

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ, МОЛОДЕЖИ И
СПОРТА УКРАИНЫ

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова

*Химическая кинетика
и
массообмен*

Одесса 2012

УДК 536.075

Пособие предназначено для индивидуальной работы и самостоятельного решения задач по курсу «Химическая кинетика и массообмен» студентов, специализирующихся на кафедре теплофизики.

Составители:

В.В. Калинин, доктор физико-математических наук, профессор кафедры теплофизики;

А.С. Черненко, старший преподаватель кафедры теплофизики.

Утверждено на заседании

Ученого совета физического факультета ОНУ им. И.И. Мечникова

Протокол № 1 от 10. 09 2012 г.

Содержание

Введение	6
I. ОСНОВЫ ТЕОРИИ МАССООБМЕНА ПРИ ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ.	7
§1.1. Виды диффузии	8
§1.2. Основные законы диффузии. Первый и второй законы Фика.	11
§1.3. Коэффициент диффузии различных тел.	18
§1.4. Коэффициент массопереноса.	
<i>Примеры решения задач.</i>	
<i>Задания для самостоятельного решения.</i>	
II. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ПРИ ГОМОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ.	20
§2.1. Скорость гомогенной химической реакции. Молекулярность и порядок реакции.	20 24
§2.2. Кинетика реакций первого порядка.	25
§2.3. Кинетика реакций второго порядка.	28
§2.4. Кинетика реакций третьего порядка.	28
§2.5. Методы определения порядка реакции.	30
<i>Примеры решения задач.</i>	34
<i>Задания для самостоятельного решения.</i>	35
§2.6. Кинетика обратимых реакций.	37
§2.7. Кинетика параллельных реакций.	38
§2.8. Кинетика последовательных реакций.	41
§2.9. Кинетика фотохимических реакций.	45
§2.10. Кинетика цепных реакций.	51
<i>Примеры решения задач.</i>	52
<i>Задания для самостоятельного решения.</i>	
§2.11. Молекулярно-кинетическое обоснование законов Аррениуса и действующих масс.	52
§2.12. Недостатки теории столкновения. Теория переходного состояния	59 66
<i>Примеры решения задач.</i>	68
<i>Задания для самостоятельного решения.</i>	
III. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И МАССОПЕРЕНОС ПРИ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ.	69 69
§3.1. Особенности протекания гетерогенно-каталитических реакций.	
§3.2. Кинетика химических реакций и массообмен при гетерогенно-каталитических реакциях.	78 82
<i>Примеры решения задач.</i>	82
<i>Задания для самостоятельного решения.</i>	

IV. МАССООБМЕН И КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ УГЛЕРОДНЫХ ЧАСТИЦ	83
§4.1. Схема окисления углерода.	83
§4.2. Кинетика окисления углеродных частичек.	86
§4.3. Решение задачи внутренней диффузии.	88
§4.4. Решение задачи масса- и теплообмена пористой углеродной частицы с газом.	89
§4.5. Влияние температуры и диаметра частицы на интенсивность химических преобразований при различных давлениях.	92
<i>Примеры решения задач.</i>	98
<i>Задания для самостоятельного решения.</i>	
V. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И МАССООБМЕН ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ.	99
§5.1. Элементы атомистической теории диффузии в твердых телах.	99
§5.2. Теория реакционной диффузии. Теория Вагнера.	103
§5.3. Критерий Пиллинга-Бедворса.	107
§5.4. Законы окисления металлов.	109
§5.5. Взаимовлияние кинетики процессов окисления и испарения частиц летучих металлов на примере магния.	112
§5.6. Массообмен и кинетика окисления на поверхности металлической частицы при образовании одного плотного оксида на примере железа	120
§5.7. Массообмен и кинетика окисления на поверхности металлической частицы при параллельно-последовательном образовании трех оксидов.	126
VI. ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ К ХИМИЧЕСКИ-РЕАГИРУЮЩИМ СИСТЕМАМ С УЧЕТОМ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ.	131
§6.1. Тепловой эффект реакции. Закон Гесса.	131
§6.2. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Закон Кирхгофа.	135
§6.3. Максимальная адиабатическая температура экзотермической химической реакции.	137
§6.4. Температура и давление взрыва.	138
§6.5. Экспериментальное определение тепловых эффектов.	140
<i>Примеры решения задач.</i>	140
<i>Задания для самостоятельного решения.</i>	143
VII. ПРИМЕНЕНИЕ ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ К ХИМИЧЕСКИ-РЕАГИРУЮЩИМ СИСТЕМАМ С УЧЕТОМ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ.	144
§7.1. Определение направления химической реакции по изменению энергии Гиббса или Гельмгольца.	144

§7.2. Константа равновесия химической реакции. Закон действующих масс.	147
§7.3. Принцип Ле Шателье-Брауна в химической кинетике.	149
§7.4. Уравнение изотермы химической реакции.	151
§7.5. Зависимость константы химического равновесия от температуры. Закон Аррениуса.	152
§7.6. Расчет констант равновесия. Метод Темкина-Шварцмана.	153
<i>Примеры решения задач.</i>	155
<i>Задания для самостоятельного решения.</i>	161
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 Определение профиля концентрации кислорода внутри пористой частицы.	162
ПРИЛОЖЕНИЕ 2 Определение профилей концентраций газообразных компонентов в газе в пределах приведенной пленки	163
ПРИЛОЖЕНИЕ 3 Определение радиуса приведенной пленки	165
ПРИЛОЖЕНИЕ 4 Определение концентраций газовых компонентов на поверхности углеродной частицы	166
ПРИЛОЖЕНИЕ 5. СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ	168
Таблица №1 Значения теплоты сгорания некоторых горючих веществ при 298 К.	168
Таблица № 2 Стандартные значения теплоты образования некоторых распространенных газов	168
Таблица № 3 Средние теплоемкости веществ при постоянном давлении в интервале температур 298К до Т	169
Таблица № 4 Температурная зависимость теплоемкости некоторых веществ.	170
Таблица 5. Теплоемкости и термодинамические величины при стандартных условиях	170
Таблица 6. Физические свойства магния и его оксида.	171
Таблица 7. Физические свойства железа и его оксидов.	172
Таблица 8. Физические свойства вольфрама и его оксидов.	173
ЛИТЕРАТУРА	174

ВВЕДЕНИЕ

Любая система, предоставленная сама себе, стремится прийти в состояние равновесия. Свойства системы, находящейся в состоянии равновесия, описывает термодинамика.

Объектом изучения в химической кинетике является системы, не находящиеся в состоянии химического равновесия. Приход таких систем в равновесие связан с протеканием химических реакций. При этом поведение системы со временем определяется как скоростями, так и набором тех химических реакций, которые протекают в системе. Таким образом, химическая кинетика – это наука о скоростях и механизмах химических превращений. Кинетика химических реакций изучает скорости протекания реакций и зависимость этих скоростей от различных факторов (концентрации реагирующих веществ, температуры, влияния катализаторов и др.).

Различают два типа химических реакций – гомогенные и гетерогенные.

Кроме того, помимо скорости протекания каждой из возможных химических реакций при описании поведения системы необходимо знать и количество теплоты, способное выделиться при полном преобразовании исходных компонентов определенной массы. Другими словами, необходимо знать тепловой эффект реакции.

В данном пособии представлены теоретические сведения, которые помогут студентам определять тепловые эффекты, направление протекания, а также скорости протекания гомогенных и гетерогенных химических реакций.

І. ОСНОВЫ ТЕОРИИ МАССООБМЕНА ПРИ ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЯХ.

§1.1. Виды диффузии.

Гомогенными называются такие реакции, при которых все исходные вещества и продукты взаимодействия находятся в одной и той же фазе, например в газовой фазе или в растворе; при этом атомы или молекулы реагирующих веществ взаимодействуют по всему занятому объему.

Гетерогенными называются такие реакции, при которых участвующие в реакции вещества (включая и катализатор) находятся в различных фазах, а сам процесс химического превращения протекает на границе раздела этих фаз. Такие реакции распространены в природе и технике.

Отличительными особенностями всех гетерогенных процессов являются их сложность и многостадийность. Обычно гетерогенная реакция состоит, по меньшей мере, из трех стадий.

Первая стадия заключается в переносе реагирующих веществ к поверхности раздела фаз – реакционной зоне.

Второй стадией является сама гетерогенная химическая реакция.

Третья стадия заключается в отводе продуктов реакции из реакционной зоны.

