частинки , К; T_{gs} – температура газу на поверхні частинки, К; ρ_{g0} – густина повітря при температурі T_0, кг/м^3.

З рівняння хімічної реакції ясно, що маси компонентів реакції, які прореагували і утворилися, пов'язані між собою. Так для цієї хімічної реакції маси компонент співвідносяться таким чином:

$$m_o = m_m\frac{\nu_o M_o}{\nu_m M_m} \qquad \text{і} \qquad m_o = m_{ox}\frac{\nu_o M_o}{\nu_{ox} M_{ox}}.$$

Отже, і між швидкостями хімічної реакції по цих компонентах є зв'язок:

$$W_o = W_m\frac{\nu_o M_o}{\nu_m M_m} \qquad \text{и} \qquad W_o = W_{ox}\frac{\nu_o M_o}{\nu_{ox} M_{ox}},$$

$$W_m = -\frac{\rho_m}{\pi d^2}\frac{\partial V_m}{\partial t} = \frac{\nu_m M_m}{\nu_o M_o}\frac{D_v}{h}\rho_{gs} Y_{O_2 s},\ W_{ox} = \frac{\rho_{ox}}{\pi d^2}\frac{\partial V_{ox}}{\partial t} = \frac{\nu_{ox} M_{ox}}{\nu_o M_o}\frac{D_v}{h}\rho_{gs} Y_{O_2 s}, \quad (5.6.1)$$

$$V_m = \frac{4\pi r_m^3}{3}, \qquad V_{ox} = \frac{4\pi}{3}\left(r^3 - r_m^3\right).$$

З (5.6.1) витікає, що відношення об'єму оксиду металу до об'єму металу, витраченого на утворення цього оксиду (критерій Піллінга-Бедворса):

$$-\frac{\partial V_{ox}}{\partial V_m} = \frac{\nu_{ox} M_{ox}\rho_m}{\nu_m M_m \rho_{ox}} = P_b.$$

Тут A_o, A_m, A_{ox} – окисник, метал і оксид, відповідно; W_m, W_{ox} – швидкості хімічної реакції по металу і оксиду; ν_o, ν_m, ν_{ox} – стехіометричні коефіцієнти; M_o, M_m, M_{ox} – молярні маси окисника, металу і сполуки оксидного шару, кг/моль; m_m, m_{ox}, m_o – маси металу, оксиду, окисника, кг, ρ_m, ρ_{ox} – густина металу і оксиду, кг/м^3.

Для випадку тонких оксидних плівок ($h << r_s$) з (5.6.1) слідують наступні рівняння для швидкостей зміни з часом діаметру металевого ядра:

$$\frac{\partial r_m}{\partial t} = -\frac{\nu_m M_m}{\nu_o M_o}\frac{\rho_{gs}}{\rho_m}\frac{D_v}{h} Y_{O_2 s}, \qquad r_m\left(t=0\right) = r_b - h_b; \quad (5.6.2)$$

товщина оксидного шару

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\nu_{ox} M_{ox}}{\nu_o M_o}\frac{\rho_{gs}}{\rho_{ox}}\frac{D_v}{h} Y_{O_2 s}, \qquad h\left(t=0\right) = h_b; \quad (5.6.3)$$

діаметру усієї частинки

$$\frac{\partial r_s}{\partial t} = \frac{\nu_m M_m}{\nu_o M_o}\left(P_B - 1\right)\frac{\rho_{gs}}{\rho_m}\frac{D_v}{h} Y_{O_2 s}, \qquad r_s\left(t=0\right) = r_b. \quad (5.6.4)$$

Тут r_b, h_b – початкові діаметр частинки і товщина оксиду.

Концентрація окисника на поверхні частинки Y_s визначається густиною масового потоку окисника на поверхні частинки. Стефанівський потік в даному випадку зменшує дифузійний опір. Вплив природної і вимушеної конвекції на теплові і масові потоки в системі враховується приведеною плівкою, товщина якої зменшується з ростом відносної швидкості руху частинки, яка визначається критерієм Нуссельта.

Для знаходження профілів концентрації окисника і густини масових потоків газоподібних компонентів при поверхні частинки необхідно вирішити рівняння дифузії для газової фази з урахуванням стефанівської течії:

$$\frac{\partial}{\partial \mathrm{r}}\left(r^2 D_i \rho_g \frac{\partial \mathrm{Y_i}}{\partial \mathrm{r}}\right) = -\frac{\partial}{\partial \mathrm{r}}\left(r^2 Y_i U \rho_g\right), \quad (5.6.5)$$

з граничними умовами на поверхні частки ($r = r_s$)і на границі приведеної плівки ($r = r_f$), де властивості середовища такі, як і на нескінченному віддаленні від частинки:

$$Y_i(r = r_s) = Y_{is}, \qquad \mathrm{Y_i}(r = r_f) = Y_{i\infty}.$$

Будь-який газоподібний компонент газу переноситься до поверхні частинки за рахунок концентраційної дифузії і стефанівської течії:

$$\boldsymbol{j}_{is} = -D_i \rho_{gs} \, \mathbf{grad}\, Y_i\big|_s + \rho_{gs} \boldsymbol{U}_s Y_{is}$$

де $\boldsymbol{j}_{is}$ – густина масового потоку i – го компонента, кг/(м^{2}с).

Припустимо, що окислювальним середовищем є повітря і, отже, його можна розглядати як суміш двох газів: азоту і кисню, коефіцієнти дифузії яких практично рівні $\left(D_{O_2} = D_{N_2} = D_g = D\right)$.

Зникнення газових мас в результаті хімічної реакції на поверхні металевої частки є причиною виникнення стефанівської течії, спрямованої до поверхні частки. Швидкість стефанівської течії така, що у будь-якій точці газоподібного середовища загальний тиск і концентрація залишаються сталими:

$$P = \sum P_i = const \quad \text{і} \quad \sum Y_i = 1. \tag{5.6.6}$$

Загальна густина масового потоку азоту на поверхні частинки дорівнює нулю, оскільки на поверхні не утворюються і не зникають азотовмісткі сполуки:

$$j_{N_2 s} = -D_g \rho_{gs} \frac{\partial Y_{N_2}}{\partial r}\bigg|_s - \rho_{gs} U_s Y_{N_2 s} = 0. \tag{5.6.7}$$

Поверхнева концентрація кисню визначається додатково кінетикою хімічної реакції. Потік окисника до поверхні частинки дорівнює масовій швидкості його споживання в хімічній реакції:

$$j_{O_2 s} = D_g \rho_{gs} \frac{\partial Y_{O_2}}{\partial r}\bigg|_s + \rho_{gs} U_s Y_{O_2 s} = \frac{D_v}{h} \rho_{gs} Y_{O_2 s} = W_o, \tag{5.6.8}$$

Використовуючи (5.6.8) по черзі до рівняння дифузії (5.6.5) і виразам (5.6.7), (5.6.8), неважко отримати рівняння нерозривності для газової фази:

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 U \rho_g\right) = 0 \qquad \text{або} \qquad r^2 U \rho_g = r_s^2 U_s \rho_{gs}.$$

Тоді вираз для швидкості стефанівської течії на поверхні частинки прийме вид:

$$U_s = \frac{D_v}{h} Y_{O_2 s}. \tag{5.6.9}$$

Для розв'язку рівнянь дифузії в газовій фазі (5.6.5) і (2.8) введемо наступні безрозмірні величини:

$$\xi = \frac{U_s r_s^2 \rho_{gs}}{D_g r \rho_g} \frac{2}{Nu} = \xi_s \frac{r_s}{r}, \quad \theta = \frac{T_g - T_{gs}}{T_{g\infty} - T_{gs}}, \quad \overline{Y}_i = \frac{Y_i - Y_{is}}{Y_{i\infty} - Y_{is}}.$$

Величина $\xi_s = \xi\left(r = r_s\right) = \dfrac{U_s \rho_{gs}}{\beta \rho_g}$ є не що інше, як безрозмірна швидкість стефанівської течії. Тут коефіцієнт масообміну $\beta = \dfrac{D_g Nu}{2 r_s}$.

В результаті концентрація i -го компонента уздовж приведеної плівки визначається виразом

$$\overline{Y}_i = \frac{Y_i - Y_{is}}{Y_{i\infty} - Y_{is}} = \frac{\exp\left(\frac{Nu}{2}\xi\right) - \exp\left(\frac{Nu}{2}\xi_s\right)}{\exp\left(\frac{Nu}{2}\xi_f\right) - \exp\left(\frac{Nu}{2}\xi_s\right)}\,. \qquad (5.6.10)$$

Підставивши (5.6.10) в (5.6.7), отримаємо вираз для густини масового потоку азоту на поверхні частинки, і враховуючи, що $\xi_f = \xi_s\left(1 - \frac{2}{Nu}\right)$ в виді

$$j_{N_2 s} = \beta\rho_g \xi_s \frac{Y_{N_2 s}\exp(-\xi_s) - Y_{N_2\infty}}{1 - \exp(-\xi_s)}.$$

Оскільки загальна густина масового потоку азоту дорівнює нулю, то концентрація азоту на поверхні частинки

$$Y_{N_2 s} = Y_{N_2\infty}\exp(\xi_s)\,. \qquad (5.6.11)$$

Концентрація окисника (кисню) на поверхні частинки, застосовуючи (5.6.8), знайдеться з рівняння:

$$\beta\rho_g\xi_s\frac{Y_{O_2\infty} - Y_{O_2 s}\exp(-\xi_s)}{1-\exp(-\xi_s)} = \frac{D_v}{h}\rho_{gs}Y_{O_2 s} = U_s\rho_{gs} \quad \text{або} \quad Y_{O_2 s} = 1 - \left(1 - Y_{O_2\infty}\right)\exp\xi_s\,.$$

Величина ξ_s сама залежить від концентрації кисню на поверхні. Тому для її наближеного розрахунку приймемо, що $\xi_s \ll 1$ (зазвичай виконується при не занадто високих температурах і дрібних часток) і $\exp(\xi_s) \approx 1 + \xi_s$. Тоді

$$Y_{O_2 s} = Y_{O_2\infty}\frac{\beta\rho_g}{\beta\rho_g + \left(\frac{D_v}{h} - U_{sk}\right)\rho_{gs}}, \qquad (5.6.12)$$

де $U_{sk} = \frac{D_v}{h}Y_{O_2\infty}$ – швидкість стефанівської течії на поверхні частинки при кінетичному режимі окислення.

§ 5.7. Масообмін і кінетика окислення на поверхні металевої частки при послідовному утворенні трьох оксидів

Як уже згадувалося, експериментальні дослідження свідчать, що на поверхні частинки заліза можуть утворюватися три конденсовані оксиди (рис.5.7). Щільний і пористий оксиди, FeO і Fe_3O_4, відповідно, утворюються на границі розділу оксидів $FeO|Fe_3O_4$. Щільний оксид FeO утворюється внаслідок дифузії іонів металу через щільний шар вюстита FeO (критерій Піллінга-Бедворта P_{b1} = 1.78). Поруватий оксид Fe_3O_4 утворюється внаслідок дифузії іони кисню через поруватий шар магнетиту Fe_3O_4 (P_{b2} = 2.09) і в результаті доокисления щільного оксиду вюстита FeO. Поруватий оксид Fe_2O_3 утворюється внаслідок доокисления оксиду Fe_3O_4 в результаті дифузії кисню через шар гематиту Fe_2O_3 (P_{b3} = 2.14). В цьому випадку швидкості утворення кожного з трьох оксидів по окиснику представимо в виді:

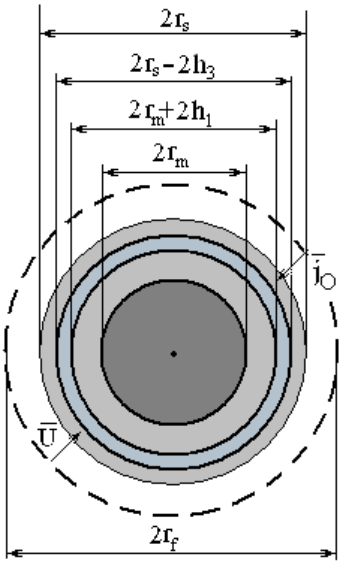


Рис. 5.10. Металева частинка, покрита трьома шарами оксиду, де r_m – радіус металевого ядра, r_s – радіус окисленої частинки, r_f – радіус приведеної плівки

$$W_{o1} = \frac{D_v}{h_1}\rho_{gs}Y_{O_2 s}\,,\ \ W_{o2} = k_2\rho_{gs}Y_{O_2 s}\,,\ W_{o3} = k_3\rho_{gs}Y_{O_2 s}\,. \qquad (5.7.1)$$

$$k_1 = \frac{D_v}{h_1} = \frac{D_{v0}}{h_1}\exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right),\ k_2 = k_{20}\exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right),\ k_3 = k_{30}\exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right).$$

Формально рівняння хімічних реакцій утворення оксидів представимо в виді:

$$\nu_m A_m(solid) + \nu_{o1}A_o(gaz) = \eta_{ox1}A_{ox1}(solid)\,,$$
$$\nu_{ox1}A_{ox1}(solid) + \nu_{o2}A_o(gaz) = \eta_{ox2}A_{ox2}(solid)\,,$$
$$\nu_{ox2}A_{ox2}(solid) + \nu_{o3}A_o(gaz) = \eta_{ox3}A_{ox3}(solid)\,.$$

або

$$2Fe + O_2 \xrightarrow{k_1} 2FeO\,, \qquad Q_1 = 16.50\ МДж/кгO_2, \quad (I)$$
$$6FeO + O_2 \xrightarrow{k_2} 2Fe_3O_4\,, \qquad Q_2 = 20.17\ МДж/кгO_2. \quad (II)$$
$$4Fe_3O_4 + O_2 \xrightarrow{k_3} 6Fe_2O_3\,, \qquad Q_3 = 14.28\ МДж/кгO_2. \quad (III)$$

Швидкість гетерогенної хімічної реакції по окиснику визначимо як швидкість зміни маси окисника, розраховану на одиницю реакційної поверхні, яка розділяє щільний і поруватий оксиди $FeO|Fe_3O_4$. Сумарна швидкість хімічної реакції по окиснику W_o прямо пропорційна поверхневій концентрації окисника:

$$W_o = -\frac{1}{S_{ox}}\frac{\partial m_o}{\partial t} = W_{o1} + W_{o2} + W_{o3}, \qquad (5.7.2)$$

$$W_{o1}+W_{o2}+W_{o3}=\left(\frac{D_v}{h_1}+k_2+k_3\right)\rho_{gs}\,Y_{O_2 s}\,.$$

На основі стехіометричних рівнянь (I) виразимо швидкість реакцій по металу W_m через швидкість хімічних реакцій по окиснику W_{o1} (5.7.2):

$$W_m=\frac{\nu_m M_m}{\nu_{o1}M_o}W_{o1},$$

$$W_m=-\frac{\rho_m}{S_{ox}}\frac{\partial V_m}{\partial t}=\frac{\nu_m M_m}{\nu_{o1}M_o}\frac{D_v}{h_1}\rho_{gs}Y_{O_2 s},\quad V_m=\frac{4\pi}{3}r_m^3$$

Швидкості утворення щільного і поруватих оксидів отримаємо в виді:

$$W_{ox1}=W_{o1}\frac{\eta_{ox1}M_{ox1}}{\nu_{o1}M_o}-W_{o2}\frac{\nu_{ox1}M_{ox1}}{\nu_{o2}M_o},\quad W_{ox2}=W_{o2}\frac{\eta_{ox2}M_{ox2}}{\nu_{o2}M_o}-W_{o3}\frac{\nu_{ox2}M_{ox2}}{\nu_{o3}M_o},$$

$$W_{ox3}=\frac{\eta_{ox3}M_{ox3}}{\nu_{o3}M_o}W_{o3}$$

$$W_{ox1}=\frac{\rho_{ox1}}{S_{ox}}\frac{\partial V_{ox1}}{\partial t},\quad W_{ox2}=\frac{\rho_{ox2}}{S_{ox}}\frac{\partial V_{ox2}}{\partial t},\quad W_{ox3}=\frac{\rho_{ox3}}{S_{ox}}\frac{\partial V_{ox3}}{\partial t}.$$

Для випадку тонких оксидних плівок об'єми окислів приблизно рівні

$$V_{ox1}=4\pi r_s^2 h_1,\ V_{ox2}=4\pi r_s^2 h_2,$$

$$r=r_m+h_1+h_2+h_3,\ V_{ox3}=4\pi r_s^2 h_3,$$

$S_{ox}=4\pi\left(r_m+h_1\right)^2\approx 4\pi r_s^2$ – площа поверхні розділу оксидів FeO і Fe_3O_4.

Таким чином, діаметр металевого ядра частинки зменшується з часом при реагуванні в першій реакції згідно

$$-\frac{\partial r_m}{\partial t}=\frac{\nu_m M_m}{\nu_{o1}M_o}\frac{1}{\rho_m}W_{o1}. \qquad (5.7.3)$$

Збільшення товщини першого оксиду FeO визначаються швидкістю його утворення в першій реакції і зникненням в другій:

$$\frac{\partial h_1}{\partial t}=\frac{\eta_{ox1}M_{ox1}}{\nu_{o1}M_o}\frac{1}{\rho_{ox1}}W_{o1}-\frac{\nu_{ox1}M_{ox1}}{\nu_{o2}M_o}\frac{1}{\rho_{ox1}}W_{o2},\quad h_1\left(t=0\right)=h_{b1}. \qquad (5.7.4)$$

Зміна товщини другого оксиду Fe_3O_4 визначаються швидкістю його утворення в другій реакції і швидкістю зникнення в третій:

$$\frac{\partial h_2}{\partial t}=\frac{\eta_{ox2}M_{ox2}}{\nu_{o2}M_o}\frac{1}{\rho_{ox2}}W_{o2}-\frac{\nu_{ox2}M_{ox2}}{\nu_{o3}M_o}\frac{1}{\rho_{ox2}}W_{o3},\quad h_2\left(t=0\right)=h_{b2} \qquad (5.7.5)$$

Збільшення товщини третього оксиду Fe2O3 визначаються швидкістю його утворення в третій реакції:

$$\frac{\partial h_3}{\partial t}=\frac{\eta_{ox3}M_{ox3}}{\nu_{o3}M_o}\frac{1}{\rho_{ox3}}W_{o3}. \qquad (5.7.6)$$

Визначення швидкості стефанівської течії. Поверхнева концентрація газоподібного окисника визначається масопереносом його до поверхні частинки, який в даному випадку посилюється стефанівською течією. Стефанівська течія

виникає в результаті хімічних реакцій (I), (II) і (III), в яких газоподібний окисник перетворюється на конденсовані оксиди.

Потоки кисню дифузією і стефанівською течією через довільну поверхню радіусу *r*, що лежить всередині приведеної плівки, дорівнює сумарній швидкості реакції по кисню:

$$I_O = 4\pi r^2 \left(D\rho_g \frac{\partial Y_{O_2}}{\partial r} + U\rho_g Y_{O_2} \right) = \left(k_1 + k_2 + k_3\right)\rho_{gs} S_{ox} Y_{O_2 s} = \\ = \left(W_{o1} + W_{o2} + W_{o3}\right) S_{ox}. \tag{5.7.7}$$

Потік азоту (інертного компонента) від поверхні частки компенсується стефанівською течією, тобто сумарний потік інертної речовини на поверхні частинки і всередині приведеної плівки дорівнює нулю:

$$I_N = 4\pi r^2 \left(-D\rho_g \frac{\partial C_{N_2}}{\partial r} - U\rho_g Y_{N_2} \right) = 0. \tag{5.7.8}$$

Враховуючи, що у будь-якій точці газової фази виконується $Y_{O_2} + Y_{N_2} = 1$, з (5.7.7), (5.7.8) отримаємо, що масова швидкість стефанівської течії визначається алгебраїчною сумою потоків кисню і азоту:

$$I_{O_2} - I_{N_2} = 4\pi r^2 U\rho_g = 4\pi r_s^2 U_s \rho_{gs} = \left(W_{o1} + W_{o2} + W_{o3}\right) S_{ox}. \tag{5.7.9}$$

З врахуванням (5.7.1), отримуємо, що величина швидкості стефанівської течії визначається поверхневою концентрацією окисника:

$$U_s = \left(\frac{D_v}{h_1} + k_2 + k_3 \right) Y_{O_2 s}.$$

Для визначення концентрації окисника на поверхні частинки рівняння (5.7.7), використовуючи (5.7.9), представимо в виді:

$$4\pi r^2 D\rho_g \frac{\partial Y_{O_2}}{\partial r} = 4\pi r_s^2 U_s \rho_{gs} \left(1 - Y_{O_2}\right). \tag{5.7.10}$$

За граничних умов на поверхні частки і приведеної плівки :

$$Y_{O_2}(r = r_s) = Y_{O_2 s}, \quad Y_{O_2}(r = r_f) = Y_{O_2 \infty},$$

з (5.7.10) знайдеться рівняння для визначення концентрації окисника на поверхні частинки:

$$1 - Y_{O_2 s} = \left(1 - Y_{O_2 \infty}\right) \exp \xi_s, \tag{5.7.10}$$

$$\xi_s = \frac{U_s \rho_{gs}}{\beta \rho_g} = \frac{U_s \rho_{gs} 2 r_s}{D\, Nu\, \rho_g}, \quad \frac{r_f}{r_s} = \frac{Nu}{Nu - 2}.$$

де ξ_s – безрозмірна швидкість стефанівської течії, β – коефіцієнт масопереносу окисника. Для практично важливих значень діаметру, температури частинки величина безрозмірної швидкості стефанівської течії мала. Обмежуючись двома членами розкладення експоненти в (5.7.10), отримаємо, що поверхнева концентрація кисню пов'язана з концентрацією в газовому середовищі $Y_{O_2 \infty}$ дифузійно-кінетичним відношенням

$$Se = \frac{k_1 + k_2 + k_3 - U_{sk}}{D \cdot Nu} \frac{\rho_{gs}}{\rho_g} 2r_s,\ U_{sk} = \left(\frac{D_v}{h_1} + k_2 + k_3 \right) Y_{O_2\infty}$$

у вигляді:

$$Y_{O_2 s} = \frac{Y_{O_2\infty}}{1 + Se}. \qquad (5.7.11)$$

При протіканні реакції в кінетичній області Se<<1 з (5.7.11) слідує $Y_{O_2 s} = Y_{O_2\infty}$. Для дифузійної області Se>>1 маємо $Y_{O_2 s} = \frac{Y_{O_2\infty}}{Se}$.

Приклади розв'язування задач

Задача 6.1. Визначити критерій Піллінга-Бедворса для оксиду заліза ***Fe_3O_4*.**

Розв'язок. Відношення объему оксиду металу до об'єму металу, витраченого на утворення цього оксиду (критерій Піллінга-Бедворса), є величина:

$$-\frac{\partial V_{ox}}{\partial V_m} = \frac{\nu_{ox} M_{ox} \rho_m}{\nu_m M_m \rho_{ox}} = P_b.$$

Тут A_o, A_m, A_{ox} – окисник, метал і оксид, відповідно; W_m, W_{ox} – швидкості хімічної реакції по металу і оксиду; ν_o, ν_m, ν_{ox} – стехіометричні коефіцієнти; M_o, M_m, M_{ox} – молярні маси окисника, металу і сполуки оксидного шару, кг/моль; m_m, m_{ox}, m_o – маси металу, оксиду, окисника, кг, ρ_m, ρ_{ox} – густина металу і оксиду, кг/м^3.

Для даної брутто-реакції $3Fe + 2O_2 \rightarrow Fe_3O_4$ маємо

$$P_b = \frac{\nu_{ox} M_{ox} \rho_m}{\nu_m M_m \rho_{ox}} = \frac{1 \cdot 231.54 \cdot 7874}{3 \cdot 55.85 \cdot 5200} = 2.09.$$

Отже, оксид Fe_3O_4 щільний.

Відповідь: $P_b = 2.09$.

Задача 6.2. Використовуючи нижче приведені експериментальні дані по окисленню заліза в повітрі визначити енергію активації утворення оксиду заліза *FeO* і оцінити передекспоненціальний множник D_{v0} у температурній залежності коефіцієнта дифузії кисню через оксид**.**

T = 923 K		T = 1023 K		T = 1123 K		T = 1173 K	
h, мкм	t, с	h, мкм	t, с	h, мкм	t, с	h, мкм	t, с
2	35	7	45	10	45	9	25
5	50	12	90	21	110	19	50
6	75	20	170	33	185	43	80
10	175	44	510	48	320	60	170
15	340	57	1050	72	600	83	320
18	570			93	1030		
22	940						

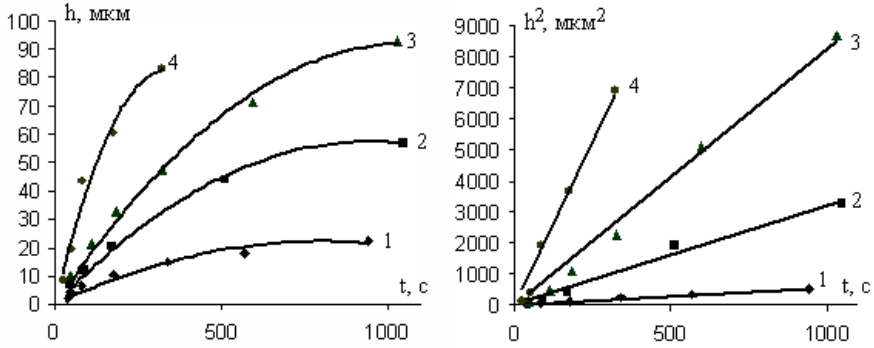


Рис. 5.11. Часові залежності a) товщини оксиду і b) квадрата товщини при температурі 1) 923 К, 2) 1023К, 3) 1123 К, 4) 1173 К.

Розв'язок. Представимо залежності товщини оксиду від часу для різних температур (рис. 5.11a). Температури процесів вищі, ніж 900 К. Тому окислення заліза повинне протікати за параболічним законом окислення

$$dh/dt = k/h \quad \text{або} \quad h^2 = 2kt,$$

де прийнято $h_b = 0$.

В результаті представлення в координатах $h^2(t)$ отримуємо значення констант k при різних температурах (рис. 5.11b):

T, К	923	1023	1123	1173
k, мкм^2/с	0.27	1.60	4.14	10.56

Використовуючи закон Арреніуса

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

і представляючи отримані результати у вигляді лінійної залежності (рис. 5.12)

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{10^3 R} \cdot \frac{10^3}{T},$$

отримано значення $\ln k_0 = 15.13$ и $\frac{E}{10^3 R} = 15.14$. Тоді енергія активації $E = 125.8$ кДж/моль і передекспоненціальний множник $k_0 = 3.7 \cdot\cdot 10^6$ мкм^2/с $= 3.7 \cdot 10^{-6}$ м^2/с. Якщо врахувати, що в законі окислення $dh/dt = k/h$, величина k пов'язана з коефіцієнтом внутрішньої дифузії як $k_0 = \frac{2M_{FeO}}{M_{O_2}} \frac{\rho_{gs}}{\rho_{FeO}} Y_{O_2\infty} D_{v0}$ можна оцінити значення $D_{v0} = 0.061$ м^2/с. Тут густина повітря 0.344 кг/м^3 взята при 1123 К.

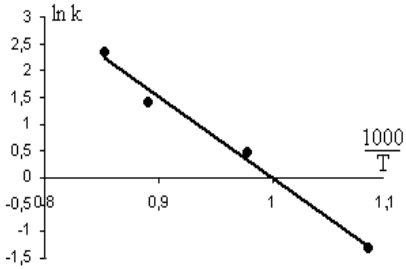


Рис. 5.12. Залежність логарифма константи k від оберненої температури

Відповідь: E = 125.8 кДж/моль, D_{v0} = 0.061 м^2/с

Задача 6.3. Оцінити частку оксиду магнію, який утворюється на поверхні частинки і віддаляється від поверхні частинки при парофазному горінні частинки магнію.

Розв'язок. При парофазному горінні частинки магнію область хімічної реакції пари металу, дифундуючого з поверхні металевої краплі, і окисника, дифундуючого з довкілля, просторово розділена від області конденсації пари продукту реакції.

Таким чином, спочатку протікає газофазна екзотермічна реакція

$$Mg(gas) + O_2(gas) \to MgO(gas).$$

у вузькій області поблизу максимуму температури газової фази (для горіння магнію в повітрі T_{bur} ~ 2720 К), яка розташовується орієнтовно на відстані в три рази більшого за радіус частки: $r_{bur} = 3r_s$. Пари окислу магнію дифундують до поверхні краплі металу, а також від частинки в окислювальне середовище, де і конденсується:

$$MgO(gas) \to MgO(cond).$$

Конденсація окислу магнію в режимі парофазного горіння здійснюється на вже існуючих центрах конденсації у вигляді існуючого оксиду магнію. Причиною існування зони конденсації (зона від поверхні частинки до зони горіння) є стефанівський потік, направлений від зони реакції до поверхні частинки, компенсуючого дію на субдисперсні частинки окислу потоку парів магнію від поверхні краплі магнію. В цьому випадку швидкість зростання поверхневого оксиду визначається масовим потоком окислу магнію до поверхні частинки за рахунок дифузії:

$$\rho_{ox} \frac{dV_{ox}}{dt} = I_{MgO}.$$

В результаті розподіл температури в газовій фазі має гладкий максимум, що приходить на вузьку область парофазного горіння.

При дифузійному парофазному горінні частинки магнію між зоною горіння і поверхнею частинки відсутній кисень. У цій області є газоподібні магній, окисел магнію і азот, що є інертним компонентом газової суміші. Потоки газів для кожного з компонентів з урахуванням стефанівської течії можуть бути записані у вигляді:

$$I_{N_2} = 4\pi r^2 j_{N_2} = 4\pi r^2 \left[-D_{N_2} \rho_g \frac{\partial Y_{N_2}}{\partial r} - U \rho_g Y_{N_2} \right],$$

$$I_{Me} = 4\pi r^2 j_{Me} = 4\pi r^2 \left[-D_{Me} \rho_g \frac{\partial Y_{Me}}{\partial r} - U \rho_g Y_{Me} \right],$$

$$I_{MeO} = 4\pi r^2 j_{MeO} = 4\pi r^2 \left[D_{MeO} \rho_g \frac{\partial Y_{MeO}}{\partial r} + U \rho_g Y_{MeO} \right].$$

Тут для визначеності за позитивний напрям стефанівської течії вибраний напрям до поверхні частинки.

Потік інертного компоненту дорівнює нулю, тобто $I_{N_2} = 0$. Розділимо ці рівняння на відповідний коефіцієнт дифузії в суміші і приймемо $Y_{N_2} + Y_{Me} + Y_{MeO} = 1$. В результаті неважко отримати наступний вираз для швидкості стефанівської течії

$$4\pi r^2 U \rho_g = \frac{\dfrac{I_{MeO}}{D_{MeO}} - \dfrac{I_{Me}}{D_{Me}}}{\dfrac{Y_{MeO}}{D_{MeO}} + \dfrac{Y_{Me}}{D_{Me}} + \dfrac{Y_{N_2}}{D_{N_2}}}.$$

Видно, что стефанівська течія може бути напрямлена до поверхні частинки, якщо потік оксиду металу задовольняє нерівності

$$I_{MeO} > I_{Me}\frac{D_{MeO}}{D_{Me}} \approx I_{Me}\sqrt{\frac{M_{Me}}{M_{MeO}}} = 0.77 \cdot I_{Me}.$$

В результаті хімічної реакції згідно стехіометрії загальний потік окислу магнію і до частинки і від неї повинен бути рівний

$$I^0_{MeO} = I_{Me}\frac{M_{MeO}}{M_{Me}} = 1.67 \cdot I_{Me}.$$

Отже, із зони парофазного горіння до частинки дифундує не менше 46%, а назовні – не більше 54% всього газоподібного окислу магнію. Це не протирічить даним Альтмана, відповідно, 77% і 23%.

Відповідь: до частинки дифундує не менше 46%, а назовні – не більш 54%.

<u>Задача 6.4.</u> Визначити товщину оксидного шару вюстіта *FeO*, утвореного за 0.5 з при ізотермічному окисленні нагрітої частинки заліза (*T* = 1600 K) з початковим діаметром 100 мкм в повітрі.

Розв'язок: Зростання товщини оксидного шару при протіканні хімічної реакції

$$2Fe + O_2 = 2FeO$$

з часом визначається згідно (5.6.3):

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\nu_{ox} M_{ox}}{\nu_o M_{o\ m}} \frac{\rho_{gs}}{\rho_{ox}} \frac{D_v}{h} Y_{O_2 s}, \qquad h(t=0) = h_b.$$

На початковому етапі окислення товщина оксиду достатньо мала. Тому величина дифузійно-кінетичного відношення мала. Це дозволяє концентрацію кисню на поверхні прийняти рівною концентрації в повітрі $Y_{O_2 s} = Y_{O_2 \infty}$=0.23.

Інтегрування приводить до закону зростання оксидного шару:

$$h^2 = h_b^2 + \frac{\nu_{ox} M_{ox}}{\nu_o M_{o\ m}} \frac{\rho_{gs}}{\rho_{ox}} D_v Y_{O_2 s} \cdot t.$$

Для розрахунку коефіцієнта дифузії кисню через оксидний шар приймемо енергію активації E = 124 кДж/моль и D_{v0} = 0.118 м^2/с:

$$D_v = 0.118 \cdot \exp\left(-\frac{124000}{8.31 \cdot 1600}\right) = 1.05 \cdot 10^{-5}\ \text{м}^2/\text{с}.$$

В результаті, якщо $h_b = 0$, маємо

$$h^2 = 0 + \frac{2 \cdot 71.85}{1 \cdot 32} \cdot \frac{1.29 \cdot \frac{293}{1600}}{5700} \cdot 10.5 \cdot 10^{-6} \cdot 0.23 \cdot 0.5 = 2.25 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2.$$

або $h = 15.0 \cdot 10^{-6}$ м = 15 мкм.

Оцінимо дифузійно-кінетичне відношення

$$Se = \frac{D_v}{D_g Nu} \frac{d}{h} = \frac{1.05 \cdot 10^{-5}}{0.2 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{1500}{293} \right)^{1.75} \cdot 2} \frac{100 \cdot 10^{-6}}{15 \cdot 10^{-6}} = 0.1.$$

Це означає, що припущення кінетичної області в даному випадку доречно.

Відповідь: 15 мкм.

VI. ЗАСТОСУВАННЯ ПЕРШОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ ДО ХІМІЧНО-РЕАГУЮЧИХ СИСТЕМ З УРАХУВАННЯМ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ

§ 6.1. Тепловий ефект реакції. Закон Гесса

Перший закон термодинаміки: теплота, що передається системі, витрачається на зміну її внутрішній енергії і на здійснення нею роботи проти зовнішніх сил. В диференціальній формі закон записується у вигляді:

$$\delta\tilde{Q} = dU + \delta A, \qquad (6.1.1)$$

де dU (повний диференціал) – нескінченна мала зміна внутрішній енергії системи, δA – елементарна робота, $\delta\tilde{Q}$ – нескінченна мала кількість теплоти. δA і $\delta\tilde{Q}$ не є повними диференціалами. Річ у тому, що внутрішня енергія є однозначною функцією стану системи. Тобто, при здійсненні системою довільного процесу, в результаті якого вона повертається в початковий стан, повна зміна внутрішній енергії системи дорівнює нулю $\left(\oint dU = 0\right)$. Ні робота, ні теплота не є функціями стану системи, а є функціями процесу.