Так как скорости процессов во всех стадиях пропорциональны величине поверхности, то скорости гетерогенных реакций должны зависеть от отношения между величинами поверхности раздела фаз и объема. Стадией, определяющей скорость (лимитирующей или контролирующей процесс), является наиболее медленная. Процессы переноса реагирующих веществ, осуществляющиеся на первой и третьей стадиях, называются **массопередачей**.

Массообменом называют процесс, в результате которого вещество переносится из одного места пространства в другое. Массообмен наблюдается в системах, состоящих из нескольких компонентов, концентрация которых неодинакова в различных точках системы. Согласно Д. В. Гиббсу **компонентами** называют вещества, входящие в систему и имеющие массу, достаточную для образования всех фаз, т. е. гомогенных частей данной системы. Как известно, в термодинамике под **фазой** понимают равновесное состояние вещества, отличающееся по своим физическим свойствам от других равновесных состояний того же вещества. Переход вещества из одной фазы в другую (**фазовый переход**) связан с качественным изменением свойств вещества.

Наибольший интерес представляют те массообменные процессы, которые протекают в системах, состоящих из нескольких фаз. В этих случаях масса одного компонента (или нескольких компонентов) перемещается внутри одной из фаз, достигает поверхности раздела, пересекает ее и распространяется в другой фазе. В неподвижной среде и при ламинарном движении перенос массы осуществляется молекулярной диффузией, а при турбулентном - еще и конвективной.

Диффузия – неравновесный процесс, вызываемый молекулярным тепловым движением и приводящий к установлению равновесного распределения

концентраций внутри фаз. В результате диффузии происходит выравнивание химических потенциалов компонентов смеси. В однофазной системе при постоянной температуре и отсутствии внешних сил диффузия выравнивает концентрацию каждого компонента фазы по объёму всей системы. Если температура не постоянна или на систему действуют внешние силы, то в результате диффузии устанавливается пространственно неоднородное равновесное распределение концентраций каждого из компонентов (термодиффузия, бародиффузия).

Молекулярной диффузией называют самопроизвольный процесс переноса массы, обусловленный движением частиц рассматриваемого компонента. Молекулярная диффузия может быть концентрационной, термо- и бародиффузией. Под **концентрационной** диффузией будем понимать такой вид молекулярной диффузии, в котором перенос массы происходит в системе, имеющей во всех точках одинаковую температуру и одинаковое давление, но различные концентрации масс компонентов.

Если в среде имеется разность температур, то более легкие молекулы, обладающие большей подвижностью стремятся перейти в теплые области, а тяжелые молекулы – в холодные (эффект Соре). Этот вид диффузии называется **термодиффузией**. При постоянном градиенте температуры устанавливается стационарный градиент концентрации вещества. Одновременно с термодиффузией, вызывающей частичное разделение смеси, возникает противоположно направленная градиентная диффузия, стремящаяся выровнять концентрации.

Если в неподвижной среде имеет место градиент давления, то тяжелые молекулы переходят в область высокого давления, а легкие – в область пониженного давления. Этот вид диффузии называется **бародиффузией**.

Конвективной диффузией называют процесс переноса массы из одной фазы в другую, обусловленный перемещением мольных объемов компонентов, составляющих систему.

Перенос массы из одной фазы в другую наблюдается при наличии разных концентраций данного компонента в рассматриваемом и равновесном состояниях. Концентрацию можно задать различными способами:

1) **численная n** – отношение числа молекул данного компонента к объему системы, $1/\text{м}^3$;

2) **массовая c_m** – отношением массы данного компонента к объему системы, $\text{кг}/\text{м}^3$;

3) **объемная c_v** – отношение парциального объема компонента к объему всей смеси или доля объема данного компонента во всем объеме системы;

4) **молярная c** – отношение числа молей данного компонента ко всему объему смеси, $\text{моль}/\text{м}^3$;

5) **относительная численная C_N , массовая C_m , молярная C** – отношение, соответственно, числа молекул, массы или числа молей данного компонента к общему числу молекул, массе или числу молей во всей системы.

§ 1.2. Основные законы диффузии. Первый и второй законы Фика.

При **концентрационной диффузии** результатом движения и столкновения частиц рассматриваемого компонента будет перемещение их в ту сторону, где концентрация этих частиц меньше. Масса данного компонента смеси, проходящая в единицу времени через произвольную поверхность называется **поток массы**. Поток массы, обусловленный молекулярной диффузией, называется **диффузионным потоком массы**. Связь между количеством перемещающегося таким образом вещества и полем его концентрации в однородной по температуре и давлению макроскопически неподвижной двухкомпонентной смеси устанавливается первым **законом Фика**: количество массы данного компонента, проходящей через изоконцентрационную поверхность, пропорционально градиенту концентрации его, площади изоконцентрационной поверхности и длительности процесса

$$\vec{j}_i = -D_i \vec{\nabla} c_{m,i}; \text{ или } \vec{j}_i = -D_i \rho_g \vec{\nabla} C_{m,i}; \quad (1.1)$$

где ρ_g – плотность среды, кг/м³; D_i – коэффициент молекулярной (концентрационной) диффузии данного компонента в рассматриваемой среде, м²/с.

Коэффициент диффузии – физический параметр, имеющий смысл коэффициента пропорциональности при градиенте концентрации определенного компонента смеси в уравнении (1.1). В зависимости от количества компонентов смеси различают коэффициент диффузии бинарной смеси и коэффициент диффузии многокомпонентной смеси. Для однокомпонентной среды применяется термин коэффициент самодиффузии, характеризующий диффузию одних молекул среды по отношению к другим.

Вектор $\vec{\nabla}$ в различных системах координат представляется через единичные орты следующим образом:

- декартовая: $\vec{\nabla} = \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z};$
- цилиндрическая: $\vec{\nabla} = \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\varphi \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \vec{e}_z \frac{\partial}{\partial z};$
- сферическая: $\vec{\nabla} = \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\varphi \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta}.$

Количественно **термодиффузию** обычно оценивают зависимостью

$$\vec{j}_i = -\rho_g \frac{D_{T,i}}{T} \vec{\nabla} T, \quad D_{T,i} = k_{T,i} D_i \quad (1.2)$$

где $D_{T,i}$ – коэффициент термодиффузии i -го компонента, $k_{T,i}$ – термодиффузионное отношение для i -го компонента. Явление термодиффузии учитывают только при больших градиентах температур, так как $k_{T,i}$ для смесей газов, как правило, меньше 0.1.

Перемещение компонентов, обусловленное неодинаковостью температуры в различных точках системы, вызывает неодинаковость концентрации компонентов в этих точках. Последнее, следовательно, создает появление в рассматриваемой системе градиентов концентрации компонентов. Поток массы, обу-

словленный концентрационной диффузией, противоположен потоку массы, обусловленному термодиффузией.

Выражение для плотности потока массы, обусловленного **бародиффузией**, можно записать в виде

$$\vec{j}_i = -\rho_g \frac{D_{p,i}}{p} \vec{\nabla} p, \quad D_{p,i} = k_{p,i} D_i, \quad (1.3)$$

где p – общее давление смеси, $D_{p,i}$ – коэффициент бародиффузии i -го компонента, $k_{p,i}$ – бародиффузионное отношение для i -го компонента.

Для системы, состоящей из двух компонентов, для определения $k_{p,i}$ рекомендуется зависимость

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

где ρ_1, ρ_2, ρ – плотности компонентов и смеси; M_1, M_2, M – молекулярные массы соответственно компонентов и смеси.

Перемещение компонентов, обусловленное градиентом давления, вызывает появление градиента концентрации. Последнее обуславливает концентрационную диффузию. При равенстве молекулярных масс компонентов, составляющих систему, бародиффузия отсутствует.

Перенос массы при **конвективной диффузии** обычно описывают в виде

$$\vec{j}_i = \vec{\omega} \rho_g C_{mi}, \quad (1.4)$$

где ω – линейная скорость перемещения объемов компонентов.

Конвективная диффузия всегда сопровождается молекулярной диффузией.

Общее выражение для плотности массового потока i -го компонента в газовой смеси, используя (1) – (4), определяется как

$$\vec{j}_i = -D_i \rho_g \left(\vec{\nabla} C_{m,i} + \frac{k_{T,i}}{T} \vec{\nabla} T + \frac{k_{p,i}}{p} \vec{\nabla} p \right) + \vec{\omega} \rho_g C_{mi}, \quad (1.5)$$

представляющий собой **обобщенный первый закон Фика**.