Внутрішня енергія системи визначається хімічною і тепловою частинами:

$$dU = dU_{ch} + dU_h.$$

Хімічна частина внутрішньої енергії dU_{ch} пов'язана з хімічним перетворенням при сталій температурі. Теплова частина внутрішньої енергії dU_h визначається зміною температури системи.

Всі величини, що входять в перший закон термодинаміки, можуть бути як позитивними, так і негативними. Якщо до системи підводитися тепло, то $\delta\tilde{Q}>0$; якщо від системи відводиться тепло, то $\delta\tilde{Q}<0$.

Якщо система здійснює роботу над зовнішніми тілами, то $\delta A>0$, якщо ж над нею здійснюють роботу, то $\delta A<0$; dU вважається позитивною, якщо внутрішня енергія системи зростає, і негативною якщо спадає.

У інтегральній формі перший закон термодинаміки записується у вигляді

$$\tilde{Q} = \Delta U + \Delta A. \qquad (6.1.2)$$

При сталому об'ємі V = const рівняння (6.1.1) і (6.1.2) можна записати:

$$\delta\tilde{Q}_v = dU \quad \text{або} \quad \tilde{Q}_v = \Delta U.$$

При сталому тиску P = const рівняння (6.1) і (6.2) можна записати:

$$\delta\tilde{Q}_p = d\left(U + PV\right)$$

де $U + PV = H$ – ентальпія.

Тому

$$\delta\tilde{Q}_p = dH \quad \text{або} \quad \tilde{Q}_p = \Delta H.$$

При розгляді хімічних реакцій часто користуються поняттям теплового ефекту реакції при сталому об'ємі або тиску.

Представимо рівняння хімічної реакції у вигляді:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_n A_n = \nu'_1 B_1 + \nu'_2 B_2 + \ldots + \nu'_m B_m.$$

Тепловим ефектом реакції за умов *T, V* = const називається кількість теплоти, яка рівна зміні внутрішній енергії складної системи в процесі перерозподілу маси за даних умов:

$$Q_v = -\Delta U . \qquad (6.1.3)$$

Тепловим ефектом реакції за умов *T, P* = const називається кількість теплоти, яка рівна зміні ентальпії складної системи в процесі перерозподілу маси за даних умов:

$$Q_p = -\Delta H . \qquad (6.1.4)$$

Інакше, тепловим ефектом хімічної реакції називають теплоту, виділену або поглинену в процесі, що протікає не обернено при сталому об'єму або тиску, причому продукти реакції мають ту ж температуру, що і початкові речовини.

Отже, теплота, яка передається в систему від навколишніх тіл або відводиться з неї за умови *T, V* = const або *T, P* = const, дорівнює узятому з протилежним знаком тепловому ефекту реакції:

$$\tilde{Q}_v = -Q_v , \qquad \tilde{Q}_p = -Q_p .$$

Хімічні реакції, які супроводжуються виділенням теплоти ($\Delta U < 0$ або $\Delta H < 0$), тобто при яких теплота повинна бути відведена від системи, для того, щоб кінцеві продукти мали ту ж температуру, що і початкові, називаються **екзотермічними**. Реакції, що супроводжуються поглинанням теплоти, називають **ендотермічними**.

Теплові ефекти реакцій часто називають відповідно до типу реакції. Наприклад, тепловий ефект утворення, згорання, дисоціації і тому подібне.

Зв'язок між тепловими ефектами за умови *T, V* = const або *T, P* = const неважко отримати, розглядаючи реагуючі гази і газоподібні продукти реакції як ідеальні. Використовуючи зв'язок ентальпії і внутрішньої енергії, можна для їх змін в системі при хімічній реакції записати

$$\Delta H = \Delta U + \Delta\left(PV\right),$$

яке справедливе для обох випадків, адже для ідеальних газів ентальпія і внутрішня енергія залежать тільки від температури. При кожному з процесів температура суміші газів стала, тому, використовуючи рівняння стану для даної суміші $PV = \nu RT$, має місце рівність:

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta\nu , \qquad (6.1.5)$$

де $\Delta\nu = \sum \nu_{прод} - \sum \nu_{поч}$ – зміна числа молей газоподібних речовин в процесі реакції.

Тоді, теплові ефекти реакції при сталому об'ємі і тиску, якщо врахувати (6.1.6) і (6.1.7), зв'язані як

$$Q_p = Q_v - RT\Delta\nu .$$

У загальному випадку, коли реагуючі гази не можуть розглядатися як ідеальні, зв'язок між змінами ентальпії і внутрішньою енергією за умови *T, P* = const або *T, V* = const має більш складніший вигляд:

$$\Delta H = \Delta U + VdP + \int_{V_1}^{V_2} \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \right]_T dV$$

або

$$\Delta H = \Delta U + pdV + \int_{V_1}^{V_2} \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right]_T dV .$$

Співвідношення (6.1.3) і (6.1.4) показують, що при сталій температурі в ізохорних процесах тепловий ефект Q_v, а в ізобарних процесах Q_p не залежать від шляху процесу і однозначно визначаються початковим і кінцевим станом системи. Це і є **закон Гесса**.

Із **закону Гесса** витікають ряд важливих положень:

1. Тепловий ефект розкладання хімічної сполуки до певних продуктів рівний по величині і протилежний по знаку тепловому ефекту утворення цієї сполуки з тих же продуктів. Тобто, тепловий ефект прямої реакції рівний по величині і протилежний по знаку тепловому ефекту зворотної (оберненої) реакції.
2. Різниця між тепловими ефектами перетворення двох різних хімічних систем в однакові продукти реакції дорівнює тепловому ефекту переходу однієї системи в іншу.
3. Різниця між тепловими ефектами перетворення двох однакових хімічних систем в різні продукти реакції дорівнює тепловому ефекту переходу одних продуктів реакції в інших.

На підставі закону Гесса термохімічні рівняння можна складати і віднімати подібно алгебраїчним (Термохімічним рівнянням називається запис хімічної реакції з вказівкою теплового ефекту реакції в якості доданка). Практичне значення закону Гесса полягає в тому, що він дозволяє обчислити теплові ефекти таких реакцій, для яких вони безпосередньо не можуть бути виміряні.

Для розрахунків на основі закону Гесса велике значення мають теплові ефекти утворення і згорання, за допомогою яких може бути знайдений тепловий ефект будь-якої реакції.

Тепловим ефектом утворення хімічної сполуки називається тепловий ефект реакції утворення 1 моля даної сполуки з елементів за умови T, V = const (ΔU) або T, P = const (ΔH). Визначення теплових ефектів утворення речовин здійснюється при стандартних умовах (стабільний стан при температурі 298 К і тиску P = 0.1012 МПа). Тому зміну ентальпії або внутрішній енергії за стандартних умов записують у вигляді ΔH^0_{298} і ΔU^0_{298}.

Прийнято вважати, що ентальпії всіх хімічних елементів дорівнюють нулю за стандартних умов.

Із закону Гесса слідує, що тепловий ефект реакції дорівнює різниці між тепловими ефектами утворення всіх речовин в правій частині рівняння хімічної реакції і тепловими ефектами утворення всіх речовин в лівій частині рівняння, узятих з коефіцієнтами, рівними стехіометричним коефіцієнтам:

$$\Delta H^0 = \sum_{j=1}^{m} (\nu_j \Delta H^0{}_{j,утв})_{прод} - \sum_{i=1}^{n} (\nu_i \Delta H^0{}_{i,утв})_{поч}, \qquad (6.1.6)$$

де $\Delta H^0_{утв}$ – теплота утворення, розрахованої на 1 моль вибраної речовини, за стандартних умов.

Отримане значення відноситься до ν_i молей і – го речовини, що приймає участь в реакції. Для отримання теплового ефекту на 1 моль певної речовини реакції необхідно розділити отриманий результат на стехіометричний коефіцієнт ν_i цієї речовини в рівнянні реакції. Тому для простоти звичайне рівняння хімічної реакції записується так, щоб стехіометричний коефіцієнт, принаймні, однієї з речовин в ній дорівнює одиниці.

Рідкі і газоподібні органічні палива часто є складними вуглеводнями і їх похідними, в результаті повного згорання яких утворюються вуглекислий газ і вода. При горінні в атмосферному повітрі, склад якого в об'ємних і молярних частках в % складає 21% кисню і 79% азоту, в продуктах згорання палива міститься азот. Якщо кількість повітря більш ніж необхідна для повного згорання, то в продуктах реакції з'явиться кисень, якщо повітря менше – паливо, якщо воно знаходиться в газоподібному стані.

Із закону Гесса витікає також, що тепловий ефект реакції дорівнює різниці між тепловими ефектами згорання речовин, що стоять в лівій частині рівняння, і тепловими ефектами згорання речовин, що стоять в правій частині рівняння реакції, узятих з коефіцієнтами, відповідними стехіометричним коефіцієнтам:

$$\Delta H = \sum_{i=1}^{n} (\nu_i \Delta H_{i,згор})_{поч} - \sum_{j=1}^{m} (\nu_j \Delta H_{j,згор})_{прод}. \qquad (6.1.7)$$

Таким чином, використовуючи наслідки із закону Гесса, можна визначати теплові ефекти хімічних реакцій. Необхідно пам'ятати, що при підсумовуванні теплові ефекти згорання слід відносити до однакових умов (температура, тиск або об'єм). Слід зазначити, що стандартні теплоти утворення і згорання речовин приводяться в довідкових таблицях.

Для палив, які містять водень і вологу, розрізняють так звану **вищу теплоту згорання і нижчу**. Якщо всі водяні пари, утворені при згоранні такого палива, будуть сконденсовані при досягненні ними початкової температури, то вони повернуть теплоту, що пішла на випаровування. Тепловий ефект при цьому називається вищою теплотою згорання. Якщо водяні пари не сконденсуються при досягненні ними початкової температури, то вони не повернуть теплоту, витрачену на випаровування, і тепловий ефект називається нижчою теплотою згорання.

Якщо величини теплових ефектів утворення або згорання речовин, що беруть участь в реакції, в довіднику відсутні, то їх можна обчислити, використовуючи термохімічні закономірності. Так, можна розрахувати тепловий ефект реакції утворення газоподібної речовини на підставі енергій розриву зв'язків:

$$\Delta H = \sum_{i=1}^{n} x_i \varepsilon_{i,поч} + \sum_{i=1}^{n} S_i Q_{i,поч} - \sum_{j=1}^{m} y_j \varepsilon_{j,прод}, \qquad (6.1.8)$$

де x_i, y_j – число зв'язків даного вигляду в початкових речовинах і в продуктах реакції; ε_i – енергія розриву зв'язку; S_i – число різних атомів твердих елементів; $Q_{i,поч}$ – теплота сублімації твердих початкових речовин.

§ 6.2. Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури. Закон Кірхгофа

Використаємо означення теплоємності. Теплоємність газу при сталому тиску визначається у вигляді:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p .$$

Тоді зміна теплового ефекту хімічної реакції в залежності від температури виражається законом Кірхгофа в диференціальній формі:

$$\Delta\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P , \qquad (6.2.1)$$

де $\Delta C_P = \sum_{j=1}^{m} \nu'_j C_{P,j_{прод}} - \sum_{i=1}^{n} \nu_i C_{P,i_{исх}}$ – зміна теплоємності складної системи, в якій протікає хімічна реакція, тобто різниця сум молярних ізобарних теплоємностей продуктів реакції і початкових речовин, взятих з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

Після інтегрування рівняння (6.2.1) отримаємо закон Кірхгофа в загальному вигляді:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^{T} \Delta C_P dT , \qquad (6.2.2)$$

де $\Delta H_{T_0}^0$ – тепловий ефект реакції за стандартних умов, тобто при T_0 = 298 К і P = 0.102 МПа.

Закон (6.2.2) дає можливість обчислювати теплові ефекти реакцій при будь-яких температурах, якщо відомі залежності теплоємностей всіх початкових речовин і продуктів реакції від температури і тепловий ефект реакції при температурі T_0 = 298К.

Якщо в температурному інтервалі, в якому проводимо інтегрування рівняння (6.2.2), відбувається фазове перетворення, то інтегрування слід провести від температури T_0 до температури фазового перетворення, потім додати тепловий ефект фазового перетворення при цій температурі і далі взяти інтеграл від температури фазового перетворення до заданої температури T.

Аналогічно, враховуючи, що $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$ залежність зміни внутрішній енергії за умови T, V = const від температури може бути записана у вигляді

$$\Delta U_T = \Delta U_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \Delta C_V dT .$$

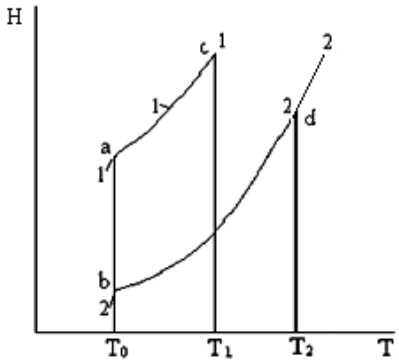


Рис. 6.1. До визначення теплового ефекту хімічної реакції. 1 – реагенти, 2 – продукти реакції

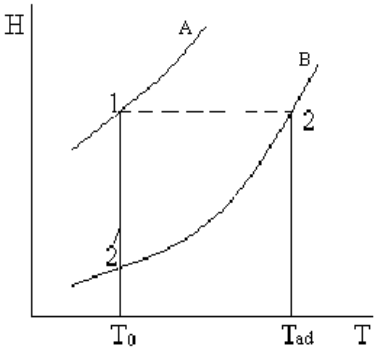


Рис. 6.2. До визначення адіабатичної температури хімічної реакції: 1 – реагенти, 2 – продукти реакції

Формула (6.2.2) застосовується для випадку, коли температура початкових (вихідних) речовин і продуктів реакції рівна. Проте, як часто буває, коли початкові компоненти і продукти реакції знаходяться при різних температурах. Тепловий ефект реакції при сталому тиску (або об'ємі), в якій початкові речовини знаходяться при температурі T_1, а продукти – при температурі T_2, все одно визначається тільки початковим і кінцевим станами і не залежить від шляху переходу. Тому характер переходу системи можна вибрати довільний. Найбільш простий перехід $1-1'-2'-2$ представлений на *H–T*- діаграмі (рис. 6.1). Процес $1'-2'$ є екзотермічною хімічною реакцією за стандартних умов, коли початкові речовини і продукти реакції знаходяться при температурі 298 К. Два іншими є процеси теплообміну між системою сталого складу (або з початкових речовин, або з продуктів реакції), що протікає при сталому тиску (або об'ємі).

Тому загальну зміну ентальпії при хімічній реакції в цьому випадку, виходячи із закону Гесса, можна визначити як

$$\Delta H = \Delta H_{1-1'} + \Delta H_{1'-2'} + \Delta H_{2'-2},$$

або

$$\Delta H = -\int_{T_0}^{T_1} \sum_i \nu_i C_{p\,i,поч} dT + \Delta H^0_{T_0} + \int_{T_0}^{T_2} \sum_j \nu'_j C_{p\,j,прод} dT. \qquad (6.2.3)$$

За наявності в системі інертних речовин, що не беруть участь в хімічній реакції, вони повинні бути включені у відповідні члени рівняння.

§ 6.3. Максимальна адіабатична температура екзотермічної хімічної реакції

За відсутності теплообміну між системою і навколишнім середовищем $\delta\tilde{Q} = 0$ (адіабатна реакція) зміна ентальпії системи дорівнює нулю $\Delta H = 0$ (процес 1 – 2, рис. 6.2), якщо реакція протікає при сталому тиску (P = const). В

реакції згоряння кінцева температура називається **адіабатичною температурою згорання.**

Вона може бути знайдена з виразу для зміни ентальпії на основі розгляду еквівалентного шляху $1-2'-2$, тобто:

$$\int_1^2 \delta\tilde{Q} = \Delta H = 0,\ \Delta H = \Delta H^0_{1-2'} + \Delta H_{2'-2}$$

$$0 = \Delta H = \Delta H^0_{T_0} + \int_{T_0}^{T_{ad}} \sum_j \nu'_j C_{P\,j,прод}\, dT. \qquad (6.3.1)$$

Так, як теплоємність продуктів реакції залежить від температури, тому для знаходження адіабатичної температури необхідно обчислити інтеграл (6.12). Проте, у разі, коли відомі середні значення теплоємності на деякому інтервалі температур, вираз (6.3.1) можна представити як

$$-\Delta H^0_{T_0} = \sum_j \nu'_j \bar{C}_{P\,j,прод} \cdot \left(T_{ad} - T_0\right),$$

Так, як $Q_p = -\Delta H^0_{298}$, то

$$Q_p = \sum_j \nu'_j \bar{C}_{P\,j,прод} \cdot \left(T_{ad} - T_0\right).$$

В цьому випадку адіабатична температура згорання розраховується по простій формулі

$$T_{ad} = T_0 + \frac{Q_p}{\sum_j \nu'_j \bar{C}_{p\,j,прод}}, \qquad (6.3.2)$$

де $T_0 = 298$К – початкова температура початкових речовин.

Реальна температура продуктів згорання нижче теоретичної адіабатної температури, оскільки, по-перше, практично реакція протікає не за строго адіабатних умов і частина теплоти віддається в навколишнє середовище; по-друге, теоретично розрахованої кількості повітря недостатньо для повного згорання і реакція протікає при надлишку повітря. В цих умовах частина теплоти, що виділяється при реакції згорання, витрачається на нагрівання надмірного повітря і кінцева температура виявляється нижчою за ту, яка мала б місце, якби повне згорання проходило при теоретично необхідній кількості повітря. Можливе і «недопалювання» – неповне згорання палива.

Максимальна температура буде, очевидно, мати місце, якщо горіння відбувається в теоретично необхідній кількості чистого кисню. Наприклад, при повному згоранні метану в таких умовах максимальна температура досягає 4000 К. Присутність азоту в повітрі знижує температуру до 2000 К. Це пояснюється витрачанням енергії реакції на нагрів $3 \cdot \frac{79}{21}$ молей азоту. Крім того, при горінні вуглеводнів мають місце реакції дисоціації водяної пари (на H_2 і O_2) і особливо діоксиду вуглецю CO_2 (на CO і O_2), що супроводжується поглинанням значних кількостей теплоти. Знаючи константи рівноваги реакцій дисоціації і їх зміну з температурою, можна визначити так звану рівноважну температуру згорання.

Теоретичні температури згорання різних газів в теоретично необхідній кількості повітря істотно не відрізняються, не дивлячись на велику різницю в теплоті згорання цих газів. Це пояснюється тим, що гази з більшою теплотою згорання вимагають відповідно більшої кількості повітря для згорання.

Адіабатна температура згорання може бути збільшена при збагаченні повітря киснем, а також попереднім підігрівом продуктів горіння. Вплив попереднього підігріву реагуючих газів може бути розглянуте з допомогою *H–T*-діаграми (рис. 6.2).

Ця реакція виражається лінією 1 – 2. При цьому реагенти входять в систему при температурі $T_1 > T_0$, а продукти реакції, покидають її при температурі $T_2 > T_0$. Зміна ентальпії системи у всьому процесі ΔH, яка із-за адіабатного процесу дорівнює нулю, визначається на основі розгляду еквівалентного шляху $1-1'-2'-2$:

$$\int_1^2 \delta\tilde{Q} = \Delta H = 0, \quad \Delta H = \Delta H_{1-1'} + \Delta H_{1'-2'} + \Delta H_{2'-2},$$

або

$$-\Delta H_{T_0}^0 = -\int_{T_0}^{T_1} \sum_i \nu_i C_{p\,i,поч} dT + \int_{T_0}^{T_2} \sum_j \nu'_j C_{p\,j,прод} dT. \qquad (6.3.3)$$

При відомих середніх значеннях теплоємностей початкових речовин і продуктів реакції, адіабатичну температуру горіння можна розрахувати

$$T_{ad} = T_0 + \frac{Q_p + \sum_i \nu_i \bar{C}_{p\,i,поч} \cdot (T_1 - T_0)}{\sum_j \nu'_j \bar{C}_{p\,j,прод}}. \qquad (6.3.4)$$

Використовуючи вирази (6.3.3) і (6.3.4), можна визначити адіабатну температуру T_{ad} згорання при відомих значеннях стандартного теплового ефекту $\Delta H°$, залежності теплоємності C_p від температури для всіх продуктів горіння і початковій температурі T_1.

§ 6.4. Температура і тиск вибуху

Вибух має місце при адіабатичній реакції згорання, що протікає при сталому об'ємі. Методика визначення температури вибуху аналогічно розглянутому вище знаходженню адіабатичній температурі, тільки в даному випадку необхідно враховувати, що об'єм системи сталий. З урахуванням вище сказаного температуру вибуху можна знайти з умови

$$\int_1^2 \delta\tilde{Q} = \Delta U = 0.$$

Вважатимемо, що початкова температура газової суміші $T_1 > T_0$ (рис. 6.3). Для визначення температури вибуху використовуємо перехід $1–1'$, потім $1'–2'$, і нарешті, $2'–2$. Перехід $1–1'$ означає охолодження початкових газових сумішей від T_1 до T_0. В результаті переходу $1'–2'$ відбувається перетворення початкових речовин на продукти реакції при T_0. І нарешті, енергія, що виділилася, йде на нагрівання газової суміші продуктів реакції від T_0 до T_1. Таким чином,

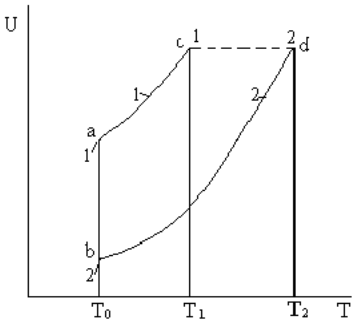


Рис. 6.3. До визначення температури вибуху: 1 – реагенти; 2 – продукти реакції

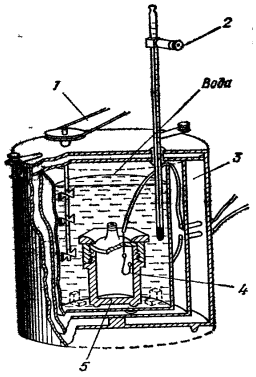


Рис. 6.4. Калориметр: *1* — ремінний привід для механічної мішалки; 2 – лупа для зняття свідчень термометра; 3 – простір, заповнений повітрям; 4 – нитка розжарення для займання, 5 – бомба (реакційна камера).

$$-\Delta U^0_{T_0} = -\int_{T_0}^{T_1} \sum_i \nu_i C_{V\,i,поч} dT + \int_{T_0}^{T_2} \sum_j \nu'_j C_{V\,j,прод} dT\,.$$

Використовуючи середні теплоємності для компонентів реакції отримаємо вираз для температури вибуху (температуру продуктів)

$$T_{прод} = T_0 + \frac{Q_v + \sum_i \nu_i \overline{C}_{v\,i,поч} \cdot (T_1 - T_0)}{\sum_j \nu'_j \overline{C}_{v\,j,прод}},$$

де T_1 – початкова температура вихідних (початкових) речовин.

Знаючи максимальну температуру вибуху можна оцінити тиск вибуху, використовуючи закон Менделєєва-Клапейрона для суміші газів:

$$PV = \sum \nu RT\,.$$

Враховуючи, що об'єм сталий, і застосовуючи рівняння Менделєєва-Клапейрона для газоподібних початкових речовин і продуктів реакції, отримаємо співвідношення:

$$\left(\frac{p}{\sum_i \nu_i T}\right)_{поч} = \left(\frac{p}{\sum_j \nu_j T}\right)_{прод}\,.$$

Вважаючи, що число молей речовин пропорційне стехіометричним коефіцієнтам, і кінцева температура продуктів реакції дорівнює температурі вибуху, отримаємо остаточний вираз для тиску вибуху:

$$p_{прод} = p_{поч} \frac{\sum_i \nu_i T_{прод}}{\sum_i \nu'_i T_{поч}}\,.$$

Тиск, знайдений таким чином, є максимальним і називається тиском вибуху.

§ 6.5. Експериментальне визначення теплових ефектів

Тепло, яке виділяється при екзотермічних або поглинається при ендотермічних реакціях, може бути з високою точністю виміряне в приладі, який називається калориметром.

Простий калориметр (рис.6.4) включає камеру, в якій тим або іншим способом ініціюють початок реакції, наприклад підпалюють електричною іскрою суміш горючої речовини і кисню. Камера занурена в посудину з перемішуваною водою, температура якої вимірюється. **Бомба .** Тепловий ефект реакції визначають наступним чином. Навішування з досліджуваного палива поміщають в герметично закриту посудину, звану бомбою Бертло (рис. 6.4). Після заповнення його киснем з тиском близько 25 атм. Пробу запалюють за допомогою електричного струму. Що виділилося при згоранні палива тепло вимірюється калориметром.

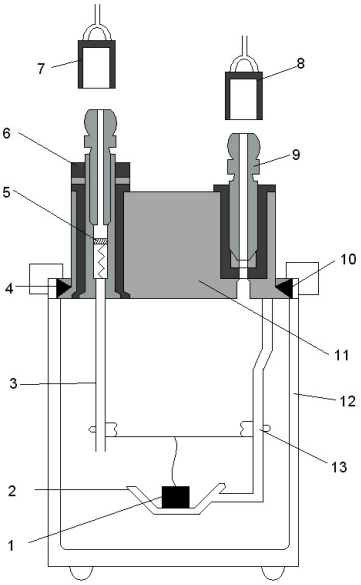


Рис. 6.5. Бомба Бертло

Калориметрична бомба (рис. 6.5) є сталевим циліндровим стаканом 12, на який за допомогою накидної гайки 10 надягає сталева кришка 11 з гумовим ущільненням 4. У кришці є два отвори з штуцерами 6 і 9. Зворотний канал 8 у одному з отворів дозволяє наповнювати бомбу киснем і автоматично закривається після припинення його подачі. Продукти згорання випускаються через штуцер 9 (голчатий вентиль).

Пігулка палива 1 поміщається в чашці 2 в дротяному кільці. Запалювальний струм підводитися через трубку 3, сполучену з електрично ізольованим штуцером 6, і через стрижень 13, пов'язаний з корпусом. Для підключення дротів від трансформаторної схеми на штуцери 6 і 9 надягають ковпачки 7 і 8.

Вода в калориметричній судині перемішується вертикальною мішалкою (рис. .6.4), що приводиться в рух електромотором і реостатом. Температура води в калориметрі вимірюється термометром з ціною поділки 0.01°С (термометр Бекмана).

Знаючи теплоємність всієї системи C і зміну температури ΔT, викликане реакцією, знаходять кількість тепла, що виділилося або поглинулося ($Q = C\Delta T$).

Сучасна калориметрична техніка досягла високої досконалості і теплові ефекти визначають з високою точністю (до 10-4 %). Завдяки застосуванню електричних методів вимірювання температури вдається визначати теплоти проце-

сів як при дуже низьких, так і при високих температурах, використовуваних в металургії.

Приклади розв'язування задач

Задача 6.1. Визначити за стандартних умов тепловий ефект хімічної реакції $NH_3 + \frac{5}{4}O_2 \to NO + \frac{3}{2}H_2O$, розрахований на одиницю маси NH_3, якщо відомі теплові ефекти наступних реакцій утворення, розраховані на один моль продукту реакції

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 = NO + \Delta H_1, \quad \Delta H_1 = 90.37 \text{ кДж/моль}, \tag{6.6.1}$$

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 = NH_3 + \Delta H_2, \quad \Delta H_2 = -46.19 \text{ кДж/моль}, \tag{6.6.2}$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O + \Delta H_3, \quad \Delta H_3 = -241.84 \text{ кДж/моль}. \tag{6.6.3}$$

Розв'язок. Виходячи із закону Гесса термохімічні рівняння можна складати і віднімати подібно алгебраїчним. Помноживши рівняння (6.6.2) на (–1), а рівняння (6.6.3) на $\frac{3}{2}$, додамо всі рівняння. В результаті отримаємо:

$$NH_3 + \frac{5}{4}O_2 = NO + \frac{3}{2}H_2O + \Delta H_1 - \Delta H_2 + \frac{3}{2}\Delta H_3.$$

Порівнюючи отримане рівняння з початковим отримаємо, що зміна ентальпії при даній реакції рівна:

$$\Delta H = \frac{3}{2}\Delta H_3 - \Delta H_2 + \Delta H_1 = -226.2 \text{ кДж/моль}$$

Тепловий ефект реакції, розрахований на 1 моль NH_3 або NO, при сталому тиску і температурі за визначенням $Q_p = -\Delta H^0_{298}$. Отже, $Q_p = +226.2$ êÄæ/ì î ëü.

Визначимо тепловий ефект реакції, розрахований на одиницю маси NH_3, із співвідношення $Q_{NH_3} = \frac{Q_p}{M_{NH_3}}$, де молярна маса аміаку $M_{NH_3} = 17 \cdot 10^{-3}$ кг/моль. В результаті маємо $Q_{NH_3} = 13.3 \frac{\text{МДж}}{\text{кг}NH_3}$.

Відповідь: $Q_{NH_3} = 13.3 \frac{\text{МДж}}{\text{кг}NH_3}$.

Задача 6.2. Визначити за стандартних умов тепловий ефект реакції

$$NH_3 + \frac{3}{4}O_2 = \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2O(г),$$

якщо дані стандартні теплові ефекти утворення реагуючих речовин:

$$\Delta H(NH_3) = -46.19\frac{\text{кДж}}{\text{моль}},\ \Delta H(H_2O) = -241.84\frac{\text{кДж}}{\text{моль}},\ \Delta H(O_2) = \Delta H(N_2) = 0\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Розв'язок. Із закону Гесса виходить, що тепловий ефект реакції дорівнює різниці між тепловими ефектами утворення початкових речовин і продуктів реакції:

$$\Delta H^0 = \sum_j \left(\nu_j \Delta H_j^0\right)_{прод} - \sum_i \left(\nu_i \Delta H_i^0\right)_{поч}.$$

Отже, $\Delta H = \frac{3}{2}\cdot(-241.84) + \frac{1}{2}\cdot 0 + 46.19 + \frac{3}{4}\cdot 241.84 = -316.57\cdot\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

Тепловий ефект реакції за визначенням: $Q_p = -\Delta H^0$, $Q_p = 316.57\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

Відповідь: $Q_p = 316.57\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

Задача 6.3. Знайти залежність теплового ефекту від температури реакції

$$NH_3 + \frac{3}{4}O_2 = \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2O.$$

Розв'язок. Скористаємося формулою Кірхгофа для температурної залежності теплового ефекту від температури:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT,$$

де $\Delta C_p = \sum_j \left(\nu_j C_{pj}\right)_{пр} - \sum_i \left(\nu_j C_{pi}\right)_{исх}$. Залежність теплоємності газоподібних речовин від температури визначається як $C_p(T) = a + bT + \frac{c}{T^2}$. З довідникових даних відомо (див. додаток), що

$$C_p(N_2) = 27.87 + 4.27\cdot 10^{-3}\,T;$$
$$C_p(O_2) = 31.46 + 3.39\cdot 10^{-3}\,T - 3.68\cdot 10^5 / T^2;$$
$$C_p(H_2O) = 30.00 + 10.71\cdot 10^{-3}\,T + 0.33\cdot 10^5 / T^2;$$
$$C_p(NH_3) = 29.80 + 25.48\cdot 10^{-3}\,T - 1.67\cdot 10^5 / T^2;$$

Очевидно, що $\Delta C_p = \Delta a + \Delta b\cdot T + \frac{\Delta c}{T^2}$, де

$$\Delta a = \sum_j \left(\nu_j a_j\right)_{прод} - \sum_i \left(\nu_j a_i\right)_{поч},\ \Delta b = \sum_j \left(\nu_j b_j\right)_{прод} - \sum_i \left(\nu_j b_i\right)_{поч},$$

$$\Delta c = \sum_j \left(\nu_j c_j\right)_{прод} - \sum_i \left(\nu_j c_i\right)_{поч}.$$

Обчислимо Δa: $\Delta a = \frac{1}{2}\cdot 27.87 + \frac{3}{2}\cdot 30 - 29.8 - \frac{3}{4}\cdot 31.46 = 5.55$.

Аналогічно $\Delta b = 9.82\cdot 10^{-3}$ и $\Delta c = 4.99\cdot 10^6$.

Тобто $\Delta C_p = 5.54 - 9.8\cdot 10^{-3}T + 4.99\cdot 10^6\frac{1}{T^2}$.

Підставивши загальний вираз для зміни теплоємності в рівняння Кірхгофа, отримаємо

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - T_0) + \frac{1}{2}\Delta b(T^2 - T_0^2) - \Delta c\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right),$$

$$\Delta H_T^0 = 316.6 \cdot 10^3 + 5.54(T - T_0) - 9.8 \cdot 10^{-3}(T^2 - T_0^2) - 4.99 \cdot 10^6\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \text{ в Дж/моль.}$$

Відповідь: $\Delta H_T^0 = 316.6 \cdot 10^3 + 5.54(T - T_0) - 9.8 \cdot 10^{-3}(T^2 - T_0^2) - 4.99 \cdot 10^6\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$.

Задача 6.4 Визначити максимальну температуру згорання (адіабатичну) метану з 20%-ним надлишком повітря, якщо і повітря і метан заздалегідь підігріті до температури T_1=573K.

Розв'язок. Рівняння реакції може бути записане у вигляді

$$CH_4(г) + 2.4O_2(г) + \frac{79}{21}2.4N_2(г) = CO_2(г) + 2H_2O(г) + 4O_2(г) + \frac{79}{21}2.4N_2(г)$$

Визначення теплового ефекту при різних температурах. Тепловий ефект реакції згорання CH_4 при 298 К рівний ΔH_{298} = – 890.940 кДж/моль. Для визначення теплового ефекту при іншій температурі використовуємо формулу Кірхгофа:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{T_0=298K}^{T}\left(\sum(\nu C_p)_{прод} - \sum(\nu C_p)_{поч}\right)dT.$$

Використовуючи таблицю коефіцієнтів з рівняння для теплоємності $C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2$ (див. Додаток), можна визначити коефіцієнти даного рівняння, а саме: $\sum(\nu\alpha)_{поч} = 315$, $\sum(\nu\beta)_{поч} = 0.168$, $\sum(\nu\gamma)_{поч} = -3.82 \cdot 10^{-5}$, $\sum(\nu\alpha)_{прод} = 335$, $\sum(\nu\beta)_{прод} = 0.136$, $\sum(\nu\gamma)_{прод} = -2.18 \cdot 10^{-5}$. Тоді маємо

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \left(\sum(\nu\alpha)_{прод} - \sum(\nu\alpha)_{поч}\right)(T - T_0) +$$

$$+\left(\sum(\nu\beta)_{прод} - \sum(\nu\beta)_{поч}\right)\frac{\left(T^2 - T_0^2\right)}{2} + \left(\sum(\nu\gamma)_{прод} - \sum(\nu\gamma)_{поч}\right)\frac{\left(T^3 - T_0^3\right)}{3}.$$

Розрахунки при T = 1500 К дають ΔH_{1500} = 898700 Дж/моль, при Т = 1000 К – ΔH_{1000} = 895700 Дж/моль.