Второй закон Фика. Второй закон Фика устанавливает зависимость между концентрацией, координатами и временем для процесса распространения массы путем молекулярной диффузии. В наиболее общем случае при гомогенных химических реакциях он имеет вид:

$$\frac{\partial c_{mi}}{\partial t} = -\text{div} \vec{j}_i \pm W_i \quad \text{или} \quad \rho_g \frac{\partial C_{mi}}{\partial t} = -\text{div} \vec{j}_i \pm W_i, \quad (1.6)$$

где W_i – скорость гомогенной реакции по i -му компоненту. Знак «+» соответствует химической реакции с выделением i -го компонента, «-» – поглощением.

Подстановка (1.5) в (1.6) приводит к наиболее распространенной записи второго закона Фика, если $D \rho_g \neq f(x_i)$:

$$\rho_g \frac{\partial C_{mi}}{\partial t} = D_i \rho_g \left(\nabla^2 C_{mi} + \frac{k_{T,i}}{T} \nabla^2 T + \frac{k_{p,i}}{p} \nabla^2 p \right) - \rho_g \vec{\omega} \vec{\nabla} C_{mi} \pm W_i. \quad (1.7)$$

Многие авторы конвективную составляющую во втором законе Фика объединяют с частичной временной производной концентрации в полную временную производную:

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

В результате уравнение диффузии (второй закон Фика) примет вид:

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

Оператор $\Delta = \nabla^2$ в различных системах координат представляется следующим образом:

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

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

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

Первый и второй законы Фика, строго говоря, справедливы только для бинарных систем. В тоже время, предполагается, что скорость переноса массы бесконечно большой, что обычно выполняется при обычных условиях, встречающихся на практике. Однако, в разреженных средах при высокоинтенсивных процессах массообмена процесс передачи массы некоторого компонента происходит с некоторой, хотя и очень большой, но конечной скоростью. В этом случае при наличии только лишь концентрационной диффузии выполняется закон Фика в следующем виде:

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

Для стационарной плотности потока массы второе слагаемое отсутствует и получается обычный закон Фика.

§ 1.3. Коэффициент диффузии различных тел.

Коэффициент молекулярной диффузии. Коэффициент молекулярной диффузии D_i , (m^2/c) численно равен массе рассматриваемого компонента, проходящего через единичную площадь изоконцентрационной поверхности в единицу времени при единичном градиенте концентрации этого компонента. Значение коэффициента молекулярной диффузии зависит от физических свойств как рассматриваемого компонента, так и других компонентов, входящих в изучаемую систему, от режимных параметров: температуры, давления (для газов), а также от концентрации компонентов. Для бинарных систем (состоящих из двух компонентов) в большинстве случаев принимают одинаковыми коэффициенты диффузии обоих компонентов, составляющих систему. В этом случае

Таблица 1.1. Коэффициенты Сазерленда для различных газов

Вещество	С, К	Вещество	С, К
Воздух	115	Окись углерода	102
Азот	107	Водород	83
Кислород	138	Метан	198
Углекислый газ	255	Водяной пар	670

коэффициент молекулярной диффузии рассматривается как коэффициент взаимной диффузии и при его написании индекс опускается.

Диффузия в газах. В газах диффузия определяется произведением средней длины свободного пробега $\bar{\ell}$ молекул, которая значительно больше среднего расстояния между ними, и средней арифметической скорости теплового движения молекул \bar{v} . Коэффициент диффузии для газа

$$D \cong \frac{1}{3} \bar{\ell} \cdot \bar{v}.$$

Коэффициент диффузии обратно пропорционален давлению газа (т. к. $\bar{\ell} \sim P^{-1}$) и пропорционален $T^{3/2}$ (т. к. $\bar{v} \sim \sqrt{T}$, $\bar{\ell} \sim T$).

Для вычисления коэффициента молекулярной диффузии паров или газов в воздухе рекомендуется формула

$$D = D_0 \frac{p_0}{p} \left(\frac{T}{T_0} \right)^n, \quad 1.5 \leq n \leq 2,$$

где D_0 , p_0 , T_0 – давление и температура при нормальных условиях, p , T – то же при данных условиях.

Достаточно простой является формула Сазерленда для расчета коэффициента диффузии:

$$D_{12} = D_{120} \frac{p_0}{p} \left[\frac{(C_1 + T_0)(C_2 + T_0)}{(C_1 + T)(C_2 + T)} \right]^{1/2} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2},$$

где D_{120} – коэффициент диффузии при давлении P_0 и температуре T_0 ; C_1 и C_2 – коэффициенты Сазерленда для составляющих смеси, К.

Более детальные расчёты коэффициента диффузии в газах даёт решение кинетического уравнения Больцмана для неоднородного состояния газовой смеси при заданных градиентах концентраций для специальных моделей межмолекулярных сил методом Чепмена-Энскога.

Для низких давлений (включая атмосферное) согласно выводам кинетической теории Энскога и Чепмена коэффициент диффузии в бинарной среде

$$D_{12} = 2.66 \cdot 10^{-2} \frac{\sqrt{T^3/M_{12}}}{P \sigma_{12}^2 \Omega_{11}(T_*)}, \quad (1.8)$$

где приведенная масса молекул 1 и 2 $M_{12} = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$; $T_* = k_\epsilon T / \epsilon_{12}$ – безразмерная приведенная температура; ϵ_{12} , σ_{12} – параметры функции, выражающей потенциальную энергию взаимодействия молекул первого и второго ком-

понента; k_6 – постоянная Больцмана; $\Omega_{11}(T_*)$ – приведенный интеграл взаимодействия (столкновений) молекул первого и второго компонента. Давление P подставляется в формулу (3) в Паскалях, ε_{12} в джоулях, σ_{12} в ангстремах, величина D_{12} получается в $\text{м}^2/\text{с}$.

Значения интеграла $\Omega_{11}(T_*)$, вычисленного с использованием потенциала Леннарда–Джонса, приводятся для некоторых значений T_* в табл. 1.

Для простейшей модели, в которой молекулы рассматриваются как твердые сферы, $\Omega_{11} \equiv 1$. Для жестких сфер $\sigma_{12}^2 \Omega_{11}(T_*) = d_{12}^2$, где $d_{12} = (d_1 + d_2)/2$ (d – диаметр молекулы).

С достаточной для практики точностью в расчетах можно использовать модель Леннарда–Джонса, по которой потенциальная энергия взаимодействия в зависимости от расстояния между молекулами r выражается формулой

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

Величина σ_{12} выражается через величины σ_1 и σ_2 (близкие к диаметрам молекул первого и второго компонента) как среднее арифметическое:

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2},$$

а величина ε_{12} через величины ε_1 и ε_2 для компонентов – как среднее геометрическое

Таблица 1.2. Значения приведенного интеграла $\Omega_{11}(T_*)$ при использовании потенциала 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		

Таблица 1.3. Значения величин σ и ε для некоторых газов

Газ	$\sigma, \text{А}$	$\varepsilon/k, \text{К}$	Газ	$\sigma, \text{А}$	$\varepsilon/k, \text{К}$
H_2	2.92	38.0	CH_4	3.80	144.0
Воздух	3.69	84.0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	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	Изооктан C_8H_{18}	7.79	428.0
CO_2	3.90	213.0			

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

где ε и σ - параметры потенциала, характеризующие соответственно максимальное значение энергии притяжения и расстояние r между молекулами, при котором энергия взаимодействия равна нулю. Величины σ_{12} и ε_{12} характеризуют взаимодействие неодинаковых молекул в бинарных смесях, а σ_1 , σ_2 , ε_1 , и ε_2 – постоянные, характеризующие потенциал взаимодействия между одинаковыми молекулами.

В бинарной смеси газов, молекулы которых взаимодействуют как твёрдые сферы с диаметрами σ_1 и σ_2 , коэффициент диффузии равен

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

где $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$ – средний диаметр частиц; m_* – приведённая масса: $m_* = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, где m_1 и m_2 – массы частиц.

При диффузии лёгкого газа в тяжёлом ($m_1 < m_2$) коэффициент диффузии

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

где v – скорость лёгких атомов, $\sigma_* = \int (1 - \cos \Theta) d\sigma$ – транспортное сечение столкновения, Θ – угол между траекториями частиц, $d\sigma$ – дифференциальное эффективное сечение. Усреднение $\langle \dots \rangle$ ведётся по распределению Максвелла лёгких частиц.

Для диффузии тяжёлого газа в лёгком коэффициент диффузии

$$D = \frac{3T^2}{m_1^2 p \langle \sigma_* v^3 \rangle}.$$

Коэффициент молекулярной диффузии газа в газе можно выразить через молярные объёмы газов

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

где P , T – полное давление (Па) и абсолютная температура (К) смеси; M_A , M_B – молярные массы газов А и В; v_A , v_B – молярные объёмы газов А и В.

Коэффициент самодиффузии газа при низких давлениях и невысоких температурах можно также определить по данным о вязкости газа η_g :

$$D_A = 1.32 \frac{RT}{MP} \eta_g,$$

где вязкость выражена в Пуазах.

Расчет диффузии в многокомпонентных газовых смесях сложен. В задачах горения допустимо (ввиду общей сложности таких задач и необходимости упрощений) использовать квазибинарную модель диффузии, противопоставляя рассматриваемому компоненту (отметим его индексом 1) смесь остальных ком-

Таблица 1.4. Коэффициенты диффузии некоторых газов в воздухе и воде

Газ	$D_0 \cdot 10^6, \text{ м}^2/\text{с}$	
	В воздухе (при $T_0 = 273 \text{ К}$ и $P = 10^5 \text{ Па}$)	В воде (при $T = 293 \text{ К}$)
Азот	13.2	0.0019
Аммиак	17.0	0.0018
Водород	61.1	0.0053
Водяной пар	21.9	–
Двуокись углерода	13.8	0.0018
Кислород	17.8	0.0021
Сероводород	8.9	0.0016
Хлор	–	0.0016
Диоксид серы	10.3	–
Серный ангидрид	9.4	–
Метилловый спирт	13.3	–
Этиловый спирт	10.2	–
Хлористый водород	13.0	0.0023

понентов как единый газ. Соответствующий компонент диффузии может быть оценочно найден с помощью формулы

$$D_{1n} = \frac{1 - x_1}{x_2/D_{12} + x_3/D_{13} + x_4/D_{14} + \dots}$$

где $x_1 = p_1/P$, $x_2 = p_2/P$, $x_3 = p_3/P$ и т.д. – молярные доли компонентов в смеси; D_{12} , D_{13} , D_{14} и т.д. – коэффициенты взаимной (бинарной) диффузии компонента 1 в смеси с компонентом 2, компонентом 3 и т.д.

Диффузия в жидкостях. Кинетическая теория диффузии в жидкостях значительно сложнее, чем в газах, т. к. в жидкостях среднее расстояние между молекулами того же порядка, что и радиус сил взаимодействия между ними, и силы взаимодействия не столь малы, как в газах. Понятие свободного пробега для жидкостей не имеет смысла, и для них не удаётся построить достаточно обоснованного кинетического уравнения. Теория диффузии в жидкостях (как и др. процессов переноса) развивалась на двух различных уровнях. Один из них основан на аналогии между структурой жидкости и твёрдого тела, другой, более фундаментальный, исходит из общих принципов статистической физики и представления о локальном равновесии.

В теориях первого типа предполагается существование в жидкости ближнего порядка и процесс диффузии определяется скачками молекул из «оседлых» состояний в соседние вакантные состояния, что связано с преодолением потенциального барьера. Каждый скачок происходит при сообщении молекуле энергии, достаточной для разрыва её связей с соседними молекулами и переходом в окружение других молекул. Время «оседлой жизни» во временном положении равновесия между активационными скачками $\bar{\tau} \sim \bar{\tau}_0 \exp\left(\frac{W}{kT}\right)$, где W —

энергия активации, τ_0 – средний период колебаний молекулы в «оседлом» состоянии ($\tau_0 \sim 10^{-12}$ с). Коэффициент диффузии в жидкостях по порядку величины равен:

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

где d – среднее расстояние между молекулами. С ростом температуры сильно уменьшается τ и несколько увеличивается d , поэтому D сильно возрастает. Экспоненциальная зависимость D жидкости от температуры подтверждается экспериментально.

В более строгом варианте элементарной теории диффузии принимается, что структура жидкости отлична от структуры твёрдых тел и размер вакансий изменяется (теория свободного объёма), так что перескок возможен лишь начиная с некоторого критического размера вакансии.

Более фундаментальные теории диффузии в жидкостях основаны на том, что плотность числа молекул каждого из компонентов $n_i(x)$ есть гидродинамическая переменная, медленно меняющаяся в пространстве и во времени. Поэтому статистическое равновесие устанавливается в два этапа: сначала в макроскопических малых объёмах устанавливается локально равновесное распределение, соответствующее заданному неравновесному распределению концентраций смеси, а затем оно медленно стремится к состоянию равновесия пропорционально градиентам концентраций. В этом подходе справедлива формула Грина-Кубо для коэффициента диффузии

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

где v – динамическая переменная скорости молекул. Расчёт коэффициента диффузии с помощью формулы Грина-Кубо очень сложен, однако он возможен с помощью ЭВМ. При выводе формулы Грина – Кубо для диффузии не делается каких-либо предположений о характере теплового движения, поэтому она справедлива для жидкостей, газов и твёрдых тел.

Формулу для определения коэффициента молекулярной диффузии жидкостей можно представить в таком виде:

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

где k – константа Больцмана, T – абсолютная температура, r – радиус молекул растворенного вещества; η – динамический коэффициент вязкости растворителя.

Для слаборазбавленных растворов рекомендуется зависимость для определения значения коэффициента молекулярной диффузии D_2 при любой температуре T_2 , если известно его значение при температуре $T_1(D_1)$:

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

где η_1, η_2 – динамические коэффициенты вязкости раствора при температуре T_1 и T_2 .

Для определения коэффициента молекулярной диффузии газа, растворенного в жидкости, при температуре, отличной от $T = 273\text{K}$:

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

Здесь η_g – динамический коэффициент вязкости жидкости (при $T=273\text{K}$), Па·с; ρ_g – плотность жидкости, кг/м³

Коэффициент диффузии газа (жидкости) А в жидкость В (растворителе)

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

где η_B – динамический коэффициент вязкости растворителя, Па с; v_A , v_B – мольные объемы газа (жидкости) А и растворителя В.

Диффузия в твёрдых телах. Процесс диффузии в твёрдых телах может осуществляться с помощью нескольких механизмов: обмен местами атомов кристаллической структуры с её вакансиями, перемещение атомов по междоузлиям, одновременное циклическое перемещение нескольких атомов, обмен местами двух соседних атомов. При образовании твёрдых растворов замещения преобладает обмен местами атомов и вакансий.

Коэффициент диффузии в твёрдых телах очень зависит от дефектов структуры, увеличиваясь с ростом их числа. Для диффузии в твёрдых телах характерна экспоненциальная зависимость от температуры с энергией активации, большей, чем у жидкостей.

Микроскопическая теория диффузии атомов, основанная на механизме перекоков по вакансиям, была развита Я. И. Френкелем. Замещение атомом кристаллической структуры вакансии связано с возможностью перехода его через потенциальный барьер. Предполагается, что после перехода атома в вакансию, он благодаря сильному взаимодействию его с соседними атомами успевает отдать часть энергии ΔE прежде, чем вернётся на своё прежнее место. Время пребывания данного атома в соседнем с вакансией узле равно

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

где τ_0 – время порядка периода колебаний атомов кристаллической структуры, соответствующих частоте акустического спектра ($\tau_0 \sim 10^{-13}$ с). Тогда коэффициент самодиффузии будет иметь вид

$$D = \frac{a^2}{\tau_0} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right), \quad (1.9)$$

где $W = U + \Delta E$ – энергия активации, a – постоянная решётки, U – энергия образования вакансии. Для различных решёток W отличаются не очень сильно, величины a и τ_0 в формуле (1.9) могут сильно отличаться.

§1.4. Коэффициент массообмена.

Максвелл для описания диффузии рассмотрел простейший случай стационарного испарения неподвижной сферической капли в бесконечной среде. Он предположил, что концентрация пара у поверхности равна концентрации насыщенного пара, что справедливо для капель, размеры которых значительно больше длины свободного пробега молекул пара. В этом случае массовый поток (масса в единицу времени) через любую сферическую поверхность концентрическую с каплей есть величина постоянная:

$$I = -4\pi r^2 D \frac{\partial c_m}{\partial r}. \quad (1.10)$$

После интегрирования, применив граничные условия

$$\begin{aligned} r = \infty & \quad c_m = c_{m\infty}, \\ r = r_s & \quad c_m = c_{ms}, \end{aligned}$$

получим **формулу Максвелла**:

$$I = 4\pi r_s D (c_{ms} - c_{m\infty}). \quad (1.11)$$

Так, как радиус капли и скорость испарения непрерывно уменьшаются, испарение можно считать квазистационарным при условии $c_{ms} \ll \rho$ (ρ – плотность капли) и пользоваться формулой (1.11).