Визначення максимальної температури горіння. Для визначення температури може бути використане рівняння

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int_{T_0}^{T_2}\sum(\nu C_p)_{прод}dT - \int_{T_0}^{T_1}\sum(\nu C_p)_{поч}dT$$

$$\Delta H = \sum\nu\left[\alpha(T_2 - T_0) + \frac{\beta}{2}\left(T_2^2 - T_0^2\right)\right]_k -$$

або

$$-\sum\nu\left[\alpha\left(T_1-T_0\right)+\frac{\beta}{2}\left(T_1^2-T_0^2\right)+\frac{\gamma}{3}\left(T_1^3-T_0^3\right)\right]_н+\Delta H^0=0$$

Простіше вирішити рівняння для ΔH методом послідовних наближень. Покладемо, що T_2 = 2275 К. Тоді, підставляючи в рівняння, маємо – 995940 – 1010000≠0. Очевидно, узята температура дещо велика. Покладемо, що T_2 = 2225 К, тоді –1140000+982000≠0. Дійсна температура лежить між цими двома значеннями. Інтерполяція дає величину T_2 = 2245 К.

Відповідь: 2245 К.

Задача 6.5. Суміш газоподібного водню з теоретично необхідною кількістю повітря, що знаходиться при температурі T = 298К і тиску p = 0.1МПа вибухає в закритій посудині. Необхідно визначити температуру і тиск після вибуху, вважаючи умови адіабатними.

Розв'язок. ***Визначення теплового ефекту при сталому об'ємі.*** Рівняння для визначення температури має вигляд

$$\Delta U_T=\Delta U_{298}+\int_{T_0}^{T}\sum\left(\nu C_v\right)_{прод}dT=0.$$

Оскільки реакція протікає в повітрі у присутності азоту, то рівняння реакції може бути записано у вигляді

$$H_2(\text{г})+\frac{1}{2}O_2(\text{г})+\frac{79}{21}0.5N_2(\text{г})=H_2O(\text{г})+\frac{79}{21}0.5N_2(\text{г}).$$

З таблиць (див. Додаток) знаходимо тепловий ефект цієї реакції при P = 1 атм: ΔH_{298} = –242.000 кДж/моль.

Використовуючи рівняння $\Delta U_{298}^0=\Delta H_{298}^0-RT_0\cdot\Delta\nu$ знайдемо тепловий ефект реакції при V = const, маючи на увазі, що R = 8.314 Дж/(моль·К) і $\Delta\nu=\Sigma\nu_{прод}-\Sigma\nu_{поч}$ = 1/2.

$$\Delta U^0=-242000+8.314\cdot298\cdot1/2=-240760\text{ Дж/моль}.$$

Визначення температури вибуху. Для спрощення розрахунків використовуємо значення теплоємностей азоту $\overline{C}_V\left(N_2\right)$ = 26.4 і водяної пари $\overline{C}_V\left(H_2O\right)$ = 39 Дж/(моль·К) у інтервалі температур 300 – 3300К. Їх можна вважати не залежними від тиску.

Для оцінки теплоємностей речовин при сталому об'ємі можна припустити, що для газів виконується співвідношення Майєра: $C_V=C_p-R$.

З використанням середніх теплоємностей рівняння для ΔU можна записати.

$$\Delta U_T=\Delta U_{298}+\sum\overline{\left(\nu C_V\right)}_K\left(T-298\right)=0.$$

$$\sum\overline{\left(\nu C_V\right)}_K=C_V(H_2O)+\frac{79}{21}0.5C_V(N_2)=39-1.89\cdot26.4=89\,\text{Дж/(моль·К)}$$

З рівняння для ΔU маємо

$$T=-\frac{\Delta U_{298}}{\sum\left(\nu C_V\right)_K}+298=\frac{240760}{89}+298=3008\,\text{К}.$$

Температура вибуху (V = const) значно вище за адіабатну температуру згорання при P =const, яка для даного випадку складає приблизно 2400К. Тиск вибуху може бути знайдене з використанням рівняння стану ідеального газу, маючи на увазі, що при переході з початкового стану (*поч*) у кінцеве (*прод*) об'єм системи не змінюється. Для початкового стану $p_{поч}V = \sum n_{i,поч}RT_{поч}$, для кінцевого (продукти) $p_{прод}V = \sum n_{i.прод}RT_{прод}$. Звідси

$$p_{прод} = p_{поч}\frac{\sum(nT)_{прод}}{\sum(nT)_{поч}}, \quad p_{поч}=0.1 \text{ МПа},$$

$$T_{поч} = 298\text{K}, \ \Delta n_{поч} = \Delta\nu_{i.поч} = 2.89,$$

$$T_{ïðîä} = 3008\text{K}, \ \Delta n_{прод} = \Delta\nu_{i.прод} = 2.39.$$

$$p_{прод} = 0.1\frac{2.89\cdot 3008}{2.39\cdot 289} = 0.86 \text{ МПа}.$$

Відповідь: $T_{прод}$ = 3008 К, $p_{прод}$ = 0.86 МПа.

Завдання для самостійної роботи

Для певної вибраної сполуки:

1) Визначити тепловий ефект реакції і питому теплоту згорання горючої речовини (використовувати табл. № 1 і табл. №2, див. **Додаток)** за стандартних умовах в повітрі.
2) Досліджувати залежність теплового ефекту реакції від температури. При розрахунках використовувати дані табл. № 3 (див. **Додаток**) для середніх значень теплоємностей.
3) Визначити теоретично необхідну кількість повітря (масу, об'єм) для повного згорання одиниці кількості горючої речовини (маси, об'єму).
4) Обчислити максимальну адіабатичну температуру згорання суміші горючої речовини з теоретично необхідною кількістю повітря. При розрахунках використовувати табл. № 4 **Додатка**.
5) Обчислити тепловий ефект при сталому об'ємі.
6) Визначити тиск вибуху в реакційній посудині сталого об'єму. *Вказівка*: для оцінки теплоємностей речовин при сталому об'ємі припустіть, що для газів виконується співвідношення Майєра.
7) Обчислити максимальну адіабатичну температуру згорання суміші горючої речовини з 20%-ним надлишком повітря. Використовувати табл. № 4 **Додатка.**

Варіанти:

№	Речовина	Формула	№	Речовина	Формула	№	Речовина	Формула
1	Водень	H_2	7	Ацетилен	C_2H_2	13	Бензол	C_6H_6 (г)
2	Аміак	NH_3	8	Сірчистий ангідрид	SO_2	14	Метанол	CH_3OH (г)
3	Оксид вуглецю	CO	9	Пропан	C_3H_8 (г)	15	Етанол	C_2H_5OH (г)
4	Метан	CH_4	10	Бутан	C_4H_{10} (г)	16	Ацетон	$(CH_3)_2CO$ (г)
5	Етан	C_2H_6(г)	11	Пентан	C_5H_{12} (г)	17	Сірководень	H_2S (г)
6	Етилен	C_2H_4	12	Пропилен	C_3H_6	18	Діетиловий ефір	$(C_2H_5)_2O$ (г)

VII. ЗАСТОСУВАННЯ ДРУГОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ ДО ХІМІЧНО-РЕАГУЮЧИХ СИСТЕМ З УРАХУВАННЯМ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ

§ 7.1. Визначення напряму хімічній реакції по зміні енергії Гіббса або Гельмгольца

Клаузіус з рівняння циклу Карно вивів поняття про ентропію S як функцію стану. **Ентропією системи** називається термодинамічна функція стану системи, диференціал якої в елементарному оборотному процесі дорівнює відношенню нескінченно малої кількості теплоти (δQ), яким система обмінюється з навколишнім середовищем, до термодинамічної температури джерела теплоти. В оборотному процесі під час переходу системи із стану 1 у стан 2 зміна ентропії визначається рівнянням

$$dS = \frac{\delta Q_{обр}}{T}, \qquad (7.1.1)$$

Після інтеграції (7.1.1) отримаємо

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_{обр}}{T}, \qquad (7.1.2)$$

де $\delta Q_{обр}$ – елементарна кількість теплоти, поглиненої або виділеної при оборотному процесі.

У необоротному процесі кількість теплоти, яка дійсно передається системі, менше передається, внаслідок дисипації енергії. Тому для необоротних процесів виконується **нерівність Клаузіуса**:

$$dS > \frac{\delta Q}{T}, \text{ тобто } \delta Q_{обр} > \delta Q,$$

де δQ – кількість теплоти, що передається термодинамічній системі теплопровідністю, конвекцією або випромінюванням.

Втрачена кількість теплоти йде на здійснення немеханічної енергії. Виражаючи теплоту з першого закону термодинаміки і підставляючи її в аналітичний вираз другого закону термодинаміки, отримаємо узагальнений вираз першого і другого законів термодинаміки

$$TdS = dU + pdV + \delta A_{немех}.$$

Зміна ентропії залежно від процесу буде різна. Якщо система нагрівається від T_1 до T_2 при сталому тиску, та зміна ентропії виражається рівняннями:

$$\Delta S_V = \int_{T_2}^{T_1} C_v \frac{dT}{T}, \quad \text{і} \quad \Delta S_p = \int_{T_2}^{T_1} C_p \frac{dT}{T}, \qquad (7.1.3)$$

де C_v і C_p – теплоємності системи відповідно при сталих об'ємі V = const і тиску P = const.

При сталих температурі і тиску

$$\Delta S = \frac{Q}{T}.$$

Так, для ізотермічного випаровування 1 кмоль рідини $Q = \Delta H_{исп}$, отже,

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{исп}}{T_{кип}}.$$

Для ізотермічного розширення 1 кмоль ідеального газу від V_1 до V_2

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{або} \quad \Delta S = R \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

Якщо система складається з n, кмоль, ідеального газу і якщо змінюється одночасно декілька параметрів системи, то зміну ентропії слід розраховувати по рівняннях

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ або } \Delta S = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

Слід пам'ятати, що знак зміни ентропії в процесі ще не вказує на спрямованість процесу. Для визначення спрямованості процесу необхідно визначити знак зміни ентропії в ізольованій системі, тобто необхідно знайти загальну зміну ентропії системи. Ізольованою **системою** називається тіло або сукупність тіл, що не взаємодіють з оточуючими тілами, тобто відсутній обмін теплом і масою з навколишнім середовищем.

Згідно **постулату Планка** ентропія чистих твердих речовин, які утворюють ідеальні кристали, при абсолютному нулі дорівнює нулю. Скориставшись цим постулатом, можна визначити абсолютне значення ентропії хімічно чистої речовини в будь-якому агрегатному стані при будь-яких температурах.

Нехай попередньо тіло знаходиться в твердому стані. Ентропія тіла при будь-якій температурі може бути обчислена по рівнянню

$$S_T = \int_0^{T_{1-2}} \frac{(C_P)_1^{TB}}{T} dT + \frac{\Delta H_{1-2}}{T_{1-2}} + \int_{T_{1-2}}^{T_{ПЛ}} \frac{(C_P)_2^{TB}}{T} dT + \\ + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_P^{рід}}{T} dT + \frac{\Delta H_{исп}}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^{T} \frac{C_P^{Г}}{T} dT \qquad (7.1.4)$$

де ΔH_{1-2} – теплота фазового переходу II роду з першої модифікації твердої речовини в другу 2 – друга модифікація твердої речовини.

Інакше можна записати рівняння (7.1.4) так:

$$S_T = \sum \int_0^T \frac{C_P dT}{T} + \sum \frac{\Delta H_{ф.п}}{T_{ф.п}},$$

де перша сума виражає зміну ентропії в процесі нагрівання, друга сума виражає зміну ентропії при фазових переходах.

Для практичних розрахунків користуються абсолютними значеннями ентропії в стандартному стані S_{298}^0, які обчислюються на підставі постулату Планка і приводяться в довідниках (див. Додаток). Від цих значень ентропії легко перейти до абсолютних значень при будь-якій температурі. **Стандартним станом**

речовини називають стан, в якому ця речовина знаходиться під тиском $1.0133 \cdot 10^5$ Н/м^2 (1 атм). Стандартне значення ентропії при 298^0К позначають символом S^0_{298}, стандартне значення ентропії при температурі T – символом $S_T{}^0$.

Термодинамічними потенціалами є внутрішня енергія U, ентальпія H, вільна енергія або **енергія Гельмгольца** F**, енергія Гіббса** G.

Вільна енергія $\boldsymbol{F}$ (ізохорно-ізотермічний потенціал) і енергія Гіббса (ізобарно-ізотермічний потенціал) **G** визначаються рівняннями:

$$F = U - T \cdot S;$$
$$G = H - T \cdot S.$$

Зменшення цих функцій в рівноважному процесі, що протікає при постійності значень певної пари термодинамічних параметрів ($\boldsymbol{S}$ і $\boldsymbol{V}$, $\boldsymbol{S}$ і $\boldsymbol{P}$, $\boldsymbol{T}$ і $\boldsymbol{V}$, $\boldsymbol{T}$ і $\boldsymbol{P}$), дорівнює максимальній корисній роботі, проведеною системою. Зміна стану системи виражається через ΔG і ΔF:

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S = -A_{немех}; \quad (7.1.5)$$
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -A_{немех}. \quad (7.1.6)$$

Тобто зміна енергії Гіббса (енергії Гельмгольца) дорівнює максимальній немеханічній роботі, що здійснюється тілом, при сталому тиску (об'ємі) і температурі.

Величини F і G є функціями стани, зміна яких дозволяє вирішити питання про напрям самовільного процесу, що протікає при сталих об'ємі і температурі або при сталих тиску і температурі, відповідно. Так для будь-якого процесу $\Delta G<0$, якщо при сталих тиску і температурі процес йде самовільно в прямому напрямі; $\Delta G>0$, якщо за тих же умов процес йде самовільно в зворотному напрямі, і $\Delta G=0$, якщо система знаходиться в рівновазі. Аналогічні співвідношення справедливі і для зміни вільній енергії, тобто при сталих об'ємі і температурі системи.

Залежність ΔF і ΔG від температури виражається рівняннями Гіббса-Гельмгольца:

$$\Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V, \quad (7.1.7)$$

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P. \quad (7.1.8)$$

Залежність ізобарного потенціалу для 1 кмоль ідеального газу від тиску при сталій температурі

$$G_T = G_{T_0} + R \cdot T \cdot \ln P, \quad (7.1.9)$$

де G_T – ізобарний потенціал газу при температурі T і тиску P; $G_{T_0} = G^0_{298}$ – стандартний ізобарний потенціал при температурі T_0=298 К і P=1.013·105 Па.

Відповідно до рівняння (7.1.9) зміна ізобарного потенціалу реакції, в якій беруть участь газоподібні речовини, виражається рівнянням

$$\Delta G_T = \Delta G^0_{298} + R \cdot T \cdot \Delta \ln P, \quad (7.1.10)$$

де $\Delta \ln P$ – різниця логарифмів довільно вибраного тиску продуктів реакції і початкових речовин в початковий момент реакції. ΔG^0_{298} відноситься до даної реакції в стандартних умовах.

Стандартні значення ΔG^0_{298} для реакцій утворення 1 моля речовини з простих речовин при $T_0 = 298$K беруться з довідників.

§ 7.2. Константа рівноваги хімічної реакції. Закон діючих мас

Швидкість хімічного процесу є функцією концентрацій компонентів реакційної суміші. Ця функція називається кінетичним рівнянням хімічного процесу. В загальному випадку кінетичне рівняння може мати досить складний вигляд. Але часто, якщо швидкість є степеневою функцією концентрацій початкових (вихідних) речовин, кінетичне рівняння записується у вигляді

$$W = k c_{A_1}^{\nu_1} c_{A_2}^{\nu_2} \ldots c_{A_i}^{\nu_i}, \qquad (7.2.1)$$

де ν_i – постійні (не залежні від молярних концентрацій c_{A_i}) показники степеню; k – коефіцієнт пропорційності, який називається константою швидкості хімічної реакції. В цьому випадку говорять, що реакція має порядок ν_i по компоненту A_i. Сума порядків по окремих компонентах називається порядком реакції. Якщо порядок реакції дорівнює одиниці, то реакцію називають реакцією першого порядку, якщо він рівний двом – реакцією другого порядку і так далі.

Наприклад, швидкість реакції $H_2+I_2=2HI$ в певних умовах описується кінетичним рівнянням

$$W = k c_{H_2} c_{I_2},$$

тобто реакція йоду з воднем є реакцією другого порядку або реакцією першого порядку по кожному з реагентів.

Рівняння (7.2.1) строго виконується для простих реакцій, що протікають в одну стадію. В цьому випадку порядок реакції по кожному компоненту дорівнює стехіометричному коефіцієнту цього компоненту в стехіометричному рівнянні реакції (7.2.1).

Залежність (7.2.1) була вперше встановлена норвезькими ученими Гульдбергом і Вааге (у 1864 р.) на основі кінетичного розгляду ідеальних газів. Саме цей вираз дозволяє встановити кількісне співвідношення між речовинами у момент рівноваги і носить назву закону діючих мас.

Хімічною рівновагою називається такий стан оборотного процесу

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftarrows \nu'_1 B_1 + \nu'_2 B_2$$

при якому швидкість прямої реакції $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightarrow \nu'_1 B_1 + \nu'_2 B_2$ дорівнює швидкості оберненої реакції $\nu'_1 B_1 + \nu'_2 B_2 \rightarrow \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2$. При хімічній рівновазі відношення добуток молярних концентрацій продуктів $c_{B_1}^{\nu'_1} c_{B_2}^{\nu'_2}$ до добутку молярних концентрацій вихідних речовин $c_{A_1}^{\nu_1} c_{A_2}^{\nu_2}$ є величина сталою для даного хімічного процесу за заданих умов протікання реакції. Ця стала величина K_c називається **константою хімічної рівноваги**:

$$K_c = \frac{c_{B_1}^{\nu_1} c_{B_2}^{\nu_2}}{c_{A_1}^{\nu_1} c_{A_2}^{\nu_2}}, \qquad (7.2.2)$$

де $c_{A_1}^{\nu_1}, c_{A_2}^{\nu_2}, c_{B_1}^{\nu_1'}, c_{B_2}^{\nu_2'}$ – рівноважні концентрації, тобто концентрації речовин в стані рівноваги.