Таким образом, скорость испарения крупных капель полностью определяется скоростью диффузии пара в окружающую среду.

Уравнение для определения коэффициента массообмена имеет вид:

$$\beta(c_{ms} - c_{m\infty}) = -D_i \left. \frac{\partial c_m}{\partial r} \right|_s \quad \text{или} \quad \beta \rho_g (C_{is} - C_{i\infty}) = -D_i \rho_{gs} \left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_s. \quad (1.12)$$

Сравнение (1.10) и (1.11) показывает, что для неподвижной сферической капли коэффициент массообмена равен $\beta = D_i/r_s$.

Таким образом, уравнение (1.11) представляет собой аналог закона Ньютона-Рихмана для массопереноса

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

или через плотность массового потока

$$j = \beta (c_{ms} - c_{m\infty}) \quad \text{или} \quad j = \beta \rho_{gs} (C_{ms} - C_{m\infty}). \quad (1.13)$$

Вынужденная и естественная конвекции оказывает влияние на коэффициент массообмена через диффузионное число Нуссельта или число Шервуда:

$$\beta = \frac{D_i \text{Nu}_D}{2r_s} = \frac{D_i \text{Sh}}{2r_s}.$$

Число Нуссельта определяет толщину приведенной пленкой, которая уменьшается с ростом относительной скорости движения частицы. На границе приведенной пленки можно считать свойства газовой среды такими же как и на бесконечности. Т.е. изменение концентрации паров или активного компонента происходит только в пределах приведенной пленки вокруг тела. Например, для сферической капли толщина приведенной пленки определяется как

$$r_f = r_s (1 - 2/\text{Nu})^{-1}.$$

С помощью приведенной пленки можно учесть влияние относительной скорости движения частицы на кинетику химических реакций та тепломассообмен. В случае отсутствия вынужденной и естественной конвекции радиус приведенной пленки равен бесконечности ($Nu_D = 2$). С ростом интенсивности конвекции радиус приведенной пленки приближается к радиусу частицы ($Nu_D \rightarrow \infty$).

Критерий Нуссельта Nu является функцией от чисел Прандтля Pr , Рейнольдса Re , Грасфгофа:

$$Nu_D = 2 + 0.6 Re_{\text{eff}}^{1/2} Pr^{1/3},$$

$$Re_{\text{eff}} = Re + \sqrt{0.5 Gr}, \quad Re = \frac{\omega d}{\nu_g}, \quad Gr = \frac{g d^3 |T - T_g|}{273 \nu_g^2}, \quad \nu_g = \frac{\lambda_g}{c_g \rho_g},$$

ω – относительная скорость движения, м/с; ν_g – кинематическая вязкость окружающей среды, $\text{м}^2/\text{с}$, c_g – удельная теплоемкость воздуха, Дж/(кг·К), ρ_g , λ_g , D_g – плотность газа около частицы, коэффициенты теплопроводности газа и диффузии окислителя в газе.

При быстропротекающих процессах плотность массового потока выбранного компонента, как следует из решения нестационарной задачи диффузии вблизи сферической частицы, содержит следующую поправку

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

Только при протекании некоторого характерного времени процесс переноса массы можно считать квазистационарным.

II. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И МАССОПЕРЕНОС ПРИ ГОМОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ.

§ 2.1 Скорость гомогенной химической реакции. Молекулярность и порядок реакции.

Химической кинетикой называется учение о скорости протекания химических реакций и о зависимости этой скорости от различных факторов (природы и концентрации реагирующих веществ, температуры, давления, влияния катализаторов и др.).

Для практического использования любой реакции необходимо знать скорость, с которой она будет совершаться, так как от этого будет зависеть интенсивность производственного процесса, в котором используется эта реакция. Изучение влияния различных факторов на скорость реакции позволяет наметить пути интенсификации производственных процессов, использующих химические реакции, в том числе и процессов сжигания и газификации топлива.

Под **скоростью химической реакции** понимается скорость изменения количества вещества или массы какого-либо компонента в единице объема за единицу времени

$$W_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}, \quad (2.1)$$

или

$$W_{m,i} = \pm \frac{1}{V} \frac{dm_i}{dt}.$$

Знак производной может быть и положительным и отрицательным в зависимости от того, возрастает или убывает концентрация и масса рассматриваемого реагирующего вещества. Скорость химической реакции при сохранении внешних условий не остается постоянной. По мере расходования исходных веществ их концентрация непрерывно падает, а следовательно, согласно закону действующих масс (см. ниже), должна непрерывно падать и скорость реакции.

Часто при определении скорости реакции пользуются более простым уравнением, которое справедливо в системе постоянного объема $V = \text{const}$. Тогда, учитывая, что молярная концентрация определяется как $c_i = n_i/V$, получим, что скорость химической реакции при постоянном объеме представляется как изменение молярной концентрации в единице времени.

$$W_i = \pm \frac{dc_i}{dt}.$$

При рассмотрении гомогенных химических реакций часто определяют скорость через изменение количества вещества (2.1).

При протекании химической реакции справедливый закон Ломоносова-Лавуазье – закон сохранения массы, т.е. $m = \sum_i m_i = \text{const}$. Тогда, учитывая, что плотность газовой смеси $\rho_g = m/V$, а относительная массовая концентрация $Z_i = m_i/m$, получим, что скорость химической реакции при изменении массы компонента определяется как

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

В связи с тем, что компоненты химической реакции связаны между собою определенными стехиометрическими уравнениями, нет необходимости изучать изменение концентрации всех реагентов, достаточно изучить скорость изменения концентрации одного из реагентов.

Если реакция описывается стехиометрическим уравнением



где ν_i, η_j – стехиометрические коэффициенты при исходных компонентах и продуктах реакции; A_i, B_j – исходные вещества и продукты реакции, то между изменением числа молей веществ и, следовательно, изменением концентрации устанавливается соотношение

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

Скорость реакции зависит от природы веществ, их концентрации, температуры и от наличия некоторых веществ, которые не входят в состав получаемых продуктов, но оказывают влияние на протекание реакции (катализаторы). Зависимость скорости реакции от концентрации исходных продуктов выражается законом действия масс. Если реакция (2.2) является реакцией простого типа, то скорость запишется в виде закона действующих масс:

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

Здесь c_{A_i} – молярная концентрация компонента A_i .

Величина k не зависит от концентрации реагирующих веществ, но зависит от вида и количества катализатора, температуры, от природы реакции и называется константой скорости химической реакции. Величина k определяется по закону Аррениуса

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

где k_0 – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная; E – энергия активации; T – абсолютная температура.

Химическое реагирование происходит в результате столкновения молекул друг с другом. При столкновении молекулы сближаются так, что электроны и атомы одной молекулы попадают в сферу действия электрических полей другой молекулы, при этом создаются условия для перехода электронов из одних атомов в другие и перегруппировки атомов, в результате чего возникают новые молекулы. Частота столкновений, которая определяет скорость химической реакции, зависит от скорости движения молекул и от числа их в единице объема.

Химические реакции классифицируют по признаку молекулярности и по признаку порядка реакции.

Молекулярность реакции определяется числом молекул, одновременным взаимодействием между которыми осуществляется акт химического превращения. По этому признаку различают реакции: а) одномолекулярные (или мономолекулярные); б) двухмолекулярные (или бимолекулярные); в) трехмолекулярные реакции (или тримолекулярные).

Согласно кинетической теории газов двойное соударение молекул происходит довольно часто. Одновременное столкновение трех молекул является маловероятным и тримолекулярные реакции встречаются редко. Элементарные реакции, в которых участвует более трех молекул, практически неизвестны. Если в уравнении химической реакции участвует более трех молекул, это означает, что данная реакция совершается через две или большее число последовательно протекающих би- или тримолекулярных реакций. Такие реакции, состоящие из нескольких элементарных реакций, называются сложными.

Примером мономолекулярной реакции могут служить реакции разложения, например разложение водорода при его нагревании, $H_2 \rightarrow H + H$.

Для этой реакции достаточно, чтобы молекулы только одного рода пришли в реакционноспособное состояние (в данном случае молекулы водорода).

Примером бимолекулярной реакции может служить, например, гомогенная реакция образования молекулярного водорода из атомарного $H + H \rightarrow H_2$.