Числове значення константи рівноваги залежить від того, як записано рівняння реакції. Наприклад, якщо реакцію синтезу аміаку написати $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$, то вираз константи рівноваги прийме вигляд

$$K_c = \frac{c_{NH_3}^2}{c_{N_2} c_{H_2}^3}.$$

Якщо ту ж реакцію написати $\frac{1}{2}N + \frac{3}{2}H_2 \rightleftarrows NH_3$ то

$$K_c' = K_c = \frac{c_{NH_3}}{c_{N_2}^{1/2} c_{H_2}^{3/2}}, \quad \text{а} \quad K_c \neq K_c', \quad K_c = \left(K_c'\right)^2.$$

При записі рівняння реакції у зворотному напрямі константа рівноваги реакції буде рівна K_c^{-1}.

Якщо при обчисленні константи рівноваги користуватися не концентраціями, а величинами, їм пропорційними, то числове значення константи рівноваги буде вже іншим. Зокрема, для розрахунку констант рівноваги реакцій, що йдуть в газовій фазі, зручно застосовувати парціальний тиск реагуючих речовин. Для раніше написаної реакції в загальному вигляді вираз константи рівноваги через парціальний тиск K_P набере вигляду

$$K_p = \frac{P_{B_1}^{\nu_1} P_{B_2}^{\nu_2'}}{P_{A_1}^{\nu_1} P_{A_2}^{\nu_2}}, \qquad (7.2.3)$$

де $P_{A_1}^{\nu_1}, P_{A_2}^{\nu_2}, P_{B_1}^{\nu_1'}, P_{B_2}^{\nu_2'}$ – рівноважний тиск реагуючих речовин.

Зв'язок між величинами K_P і K_c можна встановити, скориставшись рівнянням стану ідеального газу Менделєєва-Клапейрона $c_i = \frac{P_i}{RT}$ звідки

$$K_c = K_p \left[RT\right]^{-\Delta\nu},$$

де $\Delta\nu$ – різниця числа молей газоподібних речовин продуктів реакції і початкових компонент, $\Delta\nu = \nu_1' + \nu_2' - \nu_1 - \nu_2$.

Оскільки для ідеальних газів парціальний тиск p_i пов'язані із загальним тиском P і мольною часткою виразом $p_i = Px_i$, то константу рівноваги можна виразити через молярні частки компонентів x_i в рівноважній суміші реагуючих речовин

$$\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} P^{\Delta\nu} = K_p, \; K_p = \frac{k_1}{k_2}, \qquad (7.2.4)$$

$$K_p P^{-\Delta\nu} = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} = K_x.$$

Якщо реакція протікає в гетерогенному середовищі, то концентрації в газовій фазі твердих або рідких речовин практично не залежать від кількості конденсованої фази. Тому концентрації твердих або рідких речовин залишаються постійними і їх можна внести до виразу константи рівноваги.

§ 7.3. Принцип Ле Шателье-Брауна в хімічній кінетиці

Хімічні реакції йдуть в обидві сторони, тобто одночасно йде утворення продуктів по прямій реакції і початкових речовин по зворотній(оберненій) реакції. Якщо компоненти реагуючої суміші знаходяться в контакті достатній час, то встановлюється динамічна рівновага. Залежно від умов (температури, тиск) рівновага може бути, наприклад, сильно зміщено в бік продуктів реакції. Може здаватися, що реакція протікає тільки в один бік. За інших умов рівновага, навпаки, може бути сильно зрушена в бік початкових речовин, реакція нібито зовсім не протікає. Можу бути і будь-які проміжні випадки.

Спостереження за хімічними реакціями і іншими процесами привели до встановлення правила, що носить назву принципу Ле Шателье-Брауна. Цей принцип стверджує, що при зміні зовнішніх умов рівновага в різного роду процесах, у тому числі і рівновага в хімічних реакціях, зміщується так, щоб протидіяти зміні зовнішніх умов. Наприклад, якщо пряма реакція екзотермічна (протікає з виділенням теплоти), як це буде для реакцій горіння, а, отже, зворотна реакція ендотермічна (йде з поглинанням теплоти), то при підвищенні температури рівновага зміщується у бік початкових речовин, тепловиділення зменшується. При зниженні температури рівновага в даному випадку зміщується у бік продуктів реакції. При не дуже високих температурах ці зсуви для реакцій горіння мало помітні.

Тиск впливає на положення рівноваги в тому випадку, якщо реакція протікає із зміною об'єму газів. Тиск не впливає на рівновагу реакцій, якщо вона не супроводжується зміною об'єму. Для реакцій зі зміною об'єму при підвищенні тиску рівновага зміщується в бік зменшення об'єму, а при зниженні тиску – у бік збільшення об'єму. Прикладами можуть служити реакції:

$$2H_2 + O_2 \leftrightarrow 2H_2O,$$
$$2CO + O_2 \leftrightarrow 2CO_2.$$

Зі зростанням тиску рівноважна повнота реагування водню або окислу вуглецю з киснем підвищується. При зменшенні тиску збільшується рівноважний розпад водяної пари або вуглекислого газу.

Принцип Ле Шателье-Брауна тільки вказує напрям зсуву рівноваги, але не дає можливості провести кількісні розрахунки. Співвідношення, що дозволяють проводити розрахунки, можна отримати, використовуючи термодинамічні методи.

Треба наголосити, що константа рівноваги по парціальному тиску K_p для даної реакції залежить тільки від температури, але не залежить від тиску. Для з'ясування залежності рівноваги від тиску потрібно представити константу рівноваги через молярні частки компонентів (7.2.4).

Співвідношення (7.2.3) і (7.2.4), звичайно, задовольняють принципу Ле Шателье-Брауна відносно впливу температури і тиску на рівновагу. В окремому випадку $\Delta\nu = 0$ (реакція без зміни об'єму) тиск не впливає на рівновагу.

Необхідно звернути увагу на те, що при рівновазі швидкість прямої і зворотної реакцій однакова. Проте при термодинамічному розрахунку рівноваги (при виведенні закону діючих мас) не потрібно детально знати механізм реакцій, що визначає її швидкість. Досить мати підсумкове стехіометричне співвідношення для реакції, що визначає тільки баланс мас речовин, що беруть участь в реакції. Зокрема, співвідношення (7.2.4) застосовується для розрахунку рівноваги реакцій представлених вище і інших аналогічних реакцій, хоча механізм цих реакцій дуже складний. Реакції горіння водню і окислу вуглецю протікають по ланцюговому механізму, проходячи ряд проміжних стадій. Деталі цього механізму вкрай істотні при обчисленні швидкостей реакцій. Проте ці деталі не грають ролі при розрахунку рівноваги.

Окрім перерахованих чинників (температури і тиск) на рівновагу хімічної реакції впливає надлишок (щодо стехіометрії) початкових речовин або продуктів реакції, а також присутність в газовій суміші інертного (того, що не бере участь в даній реакції) компоненту. Надлишок початкових речовин зрушує рівновага у бік продуктів реакції, а надлишок продуктів реакції – у бік початкових речовин (відповідно до принципу Ле Шателье-Брауна). При введенні додаткової кількості початкових речовин або продуктів реакції відповідно змінюються молярні частки компонентів в суміші. Введення інертного компоненту впливатиме на положення рівноваги в тому випадку, якщо реакція протікає із зміною об'єму. Додавання інертного компоненту зменшує молярні частки компонентів, що беруть участь в реакції. При збереженні загального тиску рівновага зміщується так само, якби тиск зменшувався.

§ 7.4. Рівняння ізотерми хімічної реакції

Величину зміни ізобарного потенціалу при термодинамічно оборотному протіканні хімічної реакції $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftarrows \nu_1' B_1 + \nu_2' B_2$ можна обчислити по рівнянню ізотерми

$$\Delta G = RT\left(\ln\frac{p_{B_1}^{\nu_1'} p_{B_2}^{\nu_2'}}{p_{A_1}^{\nu_1} p_{A_2}^{\nu_2}} - \ln K_p\right). \qquad (7.4.1)$$

При ізохорному протіканні хімічної реакції величина зміни ізохорного потенціалу також може бути обчислена по рівнянню

$$\Delta F = RT\left(\ln\frac{n_{B_1}^{\nu_1'} n_{B_2}^{\nu_2'}}{n_{A_1}^{\nu_1} n_{A_2}^{\nu_2}} - \ln K_c\right). \qquad (7.4.2)$$

В даному випадку парціальний тиск і концентрації відносяться до початкових, або в більш загальному випадку до поточних, значень. Знак мінус перед значенням ΔG або ΔF говорить про можливість прямого напряму самовільного протікання хімічної реакції, знак плюс свідчить про те, що реакція може са-

мовільно протікати тільки в зворотному напрямі. Якщо ΔG і ΔF дорівнюють нулю, система знаходиться в рівновазі.

Здібність різних хімічних реакцій до самовільного їх протікання зіставляють один з одним за стандартних умов початкової суміші. За стандартних приймають умови, коли концентрація початкових речовин і кінцевих продуктів на початку реакції рівні 1 кмоль/м^3 або парціальний тиск кожного компоненту рівний 1 атм. В такому разі рівняння ізотерми хімічної реакції може бути представлене

$$\Delta F_T^\circ = -RT \ln K_c .$$

За умови, якщо K_P виражено в атмосферах,

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p \text{ або } K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}\right). \qquad (7.4.3)$$

Якщо ж послідовно дотримуватися системи одиниць СІ, виражати парціальний тиск і K_p в Па, то

$$\Delta G_T^\circ = \Delta\nu \cdot RT \ln\left(1.0133 \cdot 10^5\right) - RT \ln K_p , \qquad (7.4.4)$$

де $\Delta\nu$ – зміна числа молей газоподібних кінцевих і початкових продуктів реакції.

Рівняння (7.4.4) може бути записано в кінцевому вигляді

$$\Delta G_T^\circ = 95.828\Delta\nu \cdot T - RT \ln K_p . \qquad (7.4.5)$$

Зміна ізобарного (або ізохорного) потенціалу при протіканні хімічної реакції дорівнює різниці між алгебраїчними сумами ΔG (або ΔF) утворення кінцевих продуктів і початкових речовин:

$$\Delta G_{298}^\circ = \sum_1^i (\nu_i \Delta G_{298}^\circ)_{утв.прод} - \sum_1^i (\nu_i \Delta G_{298}^\circ)_{утв.поч} ,$$

$$\Delta F_{298}^\circ = \sum_1^i (\nu_i \Delta F_{298}^\circ)_{утв.прод} - \sum_1^i (\nu_i \Delta F_{298}^\circ)_{утв.поч} .$$

Знаючи зміну ізобарного або ізохорного потенціалу реакції в стандартних умовах, можна визначити константу хімічної рівноваги по рівняннях (7.4.3) і (7.4.5).

§ 7.5. Залежність константи хімічної рівноваги від температури. Закон Арреніуса

Залежність константи рівноваги хімічної реакції від температури описується рівняннями ізобари або ізохори в диференціальному вигляді

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \qquad \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}. \qquad (7.5.1)$$

Після розділення змінних отримаємо:

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT . \qquad (7.5.2)$$

В найпростішому випадку можна прийняти, що в невеликому інтервалі температур величина теплового ефекту реакції не залежить від температури. Тоді, інтегруючи рівняння (7.5.2), отримаємо:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + B, \qquad (7.5.3)$$

де B – стала інтегрування.

Якщо відомий тепловий ефект реакції і константа рівноваги при якій-небудь температурі, то можна визначити константу рівноваги при іншій температурі.

Якщо ж інтегрування доводиться проводити в значному інтервалі температур, то необхідно згідно із законом Кірхгофа вивести рівняння залежності теплового ефекту реакції від температури, підставити це рівняння $\Delta \acute{I}$ або ΔU в рівняння (7.5.1) і провести інтегрування; в результаті виходить, наприклад, для K_p

$$\ln K_{p_T} = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R}\ln T + \frac{1}{2}\frac{\Delta bT}{R} + \frac{1}{6}\frac{\Delta cT^2}{R} - \frac{\Delta c'}{2TR^2} + B.$$

Це рівняння можна представити в загальному вигляді

$$\ln K_{p_T} = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C\ln T + DT + ET^2 + F.$$

Найважливішим досягненням хімічної кінетики було встановлення законів температурної зміни константи швидкості реакції – **закону Арреніуса**. З досліду виходило, що швидкості реакцій дуже сильно зростали з температурою. Для пояснення такого роду сильної залежності швидкості реакції від температури Вант Гофф грунтувався на законах, встановлених їм для стану рівноваги. Вище приводився вираз для залежності константи рівноваги від температури (7.5.3):

$$\frac{d\ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \text{ або } \frac{d\ln K_p}{dT} = -\frac{Q_p}{RT^2}$$

Але константа рівноваги для обернених реакцій рівна

$$K_p = \frac{k_1}{k_2}.$$

Тому

$$\frac{d}{dT}\ln k_1 - \frac{d}{dT}\ln k_2 = -\frac{Q_p}{RT^2}.$$

Виникла думка, що величина Q є різницею двох величин E_2 і E_1 (рис.7.2),

$$Q = E_2 - E_1,$$

кожна з яких пов'язана з константами прямої і оберненої реакції k_1 і k_2 аналогічним чином, як і константа рівноваги К:

$$\frac{d}{dT}\ln k_1 = \frac{E_1}{RT^2} + const;\ \frac{d}{dT}\ln k_2 = \frac{E_2}{RT^2} + const$$

Арреніус на підставі дослідних даних знайшов (в 1889 г.), що для константи швидкості реакцій в загальному випадку справедливе рівняння:

$$\frac{d}{dT}\ln k = \frac{E}{RT^2} \text{ або}$$

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

Остаточно:

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

Закон в такому вигляді відомий як **закон Арреніуса** для температурної залежності константи швидкості реакції.

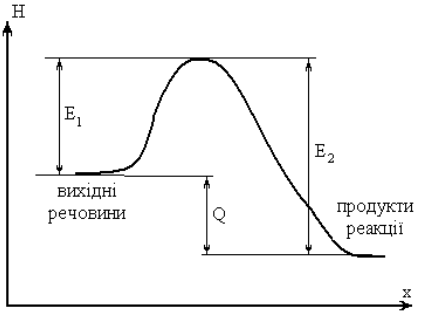


Рис. 7.2 Співвідношення між тепловим ефектом реакції і енергіями активації

§ 7.6. Розрахунок констант рівноваги. Метод Темкіна-Шварцмана

Існують декілька методів визначення констант хімічної рівноваги. Одним з таких методів є розрахунок на підставі спектроскопічних і калориметричних даних.

При тиску $1.0133\cdot10^5$ Па і абсолютному нулі температури (див. (6.1.5))

$$\Delta H_0^o = \Delta U_0^o\,, \tag{7.6.1}$$

$$\Delta G_0^o = \Delta G_0^o + (-\Delta H_0^o + \Delta H_0^o) \tag{7.6.2}$$

або при діленні на T

$$\frac{\Delta G_0^o}{T} = \Delta\left(\frac{G_0^o - H_0^o}{T}\right) + \frac{\Delta H_0^o}{T}. \tag{7.6.3}$$

З рівняння (7.4.3)

$$\frac{\Delta G_0^o}{T} = -R\ln K_p\,,$$

звідки

$$R\ln K_p = -\left[\Delta\left(\frac{G_0^o - H_0^o}{T}\right) + \frac{\Delta H_0^o}{T}\right], \tag{7.6.4}$$

де K_P виражено в атм.

Для розрахунку K_P необхідно знати величини $\frac{G_0^o - H_0^o}{T}$ для всіх реагуючих речовин даної хімічної реакції і значення теплового ефекту цієї реакції при стандартному тиску і абсолютному нулі. Значення $\frac{G_0^o - H_0^o}{T}$ визначають на підставі спектроскопічних даних по розрахованих величинах статистичних сум по станах системи. Значення H_0^o визначають на підставі калориметричних вимірювань за нормальних умов, поєднуючи їх із спектроскопічними даними. Існують таблиці, в яких даються значення цих функцій для великої кількості речовин.

Згідно рівняння Гіббса-Гельмгольца

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T\Delta S_T^o \qquad \text{або} \qquad \Delta F_T^o = \Delta U_T^o - T\Delta S_T^o . \qquad (7.6.5)$$

При відомих значеннях абсолютних ентропії речовин можна обчислити зміну ентропії в ході хімічної реакції. Підставляючи значення теплового ефекту і зміни ентропії, визначають значення ΔG_T^o або ΔF_T^o і з останніх K_P або K_c.

У довідкових таблицях приводяться зазвичай значення ΔG_{298}^o при температурі 298 К, але в більшості випадків потрібно розраховувати константу рівноваги для інших температур. Зручно користуватися таблицями залежності ΔG_{298}^o від температури.

Рівняння (7.6.5) можна записати, як

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T\Delta S_{298}^o - T\int_{298}^{T}\frac{\Delta C_p}{T}dT + \int_{298}^{T}\Delta C_p dT . \qquad (7.6.6)$$

Підставляючи залежність ΔC_p від температури, виражену рівнянням

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 ,$$

в рівняння (7.6.6), після інтегрування отримаємо:

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T\Delta S_{298}^o - T(M_0\Delta a + M_1\Delta b + M_2\Delta c).$$

Для залежності типу $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT$ маємо

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T\Delta S_{298}^o - T\left(M_0\Delta a + M_1\Delta b\right).$$

Для залежності типу $\Delta C_p = \Delta a = const$

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T\Delta S_{298}^o - TM_0\Delta a .$$

Даний метод найчастіше використовується для визначення констант рівноваги.

Для того, щоб визначити теплоту утворення сполуки і ентропію для рідкої або газоподібної фази, коли при стандартному тиску для рідкої сполуки переважаючою фазою є тверда, (тому в таблицях величини приводяться для твердої фази), необхідно в розрахунках використовувати наступні співвідношення:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_{T_0}^{T_{плав}} c_{p.тв}dT + \Delta H_{плав} + \int_{T_{плав}}^{T_{кип}} c_{p.рід}dT + \Delta H_{вип} + \int_{T_{кип}}^{T} c_{p.газ}dT , \qquad (7.6.7)$$

$$S = S_{T0} + \int_{T_0}^{T_{плав}}\frac{c_{p.тв}}{T}dT + \frac{\Delta H_{плав}}{T_{плав}} + \int_{T_{плав}}^{T_{кип}}\frac{c_{p.рід}}{T}dT + \frac{\Delta H_{вип}}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^{T}\frac{c_{p.газ}}{T}dT . \qquad (7.6.8)$$

Тут T_0 – стандартна температура, ΔH_0, S_{T_0} – теплота утворення і ентропія при стандартній температурі і тиску; $T_{плав}$ и $T_{кип}$ – температури плавлення і кипіння при стандартному тиску; $\Delta H_{плав}$ и $\Delta H_{кип}$ – відповідні значення теплоти фазових переходів; $c_{р,тв}$, $c_{р,рід}$, $c_{р,газ}$ – молярні теплоємності при стандартному тиску беруться з урахуванням залежності від температури для твердої, рідкої і газоподібної фаз.

Приклади розв'язування задач

Задача 7.1. У одній з посудин однакової ємкості 3 м^3 знаходяться 28 кг азоту, а в іншому 32 кг кисню. В обох посудинах температура однакова. Знайти зміну ентропії при дифузії в результаті з'єднання цих посудин. Вважати, що кисень і азот є ідеальними газами.

Розв'язок. Загальний об'єм, який займає кожен з газів суміші в результаті дифузії збільшується в два рази. Хоча процес дифузії є необерненим, але для розрахунку ΔS подумки проводимо його обернено (знаходимо для розширення одного газу ΔS_1, а для іншого ΔS_2). Тоді в силу ізотермічності процесу і адитивності зміни ентропії системи отримаємо:

$$\Delta S = n_1 R \ln\frac{V}{V_1} + n_2 R \ln\frac{V}{V_2},\ \ \nu_1 = \frac{m_{N_2}}{M_{N_2}},\ \nu_2 = \frac{m_{O_2}}{M_{O_2}}$$

Так, як $\nu_1 = \nu_2$ = 1000 моль, то

$$\Delta S = 10^3\ 8.31\cdot(\ln 2 + \ln 2) = 11.52\cdot 10^3\ (\text{Дж/кмоль·К}).$$

Відповідь: $11.52\cdot 10^3$ Дж/кмоль·К.

Задача 7.2. Визначите зміну ентропії при змішуванні 1 кмоль аргону, взятого при T_{Ar} = 293К і $P_{0Ar} = 1.0133\cdot 10^5$ Н/м^2, з 2 кмоль азоту, які знаходяться при $P_{0N_2} = 1.0133\cdot 10^5$ Па і T_{N_2} =323К. Тиск суміші рівний $P_{см} = 1.0133\cdot 10^5$ Па. Прийняти аргон і азот ідеальними газами, а молярну теплоємність кожного газу – сталою величиною в вказаному інтервалі температур і рівною для азоту C_V = 20.935 Дж/(моль·К), для аргона C_V = 12.561 Дж/(моль·К).

Розв'язок. Зміна ентропії ΔS у цьому процесі (P = const) дорівнюватиме зміні ентропії аргону і ентропії азоту:

$$\Delta S = \Delta S_{Ar} + \Delta S_{N_2}.$$

Позначимо через P_{Ar} і P_{N_2} парціальний тиск компонентів після змішування газів.

Теплоємність азоту і аргону при сталому тиску, використовуючи рівняння Майєра: $C_P = C_V + R$.

В результаті маємо для азоту: C_P = 29.249·Дж/(моль·К), для аргону C_P = 20.275·Дж/(моль·К).

Для вирішення задачі необхідно знайти встановлену температуру суміші $T_{ст}$, яка визначається з рівняння

$$C_P^{Ar}\nu_{Ar}(T_{ст} - T_{Ar}) = C_P^{N_2}\nu_{N_2}(T_{N_2} - T_{ст}) =$$

$$= 20.275\cdot 10^3\cdot(T_{ст} - 293) = 29.249\cdot 2\cdot 10^3\cdot(323 - T_{ст})$$

Звідси $T_{ст}$=315 К.

Зміна ентропії для кожного газу

$$\Delta S_{Ar} = \nu_{Ar}\left(C_P^{Ar}\ln\frac{T_{ст}}{T_{Ar}} - R\ln\frac{P_{Ar}^0}{p_{Ar}}\right),\ \Delta S_{N_2} = \nu_{N_2}\left(C_p^{N_2}\ln\frac{T_{ст}}{T_{N_2}} - R\ln\frac{P_{N_2}^0}{P_{N_2}}\right).$$

Парціальний тиск кожного газу визначаємо за законом Дальтону:

$$P_{Ar} = P_{cm} \cdot N_{Ar} = 1.0133 \cdot 10^5 \cdot 0.333 = 0.3374 \cdot 10^5 \text{ Па};$$
$$P_{N_2} = P_{cm} - P_{Ar} = (1.0133 - 0.3374) \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Тут N_{Ar}=1/3 – відношення молей аргону до загального числа молей суміші.

Зміна ентропії кожного газу і для суміші рівні:

$$\Delta S_{Ar} = 10^3 \left(29.249 \cdot \ln \frac{315}{293} - 8.314 \cdot \ln \frac{1}{3} \right) = 11.25 \cdot 10^3 \text{ Дж/К},$$
$$\Delta S_{N_2} = 2 \cdot 10^3 \cdot \left(29.249 \cdot \ln \frac{315}{323} - 8.314 \cdot \ln \frac{2}{3} \right) = 10.98 \cdot 10^3 \text{ Дж/К},$$
$$\Delta S = (11.25 + 10.98) \cdot 10^3 = 22.23 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}.$$

Відповідь: $\Delta S = 22.23 \cdot 10^3$ Дж/К.

Задача 7.3. Користуючись термодинамічними таблицями, обчислити константу рівноваги реакції $C+O_2=CO_2$ для температури 2000 К.

Розв'язок. Гази O_2 і CO_2 вважатимемо ідеальними. Рівняння рівноваги для даної реакції має вигляд

$$\frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}} = K_p \equiv \exp \frac{\Delta S}{R} \exp \left(-\frac{\Delta H}{RT} \right).$$

Згідно даним температурної залежності теплоємності O_2 і CO_2 для діапазону температури 298 – 2500 К можна прийняти:

$$C_{pO_2} = 31.46 + 3.39 \cdot 10^{-3} T - 3.77 \cdot 10^{+5} T^{-2} \text{ (Дж/моль)};$$
$$C_{pCO_2} = 44.14 + 9.04 \cdot 10^{-2} T - 8.53 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ (Дж/моль)}.$$

Для вуглецю можна прийняти (в середньому для даного температурного діапазону) C_{pC}= 8.54 Дж/(моль·К). За даними термодинамічних таблиць (див. **Додаток**) маємо:

$$\Delta H_{O_2 298} = 0; \Delta H_{CO_2 298} = -395 \text{кДж/моль} = -395 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}; \ \Delta H_{C298} = 0;$$
$$S_{O_2 298} = 205.03 \text{ Äæ/(ì î ëü·Ê)}; \ S_{CO_2 298} = 213.6 \text{ Дж/(моль·К)};$$
$$S_{C298} = 5.74 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Використовуючи вирази C_{pO_2} і C_{pCO_2} для молярних теплоємностей і формули (7.6.7) і (7.6.8) для ΔH і S при температурі 2000 К знаходимо

$$\Delta H_{O_2} = 67.79 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}, \ \Delta H_{CO_2} = -263.63 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$
$$\Delta H_C = 13 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}, \ S_{O_2} = 270.1 \text{ Дж/(моль·К)},$$
$$S_{CO_2} = 311.8 \text{ Дж/(моль·К)}, \ S_C = 16 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Далі визначаємо величини

$$\Delta H = \Delta H_{CO_2} - \Delta H_{O_2} - \Delta H_C = -345.7 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$
$$\Delta S = S_{CO_2} - S_{O_2} - S_C = 25.7 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Тепер, використовуючи формулу

$$\frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}} = K_p \equiv \exp\frac{\Delta S}{R}\exp\left(-\frac{\Delta \mathrm{H}}{RT}\right),$$

визначаємо константу рівноваги K_p для даної реакції при температурі 2000 К:

$$K_p = \exp\frac{25.7}{8.31}\exp\frac{345.7\cdot 10^3}{8.31\cdot 2\cdot 10^3} = 2.38\cdot 10^{10} \approx 2.4\cdot 10^{10}.$$

Для уточнення значення K_P необхідно в розрахунках врахувати залежність молярної теплоємності вуглецю c_{pc} від температури, а також точніше врахувати залежності від температури теплоємностей O_2 і CO_2.

Відповідь: $K_p = 2.4\cdot 10^{10}$.

Задача 7.4. Визначити константу рівноваги K_P реакції $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 = SO_3$ при температурі 700К, якщо відомо, що при T = 500К, K_P = 588.9 Па, а тепловий ефект реакції в цьому температурному інтервалі рівний ΔH = 99.48⊙10^3 Дж/моль.

Розв'язок. Користуючись рівнянням ізобари хімічної реакції, запишемо його для двох температур:

$$\ln 588.9 = \frac{-99.48\cdot 10^3}{8.314\cdot 500} + B, \quad \ln K_{p_{700}} = \frac{-99.48\cdot 10^3}{8.314\cdot 700} + B.$$

Звідки

$$\ln K_{p_{700}} = \ln 588.9 + \frac{-99.48\cdot 10^3\,(700-500)}{2.3\cdot 8.314\cdot 500\cdot 700} = 6.378 - 6.841 = -0.463$$

$$K_p = 0.629(\text{Па}^{1/2}).$$

Відповідь: $K_p = 0.629(\text{Па}^{1/2})$

Задача 7.5. Для реакції $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$ визначити K_p при 600К, якщо при 298 К константа рівноваги цієї реакції рівна 1.0133⊙10^5.

Розв'язок. Оскільки температурний інтервал великий, нехтувати залежністю теплового ефекту від температури не можна. Цю залежність можна отримати, застосовуючи закон Кірхгофа

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^{T} \Delta C_P dT.$$

Залежності теплоємностей речовин, що беруть участь в реакції, від температури знаходимо по довіднику термодинамічних або фізико-хімічних величин (див. Додаток).

Аналогічно, як в задачі 7.3, знаходимо, що

$$\Delta C_p = 15.49 - 5.44\cdot 10^{-3}T - 2.01\cdot 10^{-6}T^2 - \frac{8.54\cdot 10^5}{T^2}\,(\text{Дж/(мольК)}),$$

$$\Delta H_T^\circ = -41.21\cdot 10^3 + 15.49\cdot T - 2.72\cdot 10^{-3}T^2 - 0.67\cdot 10^{-6}T^3 + \frac{8.54\cdot 10^5}{T}\,(\text{Дж/(моль)}).$$

Скористаємося формулою для визначення константи рівноваги у вигляді

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = -\frac{\Delta H}{RT^2}.$$

В результаті підстановки виразу для теплового ефекту і інтегрування отримаємо:

$$\ln K_p = \frac{41.21 \cdot 10^3}{RT} + \frac{15.49}{R}\ln T - \frac{2.72 \cdot 10^{-3}}{2R}T - \frac{0.67 \cdot 10^{-6}}{R}T^2 - \frac{8.54 \cdot 10^5}{2RT^2} + B.$$

Сталу інтегрування B можна знайти по відомому значенню константи рівноваги 298 К:

$$11.513 = 16.64 + 10.62 - 0.049 - 0.007 - 0.579 + B, \quad B = -15.112.$$

Підставивши значення константи інтегрування в раніше отримане рівняння залежності $\ln K_p$ від температури, отримаємо:

$$\ln K_p = \frac{41.21 \cdot 10^3}{RT} + \frac{15.49}{R}\ln T - \frac{2.72 \cdot 10^{-3}}{2R}T - \frac{0.67 \cdot 10^{-6}}{R}T^2 - \frac{8.54 \cdot 10^5}{2RT^2} - 15.112.$$

Це рівняння залежності константи рівноваги реакції від температури справедливо лише в інтервалі, для яких справедливі рівняння залежності теплоємності від температури: 298 – 1500 К.

З рівняння знаходимо значення K_p при 600 К:

$$\ln K_p = 4.52, \qquad K_p = 92.$$

Відповідь: $K_p = 92$.

Задача 7.6. Константа рівноваги реакції $H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2HCl$ може бути виражена рівнянням $\ln K_p = \frac{22073}{T} - 0.44 \ln T + 4.97$ Визначити тепловий ефект і зміну теплоємності в цій реакції при $T = 1000$К.

Розв'язок. Оскільки константа рівноваги K_p пов'язана з тепловим ефектом згідно рівнянню

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2},$$

то для визначення теплового ефекту необхідно продиференціювати рівняння $\ln K_p = f(T)$ по температурі і отриману похідну помножити на RT^2:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{22073}{T^2} - \frac{0.44}{T}, \qquad \Delta H = -22073R - 0.44RT.$$

Рівняння $\Delta H = \varphi(T)$ набуває вигляду $\Delta H = -183.5 \cdot 10^3 - 3.66 \cdot T$.

Тоді при $T = 1000$К, $\Delta H = -187.2 \cdot 10^3$ Дж/моль. Величину ΔC_p обчислюємо по рівнянню $\Delta C_p = \frac{d\Delta H}{dT}$

Для цього диференціюємо знайдене рівняння залежності ентальпії реакції від температури і знаходимо: $\Delta C_p = 3.66$ Дж/моль·К.

Відповідь: $\Delta H = -187 \cdot 10^3$ Дж/моль, $\Delta C_p = 3.66$ Дж/моль·К.

Задача 7.7. Розрахувати, використовуючи дані таблиці з константами рівноваги для реакцій горіння, константу рівноваги для реакції $C + O_2 = CO_2$ та реакції $C+CO_2=2CO$.

T, К	K_p			
	$CO+\frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows CO_2$	$C+O_2 \rightleftarrows CO_2$	$C+CO_2 \rightleftarrows 2CO$	$C+\frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows CO$
300	$5.50\cdot10^{44}$	10^{69}	$2\cdot10^{-21}$	10^{24}
500	$1.02\cdot10^{25}$	—	—	—
1000	$1.58\cdot10^{10}$	$5\cdot10^{20}$	2	$3.16\cdot10^{10}$
1500	$1.97\cdot10^{5}$	—	—	—
2000	$7.30\cdot10^{2}$	$2.5\cdot10^{10}$	$4\cdot10^{4}$	$3.16\cdot10^{7}$
2500	$2.62\cdot10^{1}$	—	—	—
3000	2.92	$8\cdot10^{60}$	10^{6}	$2.76\cdot10^{6}$

Розв'язок: Реакцію $C + O_2 = CO_2$ можно представить как сумму реакций $C+\frac{1}{2}O_2=CO$ і $CO+\frac{1}{2}O_2=CO_2$

$$\begin{array}{r} C+\frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows CO \\ + \\ CO+\frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows CO_2 \\ \hline C+O_2 \rightleftarrows CO_2 \end{array}$$

Отже, величина K_p для даної реакції знайдеться як добуток значень констант рівноваги для реакцій $C + \frac{1}{2}O_2 = CO$ і $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$.

Для визначення константи рівноваги реакції $C+CO_2=2CO$ представимо різниця реакцій $C+\frac{1}{2}O_2=CO$ і $CO+\frac{1}{2}O_2=CO_2$

$$\begin{array}{r} C+\frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows CO \\ - \\ CO+\frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows CO_2 \\ \hline C+CO_2 \rightleftarrows 2CO \end{array}$$

Таким чином, величина K_p для реакції $C+CO_2=2CO$ визначається як частка від ділення K_p для реакції $C+\frac{1}{2}O_2=CO$ на K_p для реакції $CO+\frac{1}{2}O_2=CO_2$.

Результати розрахунків заносимо в таблицю:

T, К……	……..300	1000	2000	3000
K_p для реакцій				
$C + O_2 = CO_2$ ……	$5\cdot10^{68}$	$5\cdot10^{20}$	$2.3\cdot10^{10}$	$8\cdot10^{6}$
$C + CO_2 = 2CO$……..…….	$1.8\cdot10^{-21}$	2	$4.3\cdot10^{4}$	$9.5\cdot10^{5}$

Видно, що рівновага реакції $CO+1/2\,O_2=CO_2$ сильно зміщена в бік утворення CO_2. Рівновага в реакції $C+CO_2=2CO$ зі зростанням температури зміщується у бік утворення CO з поглинанням теплоти.