Порядок реакции определяется по виду уравнения, выражающего зависимость скорости химической реакции от концентраций реагирующих веществ. Порядок реакции равен сумме показателей степеней концентраций в кинетическом уравнении, выражающем зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

В общем случае, если скорость какой-либо реакции выражается согласно **закону действующих масс**

$$W_A = \frac{dC_A}{dt} = kC_A^\alpha C_B^\beta,$$

то порядок реакции будет равен $(\alpha + \beta)$.

Примером реакции первого порядка может служить реакция разложения окиси углерода в присутствии железного катализатора $2CO \rightarrow CO_2 + C$, так как скорость этой реакции описывается уравнением

$$W = \frac{d(\rho_g C_{CO})}{dt} = k\rho_g C_{CO},$$

где сумма показателей степеней концентраций равна единице.

Примером реакции второго порядка может служить реакция горения CO при концентрациях кислорода менее 6%, Уравнение скорости этой реакции ($2CO + O_2 \rightarrow CO_2$)

$$W = \frac{dC_{CO_2}}{dt} = kC_{CO}C_{O_2}.$$

Порядок реакций не всегда совпадает с молекулярностью. Помимо реакции первого, второго и третьего порядков существуют реакции нулевого и дробного порядков.

Различие между молекулярностью и порядком возникает, например, когда в бимолекулярной по своему механизму реакции одно из реагирующих веществ находится в большом избытке и его расходование практически не сказывается на изменении его концентрации. Скорость такой реакции зависит лишь от концентрации второго вещества и такая реакция протекает как реакция первого порядка. Имеется ряд других причин несовпадения молекулярности и порядка реакций.

Для выяснения влияния давления на скорость различных реакций воспользуемся связью между молярной концентрацией c_i и мольной долей компонента

$$\gamma_i \text{ (отношение числа молей компонента к числу молей системы): } c_i = \frac{\gamma_i P}{RT}.$$

Для мономолекулярной реакции первого порядка $A \rightarrow B + C$ имеем

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

т. е. скорость реакции первого порядка прямо пропорциональна давлению.

Для бимолекулярной реакции второго порядка $A + B \rightarrow C + D$

$$\frac{dc_A}{dt} = -kc_A c_B = -k\gamma_A \gamma_B \frac{P^2}{(RT)^2}, \text{ (моль/м}^3 \cdot \text{с)},$$

т. е. скорость реакции второго порядка пропорциональна квадрату давления.

Следовательно, для реакций n -го порядка будем иметь

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

При экспериментальных исследованиях и в технических расчетах удобнее пользоваться скоростью реакции, выраженной через молярные доли или объемные проценты. Дифференцируя по времени соотношение $c_i = \frac{\gamma_i P}{RT}$, получим

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{d\gamma_i}{dt} \frac{P}{RT}.$$

Подставив данное соотношение, получим, что при выражении скорости реакции через мольные проценты, скорость реакции первого порядка оказывается не зависящей от давления, а скорость реакций более высокого порядка пропорциональна давлению в степени на единицу меньше порядка реакции. Действительно, для реакции первого порядка

$$\frac{d\gamma_A}{dt} = -k\gamma_A, \text{ с}^{-1};$$

для реакции второго порядка

$$\frac{d\gamma_A}{dt} = -k\gamma_A \gamma_B \frac{P}{RT}, \text{ с}^{-1}.$$

В общем виде для реакции n -го порядка

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

По характеру влияния давления на скорость химического превращения можно судить о порядке реакции. Очевидно, что с повышением давления в обратимых реакциях в большей степени ускоряются реакции более высокого порядка, которые протекают с уменьшением объема, что приводит к соответствующему смещению равновесия.

Если исходная газовая смесь содержит, например, только два компонента, то сумма относительных концентраций равна единице: $C_A + C_B = 1$.

Отсюда скорость бимолекулярной реакции

$$A + B = \text{Пр}$$

равна

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

Основное изменение скорости реакции при изменении начального состава смеси определяется множителем $C_A (1 - C_A)$, который возрастает от нуля, проходит через максимум и снова стремится к нулю. Максимум скорости достигается при одинаковых концентрациях, т.е. $C_A = C_B = 0.5$.

Наличие в смеси третьего, но инертного компонента не изменяет полученных результатов. Инертный газ можно рассматривать как примесь к окислителю (например, воздух). Если долю окислителя в смеси с инертным компонентом обозначить как ε , а долю инертного компонента – γ , то справедливо условие: $C_A + C_B (\varepsilon + \gamma) = 1$. В этом случае скорость химической реакции представится в виде:

$$W = k_0 \left(\frac{p}{RT} \right)^2 C_A \cdot \varepsilon C_B \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \text{ или } W = k \left(\frac{p}{RT} \right)^2 C_A \cdot \varepsilon (1 - C_A),$$

т.е. в ε раз меньше, чем без инертного компонента. Максимум скорости также приходится на относительную концентрацию $C_A = 0.5$.

Однако инертная примесь изменяет состав смеси, необходимой для полного завершения химической реакции, т.е. стехиометрической смеси. Т.к. стехиометрическое соотношение $C_A = \varepsilon C_B$, то концентрация компонента А соответствующая стехиометрической смеси равна:

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

Чем меньше ε , тем сильнее смещается стехиометрическая концентрация $C_{A, \text{стех}}$ влево от концентрации, соответствующей максимальной скорости реакции $C_A = 0.5$.

§ 2.2. Кинетика реакций первого порядка.

Кинетическое уравнение реакций первого порядка $A \rightarrow B$ представим в виде

$$-\frac{dc_A}{dt} = +\frac{dc_B}{dt} = kc_A, \quad c_A(t=0) = a, \quad c_B(t=0) = 0. \quad (2.3)$$

Из (2.3) следует связь между текущими концентрациями в процессе реакции.

Интегрирование обеих частей $-\int_a^{c_A} dc_A = \int_0^{c_B} dc_B$, приводит к $a - c_A = c_B$.

Решение кинетического уравнения (3.3) представим в виде

$$\ln c_A = \ln a - kt \quad (2.4)$$

и
$$c_A = a \cdot \exp(-kt). \quad (2.5)$$

Для практических целей иногда удобна другая форма уравнения. Обозначим убыль концентрации исходного вещества к моменту времени t через $x = a - c_A$, тогда подставляя в уравнение (2.4) $c_A = a - x$, получим

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \quad \text{или} \quad \ln \frac{a-x}{a} = -kt. \quad (2.6)$$

Из уравнений (2.5) и (2.6) следует, что $c_A = a - x = 0$ наступит при $t = \infty$, т. е. химическая реакция полностью протекает лишь через бесконечно большой промежуток времени.

Скорость реакций первого порядка, наряду с константой скорости, характеризуется также периодом полураспада. Под периодом полураспада понимается время, необходимое для того, чтобы прореагировала половина исходного вещества.

Принимая $c = a/2$, получаем из уравнения (2.4)

$$kt_n = \ln 2 = 0.6932. \quad (2.7)$$

Из уравнения (2.7) следует, что период полураспада зависит только от константы скорости реакции и не зависит от давления.

§2.3. Кинетика реакций второго порядка

Рассмотрим реакции второго порядка с точки зрения основного закона кинетики. Разберем сначала более простой случай, когда или единственное вещество реагирует по второму порядку (например, $2HI \rightarrow H_2 + I_2$), или два вещества, что вступает в реакцию в эквивалентных количествах реакция (например, $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$), присутствующие в одинаковых концентрациях. В этих случаях скорость определяется одной единственной концентрацией. Помечая ее как $c = a - x$, где a – начальная концентрация, получаем дифференциальное уравнение скорости реакции

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

Здесь k – константа скорости второго порядка. Разделяя переменные и интегрируя, получаем

$$\frac{x}{a(a-x)} = kt \quad \text{или} \quad x = \frac{a^2 kt}{1 + akt}. \quad (2.8)$$

Сделаем некоторые выводы. Из соотношений (2.8) следует, что размерность константы второго порядка сложнее, чем первого, а именно:

$$[k] = [ct]^{-1} = [m^3 / (\text{моль} \cdot c)],$$

то есть кроме времени у нее входит обратная концентрация.

Таким образом, численное значение константы зависит также и от выбора единиц концентрации.

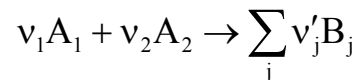
Применение понятие периода полураспада, полностью ясное для реакции первого порядка, несколько осложняется при высших порядков. Наиболее простые случаи, когда одно вещество реагирует по второму порядку или два вещества присутствуют в одинаковых концентрациях. Для более сложных условий можно применить понятие периода полураспада (полупревращения) по отношению к какому либо одному вещества.

Обратимся к наиболее простому случая. Подставляя в формулу (2.8) значение $x = a/2$, получим

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

Таким образом, для реакций второго порядка период полураспада зависит не только от величины константы; он также обратно пропорциональный начальной концентрации. На зависимости $\tau_{1/2}$ от a основан один из методов определения порядка реакций.

Рассмотрим применение основного закона кинетики к реакции второго порядка, записанной в наиболее общем виде:



Дифференциальное уравнение скорости имеет в этом случае вид

$$-\frac{dc_{A_1}}{dt} = kc_{A_1} c_{A_2}. \quad (2.9)$$

В последующем для интегрирования необходимо установить связь между концентрациями c_{A_1} и c_{A_2} . Обозначим начальные концентрации веществ A_1 и A_2 через a_1 и a_2 , а уменьшение концентрации вещества A_1 к моменту времени t — через x . Тогда $c_{A_1} = a_1 - x$ и $dc_{A_1} = -dx$, а $c_{A_2} = a_2 - \frac{v_2}{v_1} x$. Таким образом, уравнение для скорости реакции переходит в следующее:

$$-\frac{dc_{A_1}}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a_1 - x) \left(a_2 - \frac{v_2}{v_1} x \right), \quad x(t=0) = 0.$$

Разделяя переменные, получаем

$$\frac{dx}{(a_1 - x) \left(a_2 - \frac{v_2}{v_1} x \right)} = k dt.$$

После интегрирования получим

$$\frac{v_1}{v_2 a_1 - v_1 a_2} \ln \frac{a_1 - x}{a_2 - \frac{v_2}{v_1} x} = kt + \text{const}.$$

Константу интегрирования находим из начального условия $x(t=0) = 0$:

$$\text{const} = \frac{v_1}{v_2 a_1 - v_1 a_2} \ln \frac{a_1}{a_2}.$$

Окончательно получим интегральную формулу для общего случая реакции второго порядка

$$\frac{v_1}{v_2 a_1 - v_1 a_2} \ln \frac{a_2 (a_1 - x)}{a_1 \left(a_2 - \frac{v_2}{v_1} x \right)} = kt. \quad (2.10)$$

Более простой и чаще встречается вариант этой формулы выходит при равенстве стехиометрических коэффициентов $v_1 = v_2$:

$$\frac{1}{a_1 - a_2} \ln \frac{a_2 (a_1 - x)}{a_1 (a_2 - x)} = kt. \quad (2.11)$$

Понятие периода полураспада (лучше – полупревращения) можно применять в таких случаях лишь относительно какой-то одной из реагирующих веществ. Так, подставляя в (ч) $x = a/2$ получим

$$\tau_{1/2(A_1)} = \frac{v_1}{k(v_2 a_1 - v_1 a_2)} \ln \frac{v_1 a_2}{2v_1 a_2 - v_2 a_1},$$

что представляет собой период полураспада для вещества A_1 , зависящий от обеих начальных концентраций.

Уравнения (2.10) и (2.11) при стехиометрическом отношении начальных концентраций неприменимы вследствие возникающей неопределенности. Раскрытие неопределенности, например в уравнении (2.11) приводит к результатам, которые найдены для наиболее простой зависимости скорости от квадрата одной концентрации.

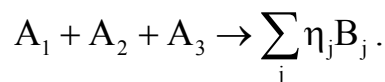
В случае, если начальная концентрация одного из исходных веществ много больше концентрации другого, скажем $a_2 \gg a_1$. Тогда малыми величинами a_1 и x можно пренебречь по сравнению с a_2 . В результате уравнение (2.11) придет к виду

$$\ln \frac{a_1}{a_1 - x} = k a_2 t = k_1 t, \quad (2.12)$$

где большая (и практически постоянная) концентрация a_2 введена в константу k_1 . Таким образом, уравнение (2.12) формально полностью совпадет с рассмотренным раньше уравнением первого порядка. Такие первые порядки реакций встречаются достаточно часто. Особенно характерные реакции, когда вторым реагентом является растворитель.

§ 2.4 Кинетика реакций третьего порядка.

Простейшим случаем реакции третьего порядка является случай, когда три вещества, реагирующие в эквивалентных количествах, присутствуют в одинаковых концентрациях:



Начальные концентрации $c_{A_1}(t=0) = c_{A_2}(t=0) = c_{A_3}(t=0) = a$, текущие концентрации равны $a - x$. Скорость реакции запишется так:

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

Интегрируя, получаем интегральную формулу

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right) = kt. \quad (2.13)$$

Размерность константы скорости третьего порядка

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

Период полураспада (полупревращения) дает подстановка в (2.13) $x = a/2$:

$$t_{1/2} = \frac{3}{2a^2k}.$$

В более сложном случае реакции третьего порядка: три вещества реагируют в эквивалентных количествах, но присутствуют в разных начальных концентрациях. Обозначив начальные концентрации компонентом A_1, A_2 и A_3 как a_1, a_2 и a_3 , а текущие через $(a_1 - x), (a_2 - x)$ и $(a_3 - x)$, получим дифференциальное уравнение скорости:

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

Интегрирование путем разделения дроби на три элементарные приводит к результату:

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

Реакции второго и третьего порядка. В действительности многомолекулярные реакции идут еще медленнее, эти реакции характеризуются значительно меньшими константами скорости реакции по сравнению с мономолекулярными реакциями.

§ 2.5. Методы определения скорости реакции и порядка реакций

Согласно определению измерение скорости реакции сводится к определению зависимости концентрации вещества от времени. Применяемые в кинетике аналитические методы можно условно разделить на две категории – химические и физические.

Химический анализ дает возможность прямого определения концентрации одного из реагирующих веществ или продуктов. Трудность применения химического анализа связана с необходимостью быстро сопоставлять результаты с изучаемой реакцией. Если это невозможно, прибегают к остановке реакции (ее «замораживанию») путем резкого изменения какого-либо условия – понижению температуры, удалению катализатора, добавке ингибитора и т. д. Химические методы анализа имеют то преимущество, что дают абсолютные значения концентраций.

Физические методы анализа обычно удобнее химических: измеряется какое-либо физическое свойство реакционной смеси, изменяющееся в ходе реакции. Очевидно, должно иметь место существенное различие во вкладах в измеряемое свойство исходных веществ и продуктов реакции. Среди физических можно назвать методы, связанные с измерением давления при газовой реакции, дилатометрию, т. е. измерение изменений объема, различные оптические методы, такие как поляриметрия, рефрактометрия, а также калориметрия. Применяются также электрические методы анализа – кондуктометрия, потенциометрия, полярография и масс-спектрокопия. Теоретически любое достаточно изменяющееся свойство можно использовать для слежения за ходом реакции. Менее распространены такие физические методы, как измерение теплопроводности, температуры затвердевания, вязкости (для реакций полимеризации), а также теплоты реакции.

Преимущество физических методов анализа, как правило, состоит в их быстрой. Они дают также возможность получать большее число экспериментальных точек в данный промежуток времени. Часто измерения можно выполнять в самом реакционном сосуде, так что отпадает отбор пробы и связанные с этой операцией ошибки. Обычно физическое измерение никак не влияет на состояние системы. При этом часто можно применить непрерывную автоматическую запись изменений свойства. Однако физические методы не дают непосредственно абсолютных значений концентрации. Кроме того, могут появиться ошибки, связанные с самой реакцией. Поэтому для полного изучения какой-либо реакции следует применять не один, а несколько методов. Это особенно желательно, когда следует проверить стехиометрию изучаемой реакции. Для определения порядка реакции также существует ряд методов.

Метод подстановки заключается в определении, какое уравнение кинетики реакции (нулевого, первого или третьего порядка) при подстановке в него экспериментальных данных дает при решении постоянное значение константы скорости реакции. Именно это уравнение и определяет порядок исследуемой реакции.

Графический метод заключается в построении графика, выражающего зависимость различных функций концентрации от времени:

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

и определении, для которой из них наблюдается прямолинейная зависимость. Именно эти функции и будут определять порядок реакции.

Метод определения периода полураспада основан на определении промежутка времени, в течение которого концентрации (или количества) исходных веществ уменьшаются ровно в два раза. Если $\tau_{1/2}$ не зависит от концентрации, то реакция первого порядка; если $\tau_{1/2}$ обратно пропорционально начальной концентрации в первой степени, то реакция второго порядка; если $\tau_{1/2}$ обратно пропорционально начальной концентрации во второй степени, то реакция третьего порядка.