Завдання для самостійної роботи

На основі даних з таблиці 5 (див. Додаток) визначити константу рівноваги реакції, розрахувавши зміну енергії Гіббса ΔG, при температурі T_0 = 298 К, і, користуючись методом Темкіна-Шварцмана, при T_1 для наступних реакцій:

№ варіанту	Реакція	T_1, К
1	$H_2 + 0.5O_2 \rightleftarrows H_2O$	1500
2	$CO + 0.5O_2 \rightleftarrows CO_2$	1000
3	$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$	1200
4	$SO_2 + 0.5O_2 \rightleftarrows SO_3$	1000
5	C(графіт) + $2H_2 \rightleftarrows CH_4$	1500
6	$CO + 2H2 \rightleftarrows CH3OH$	700
7	$H2 + Cl2 \rightleftarrows 2HCl$	800
8	$N2 + O2 \rightleftarrows 2NO$	600
9	$H2 + I2 \rightleftarrows 2HI$	1000
10	$C3H6 + H2 \rightleftarrows C3H8$	800

ДОДАТОК
ДОВІДКОВІ ДАНІ

Таблиця 1

Значення теплоти згорання ($-\Delta H_{згор}$) деяких горючих речовин при 298 К

№	Сполука	Хімічна формула	$-\Delta H_{згор}$, кДж/моль	$-\Delta H_{згор}$, кДж/г	$-\Delta H_{згор.air}$, кДж/г повітря	$-\Delta H_{згор.ox}$, кДж/г O_2
1	Оксид вуглецю	CO	283	10.10	4.10	17.69
2	Метан	CH_4	800	50.00	2.91	12.54
3	Етан	C_2H_6	1423	47.45	2.96	11.21
4	Етилен	C_2H_4	1411	50.35	3.42	14.74
5	Ацетилен	C_2H_2	1253	48.20	3.65	15.73
6	Пропан	C_3H_8	2044	46.45	2.97	12.80
7	n-Бутан	n-C_4H_{10}	2650	45.69	2.97	12.80
8	n-Пентан	n-C_5H_{12}	3259	45.27	2.97	12.80
9	Пропилен	C_3H_6	2058	-	-	-
10	с-Гексан	с-C_6H_{12}	3680	43.81	2.97	12.80
11	Бензол	C_6H_6	3120	40.00	3.03	13.06
12	Метанол	CH_3OH	635	19.83	3.07	13.22
13	Этанол	C_2H_5OH	1232	26.78	2.99	12.88
14	Ацетон	$(CH_3)_2CO$	1786	30.79	3.25	14.00
15	Стеаринова кислота (свічка)	$C_{18}H_{36}O_2$	11346	-	-	-
16	Гексаметилентетрамін (уротропін)	$(CH_2)_6N_4$	4212(Q_V)	-	-	-
17	Діетиловий ефір	$(C_2H_5)_2O$	2726.7	-	-	-
18	Гексанол	$C_4H_{14}O$		-	-	-
19	Октан	$C_{10}H_{22}$	5450.5	-	-	-

Таблиця 2

Стандартні значення теплоти утворення деяких поширених газів

№	Сполука	Хімічна формула	$\Delta Í_{òò\,â}$, кДж/моль
1	Пари води (газ)	H_2O	–241.83
2	Вода (рід)	H_2O	–285.84
3	Оксид вуглецю	CO	–110.52
4	Діоксид вуглецю	CO_2	–393.51
5	Аміак	NH_3	–46.19
6	Окисел азоту	NO	90.37
7	Метан	CH_4	–74.75
8	Пропан	C_3H_8	–103.6
9	Етилен	C_2H_4	+52.6
10	Пропилен	C_3H_6	+20.7
11	Ацетилен	C_2H_2	+226.9
12	Сірководень	H_2S	–20.15
13	Гексаметилентетрамін (уротропін)	$(CH_2)_6N_4$	–99.2
14	Октан(г)	$C_{10}H_{22}$	+208.45

Таблиця 3

Середні теплоємності речовин при сталому тиску в інтервалі температур від 298К до *T*

Речовина	$\overline{C_p}$, Дж/моль К								
	500 К	600 К	700 К	800 К	900 К	1000 К	1200 К	1500 К	2000 К
H_2O(газ)	34.48	34.98	35.52	36.02	36.57	37.07	38.12	39.66	42.34
O_2	30.29	30.88	31.34	30.21	30.42	30.63	31.05	31.71	32.76
N_2	29.58	29.79	30.00	30.21	30.42	30.63	31.05	31.71	32.76
CO_2	42.05	43.47	44.60	45.56	46.44	47.15	48.53	50.53	53.14
CO	29.74	30.00	30.23	30.47	30.69	30.92	31.52	31.99	33.05
H_2	28.92	29.02	29.15	29.27	29.42	29.56	29.87	30.32	31.11
H_2S	35.52	36.32	37.07	37.82	38.62	39.41	40.92	43.22	-
NH_3	38.91	40.17	41.71	43.22	43.43	45.35	48.37	52.55	-
NO	30.54	30.79	31.04	31.30	31.51	31.71	32.13	32.76	33.72
SO_2	43.78	45.03	46.11	47.07	47.96	48.80	50.37	52.57	-
SO_3	59.28	62.08	64.48	66.55	68.54	70.37	73.78	-	-
CH_4	41.27	44.10	46.87	49.56	52.16	54.66	59.31	65.27	-
C_2H_6	65.79	71.78	77.36	82.57	87.46	92.00	100.0	110.2	-
C_2H_4	53.85	58.36	62.48	66.28	69.77	72.98	78.63	85.54	-
C_2H_2	49.29	51.42	53.30	54.98	56.44	57.82	60.12	63.10	-
C_3H_8	94.04	103.0	111.2	118.8	125.8	132.2	143.6	157.2	-
n-C_4H_{10}	124.6	136.0	146.3	155.9	164.7	172.8	187.0	204.2	-
n-C_5H_{12}	154.4	168.2	180.9	192.6	203.2	213.0	230.2	251.1	-
C_3H_6	79.86	86.92	93.41	99.41	104.9	110.0	119.0	130.0	-
c-C_6H_{12}	149.9	169.1	186.7	202.9	217.5	230.6	-	-	-
C_6H_6	110.7	122.7	133.5	143.2	151.8	159.2	172.5	187.8	-
CH_3OH	52.21	56.03	59.64	63.04	66.23	69.22	-	-	-
C_2H_5OH	87.76	94.06	99.88	105.2	110.1	114.6	122.6	132.5	-
$(CH_3)_2CO$	92.66	99.80	106.5	112.8	118.6	124.1	133.7	144.9	-

$C_p((C_2H_5)_2O)$ = 172 Дж/(моль·К) при T = 298 К.

$C_p(C_{10}H_{22})$ = 254 Дж/(моль·К) при T = 298 К.

Таблиця 4

Температурна залежність теплоємності деяких речовин

Речовина	$C_p = a+b\cdot T+c'/T^2$, Дж/(моль·К)			Температурний інтервал, К
	a	$b\cdot 10^3$	$c'\cdot 10^{-5}$	
H_2O(г)	30.00	10.71	0.33	298–2500
N_2(г)	27.87	4.27	–	298–2500
O_2(г)	31.46	3.39	–3.77	298–3000
CO_2(г)	44.14	9.04	–8.53	298–2500
CO(г)	28.41	4.10	–0.46	298–2500
NH_3(г)	29.80	25.48	–1.67	298–1800
H_2(г)	27.28	3.26	0.50	298–3000
NO(г)	29.58	3.85	–0.59	298–2500
H_2S (г)	29.37	15.40	–	298–1800

Речовина	$C_p = a+b\cdot T+c\cdot T^2$, Дж/(моль·К)			Температурний інтервал, К
	a	$b\cdot 10^3$	$c\cdot 10^5$	
CH_4(г)	17.45	60.46	–1.117	298–1500
C_2H_2(г)	23.46	85.77	–58.34	298–1500
C_2H_4(г)	4.19	154.59	–81.09	298–1500
C_2H_6(г)	4.49	182.26	–74.86	298–1500
C_3H_8(г)	–4.80	307.3	–160.16	298–1500
C_6H_6(г)	–33.93	471.87	–298.34	298–1500
CH_3OH(г)	15.28	105.2	–31.04	298–1500
C_2H_5OH(г)	19.07	212.7	–108.7	298–1500
$(CH_3)_2CO$(г)	22.47	201.8	–63.5	298–1500

Таблиця 5

Теплоємності і термодинамічні величини за стандартних умов

Вещество	$C_p = a + bT$, Дж/(моль·К)		$\Delta H^0_{утв,298}$, кДж/моль	ΔS^0_{298}, кДж/(моль·К)
	a	$b\cdot 10^3$		
H_2 (г)	27.28	3.26	0	130.52
O_2 (г)	31.46	3.39	0	205.03
N_2 (г)	27.87	4.27	0	191.5
Cl_2 (г)	36.69	1.05	0	223.0
C(графит)	17.15	4.27	0	5.74
I_2 (г)	37.40	0.59	62.24	206.58
HI (г)	26.32	5.94	25.94	206.30
HCl (г)	26.53	4.60	–92.3	186.7
H_2O (г)	30.00	10.71	–241.84	188.74
CO (г)	28.41	4.10	–110.5	197.4
CO_2 (г)	44.14	9.04	–393.51	213.6
SO_2 (г)	42.55	12.55	–296.9	248.1
SO_3 (г)	57.32	26.86	–395.2	256.23
NH_3 (г)	29.80	25.48	–46.19	192.50
NO (г)	29.58	3.85	90.37	210.62
CH_4 (г)	17.45	60.46	–74.85	186.19
C_3H_6 (г)	3.30	235.86	20.40	226.9
C_3H_8 (г)	–4.80	307.3	–103.9	269.9
CH_3OH (г)	15.28	105.2	–201.2	239.7

Таблиця 6

Фізичні властивості магнію і його оксиду

	Mg	*MgO* (палена магнезія)
	сріблясто-білий блискучий метал	Безбарвний
Критерій P_b		0.81
M, 10^{-3} кг/моль	24.31	40.30
ρ(20°C), кг/м^3	1740	3580 3300÷3500
$T_{плав}$, К	924 922.5	3073 3075]
$\Delta H_{плав}$, кДж/моль	9.2 8.95	77.4
$T_{кип}$, К	1380 1393	3873
$\Delta H_{вип}$, кДж/моль	131.8	
c, Дж/(кг·К)	983 (при 298К)	
C_p (н.у.), Дж/(моль·К)	23.9 24.6	37.8 37.78 37.41
$C_p = a + b\cdot10^{-3}\cdot T + c\cdot10^{-5}\cdot T^2$, Дж/(моль·К) (298÷1100)		a = 42.59 b = 7.28 c = – 6.19
$\Delta H^0_{утв}$,кДж/моль	0	– 601.8 – 601.24
λ, Вт/(м·К)	165 (при 298 К) 112 (при 773 К) 130 (при 922 К) 100 (при 924 К) 98 (при 1173 К)	59.14 (при 273 К) 34.57 (при 373 К) 6.59 (при 1873 К)

Таблиця 7

Фізичні властивості заліза і його оксидів

	Fe	FeO (вюстит)	Fe_3O_4 (магнетит)	Fe_2O_3 (гематит)
	сріблисто-сірий метал	чорний нестабільний при T<843K	чорний	червоно-коричневий
Критерій P_b		1.78	2.09	2.14
M, 10^{-3} кг/моль	55.85	71.85	231.54	159.69
ρ(20°C), кг/м^3	7874	5700	5200	5250
$T_{плав}$, K	1812, 1808 1811	≈1633 1650	1813 розклад 1730 розклад	1838 розклад 1864 , 1873
$\Delta H_{плав}$,кДж/моль	13.8			138
$T_{фаз.перех}$, K, $\Delta H_{фаз.перех}$,кДж/моль	**α→β (т. Кюри):** 1033, 0.00; 1042 **β→γ:** 1179, 0.878; 1183 **γ→δ:** 1674, 0.46; 1667			**α→β:** 950, 0.67
$T_{кип}$, K	3143			
$\Delta H_{вип}$, кДж/моль	350			
c, Дж/(кг·К)	448 (при 298К) 640 (298÷1298К)			
C_p(н.у.), Дж/(моль·К)	25.0, 25.02 (α) , 26.74 (β)	49.92 52.01	150.8 143.4	103.8 103.7
$\Delta H_{утв}$, кДж/моль	0	–264.8	– 1117.1 – 1117.71	– 822.2 – 821.32
λ, Вт/(м·К)	75 (при 298 К) 50 (при 700 К) 41 (при 1000 К) 39 (при 1300 К) 35.6 (при 1803К)			

Таблиця 8

Фізичні властивості вольфраму і його оксидів

	W	WO_2 (діоксид вольфраму)	WO_3 (триоксид вольфраму)
	світло-сірий метал	коричневий	жовтий або помаранчево-жовтий
Критерій P_b		2.08	3.35
M, 10^{-3} кг/моль	183.85	215.85	231.85
ρ(20°C), кг/м^3	19320	12110	7160÷7220
$T_{плав}$, К	3693 3653	≈ 1773	1746
$\Delta H_{плав}$,кДж/моль	61.5 35.2		73.43 62.8
$T_{фаз.перех}$, К, $\Delta H_{фаз.перех}$,кДж/моль			**α→β:** 291 **β→γ:** 603 **γ→δ:** 1013
$T_{кип}$, К	≈ 5953 5803	≈ 1973	1943 2073
$\Delta H_{вип}$, кДж/моль	769 799		–
c, Дж/(кг·К)	144 (при 273÷373 К)		
C_p(н.у.), Дж/(моль·К)	24.3	55.73	
$C_p = a + b\cdot10^{-3}\cdot T + c\cdot10^5/T^2$, Дж/(моль·К) (298÷1000)			
$\Delta H^0_{обр}$,кДж/моль	0	–589.5	–842.7 (α)
λ, Вт/(м·К)	130 (при 300 К) 126 (при 600 К) 115 (при 1200 К) 101 (при 2100 К) 92 (при 2700 К) 88 (при 3923 К, тв.)		

Список використаної літератури:

1. Физическая химия: Учебник для вузов – *Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А.* М: Металлургия, 1987. – 688 с.
2. *Еремин Н. Е.* Основы химической кинетики. – М., Высшая школа, 1976. – 375 с.
3. *Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.* Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.
4. *Эйринг Г., Лин С. Г., Лин С. М.* Основы химической кинетики. – М. Мир, 1983. – 528 с.
5. *Пурмаль А. П.* А, Б, В…химической кинетики. – М.: Академкнига, 2004. – 277 с.
6. *Кнорре Д. Г., Крылова Л. Ф., Музыкантов В. С.* Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1990. – 416 с.
7. *Исаев С. И.* Курс химической термодинамики. – М.: Высш. шк., 1986. – 272с.
8. Основы практической теории горения / под ред. *В. В. Померанцева*. – Энергоатомиздат. Ленингр. отд-ние, 1986. – 312с.
9. *Панченков Г. М., Лебедев В. П.* Химическая кинетика и катализ. – М., Изд-во МГУ, 1961. – 552с.
10. *Голиков Г. А.* Руководство по физической химии. – М. Высшая школа, 1988. – 383 с.
11. *Кудряшов И. В., Каретников Г. С.* Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высшая школа, 1991 – 527 с.
12. *Киселева Е. В., Каретников Г. С., Кудряшов И. В.* Сборник примеров и задач по физической химии. – М., высшая школа,1969.- 474 с.
13. *Филиппов Ю. В., Попович М. П.* Физическая химия. – М., Изд-во МГУ, 1980. – 400 с.
14. *Калинчак В. В., Орловская С. Г., Прудникова Ю. А.* Влияние стефановского течения на характеристики горения движущейся углеродной частицы // Физика горения и взрыва – 2001. – Т.37, №4. – С. 41-45.
15. *Калинчак В. В., Орловская С. Г., Грызунова Т. В., Копыт Н. Н.* Высокотемпературное окисление металлов с учетом теплообмена излучением // Физика горения и взрыва. – 2002. – Т.38, – №2. – С.42– 48.
16. *Калинчак В. В., Садковский В. И., Орловская С. Г.* Влияние внутреннего реагирования на критические условия тепломассообмена углеродных частиц // Инженерно-физический журнал. – 1998. – Т.71, №5. – С. 880-886.
17. *Калинчак В. В.* Влияние стефановского течения и конвекции на кинетику химических реакций и тепломассообмен углеродных частиц с газами // Инженерно-физический журнал. – 2001. – Т.74, №2. – С.51-55.
18. *Калинчак В. В., Зуй О. Н., Орловская С. Г.* Влияние температуры и диаметра пористых углеродных частиц на кинетику химических реакций и тепломассообмен с воздухом // Теплофизика высоких температур. – 2005. – Т.43, №5. – С.780-788.
19. *Калинчак В. В., Зинченко Ю. А., Черненко А. С., Волошин В. С., Куземко Р. Д.* Высокотемпературный массообмен и кинетика химических реакций уг-

леродных частиц с газами // Металл и литье Украины. – 2013. – № 11. – С. 14-25.

20. *Калинчак В. В., Зинченко Ю.А., Черненко А.С., Куземко Р.Д.* Влияние диаметра и температуры пористых углеродных частиц на высокотемпературную кинетику образования оксида углерода и углекислого газа // Физика аэродисперсных систем. – 2013. – № 50. – С. 69-85.

21. *Калинчак В. В., Черненко А. С.* Высокотемпературный тепломассообмен и стефановское течение на поверхности предварительно нагретой металлической частицы в холодном воздухе // Теплофизика высоких температур. – 2009. – Т.47, № 3. – С. 1–10.

22. *Калинчак В. В., Черненко А. С., Рачинський Б. Е.* Особенности взаимовлияния высокотемпературных процессов окисления и испарения частиц летучих металлов // Физика аэродисперсных систем. – 2008. – № 45. – С. 10-19.

23. *Калинчак В. В., Черненко А. С.* Влияние образования двух оксидов на характеристики высокотемпературного тепломассообмена металлической частицы с учетом стефановского течения. // Современные проблемы химической и радиационной физики. – Москва, Черноголовка: ОИХФ РАН. – 2009. – С. 225-228.

Навчальне видання

Калинчак Валерій Володимирович
Черненко Олександр Сергійович

ХІМІЧНА КІНЕТИКА ТА МАСООБМІН

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

(українською мовою)

В авторській редакції

Підп. до друку 30.08.2017 р. Формат 60х84/16.
Ум.-друк. арк. 10,81. Тираж 30 пр.
Зам. № 1624.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова
Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12
Тел.: (048) 723 28 39. E-mail: druk@onu.edu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.