Метод изоляции или метод избытка реагентов заключается в экспериментальном определении с помощью серии опытов, каким образом изменение концентрации только одного из исходных веществ влияет на скорость реакции. Это достигается применением всех остальных исходных веществ в данной серии опытов в таком избытке, что расход их в ходе реакции не меняет существенно концентраций этих веществ, поэтому их концентрации можно считать постоянными.

Если же, $c_{A_1} \neq c_{A_2} \neq c_{A_3}$ например, для реакции $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \nu_3 A_3 \rightarrow \sum_j \nu'_j B_j$

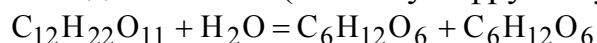
продукты, то поочередно беря в избытке два компонента (A_2 и A_3 , A_1 и A_2 или A_1 и A_3), получают зависимость скорости реакции от концентрации только одного компонента и определяют частные порядки реакции. Сумма таких частных порядков дает полный порядок реакции. Здесь для определения порядка реакции используют зависимость скорости реакции от концентрации

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

Логарифмируя это уравнение, получают: $\ln W = \ln k + n \ln c_{A_i}$ – уравнение прямой в координатах $\ln W(\ln c_{A_i})$, тангенс угла наклона этой прямой равен n , т. е. порядку реакции.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ.

Задача 1. Тростниковый сахар (биоза) в присутствии ионов водорода гидролизуется водой, распадаясь на две монозы (глюкозу и фруктозу) по уравнению:



Раствор тростникового сахара вращает плоскость поляризации света вправо, а смесь глюкозы и фруктозы – влево. Угол вращения в обоих случаях пропорционален концентрации растворенных веществ. В одном из опытов, проводившихся при 298 К в 0.5 % растворе HCl при большом избытке воды, изменение угла вращения α тростникового сахара во времени τ было следующее:

t, мин	0	176	∞
t, с	0	10560	∞
α , град	0	5.46	-8.38

1) Вычислить константу скорости реакции.

2) Найти сколько сахара инвертируется в течение 236 мин (14160 с) в %.

3) Определить, каков будет угол вращения к этому моменту времени.

Решение. 1) Обозначим угол вращения в начальный момент, после окончания инверсии наблюдаемой в данный момент соответственно $\alpha_0, \alpha_\infty, \alpha_t$. Так как от начального и конечного момента угол вращения изменится на величину $\alpha_0 - \alpha_\infty$, то эта величина пропорциональна начальной концентрации сахара (C_A^0), концентрация же сахара в данный момент ($C_A^0 - x$), пропорциональна изменению угла вращения от данного момента α_t до конца инверсии α_∞ , т.е. пропорциональна $\alpha_t - \alpha_\infty$. Имея ввиду, что реакция инверсии сахара в присутствии большого избытка воды идет по первому порядку, находим константу скорости реакции по уравнению $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_A^0}{C_A^0 - x}$.

Заменив C_A^0 и $C_A^0 - x$ - пропорциональными величинами $\alpha_0 - \alpha_\infty$ и $\alpha_t - \alpha_\infty$ получим:

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

Подставив заданные в условии задачи t и $\alpha_0, \alpha_\infty, \alpha_t$, получим:

$$k_1 = \frac{1}{10560} \ln \frac{25.16 - (-8.38)}{5.46 - (-8.38)} = 8.38 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}.$$

2) Подставив в уравнение $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_A^0}{C_A^0 - x}$ вместо k_1 и t соответственно $8.38 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и 14160 с, находим:

$$\ln \frac{C_A^0}{C_A^0 - x} = 1.187, \text{ откуда получим } \frac{C_A^0}{C_A^0 - x} = 3.275 \text{ и } x = 0.6948 C_A$$

Следовательно, за 236 мин (14160 с) прореагирует 69.48% начального количества сахара.

3) Определяем угол вращения, соответствующий $t = 236$ мин (14160 с).

Когда всё начальное количество сахара проинвертирует, изменение угла вращения составит $25.16^\circ - (-8.38^\circ) = 33.54^\circ$. Так как при $t = 236$ мин остается 30.52% сахара, не подвергшегося гидролизу, то изменение угла вращения, вызванное превращением этого оставшегося количества, будет соответственно меньше. Обозначим его через z :

$$\frac{z}{33.54} = \frac{30.52}{100}, \quad z = \frac{33.54 \cdot 30.52}{100} = 10.23^\circ.$$

Так как $z = \alpha_t - (-8.38^\circ)$, то $\alpha_t = z - 8.38^\circ = 10.23^\circ - 8.38^\circ = +1.85^\circ$, т.е. реагирующая смесь спустя 236 минут после начала реакции будет иметь правое вращение, равное 1.85° .

Ответ: $k_1 = 8.38 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$; 69.48%; 1.85° .

Задача 2. В течение реакции (рис. 3.6) $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$ общее давление изменяется следующим образом:

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

Необходимо показать, что реакция является реакцией первого порядка, и найти среднее значение константы скорости при температуре опыта ($V = \text{const}$).

Решение. Если реакция относится к реакциям первого порядка, то константа скорости, вычисленная по уравнению $k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$ для любого момента времени,

должна оставаться постоянной, в чем нам и предстоит убедиться. В уравнение входит концентрация исходного вещества в начальный момент и в данный момент, которое можно заменить отношением парциальных давлений исходного вещества в те же моменты времени, так как давление газа пропорционально его концентрации ($T = \text{const}$).

Каждое давление, приведенное в условии задачи (за исключением первого), – это суммарное давление всех четырех газов (см. реакцию), а для вычисления константы скорости реакции необходимо знать только давление ацетона.

Пусть в момент времени t , $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = x$, тогда $p_{\text{H}_2} = p_{\text{CO}} = x$ и $p_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}} = p_0 - x$, где p_0 – начальное давление ацетона.

Общее давление в любой момент $P = p_0 - x + 3x = p_0 + 2x$, откуда:

$$x = \frac{P - p_0}{2}; p_0 - x = \frac{3p_0 - P}{2}$$

Заменяем отношение концентраций отношением давлений

$$\frac{c_0}{c} = \frac{p_0}{p_0 - x} = \frac{2p_0}{3p_0 - P},$$

получим

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{2p_0}{3p_0 - P}.$$

Поставляем

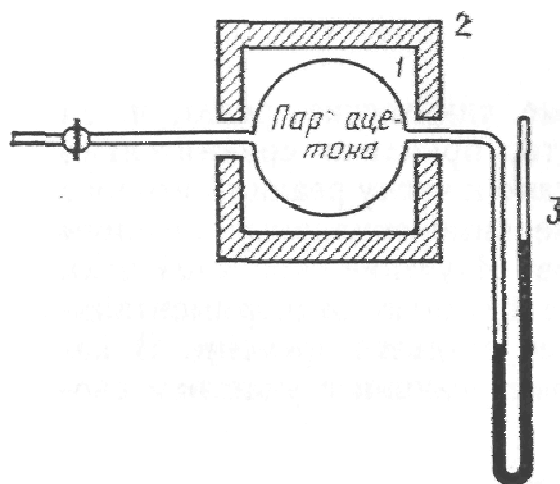


Рис. 3.6. Схема прибора для проведения реакции разложения ацетона: 1 – реакционный сосуд, 2 – печь, 3 – манометр

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

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

$$k = \frac{1}{1194} \ln \frac{2 \cdot 41589.6}{3 \cdot 41589.6 - 74914.6} = 42.9 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1};$$

$$k_{\text{ср}} = 42.7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}.$$

константа скорости постоянна в пределах неизбежных ошибок опыта, следовательно, эта реакция является реакцией первого порядка.

Ответ: данная реакция первого порядка.

Задача 3. Константа скорости реакции омыления этилового эфира уксусной кислотой едким натром при 283 К равна $39.7 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Вычислить сколько времени потребуется на омыление 50% этилацетата, если смешать при 283 К 1 м^3 раствора этилового эфира уксусной кислоты с молярной концентрацией $1/20 \text{ кмоль/м}^3$ с 1 м^3 раствора NaOH концентрацией

1) $1/20 \text{ кмоль/м}^3$; 2) $1/10 \text{ кмоль/м}^3$; 3) $1/25 \text{ кмоль/м}^3$.

Решение. В первом случае концентрации эфира и щелочи равны, поэтому для решения следует использовать уравнение

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c_{A_1}^0 - x} - \frac{1}{c_{A_1}^0} \right) = \frac{1}{t} \frac{x}{c_{A_1}^0 (c_{A_1}^0 - x)}, \text{ откуда:}$$

$$t = \frac{1}{k_2 c_{A_1}^0} \cdot \frac{x}{(c_{A_1}^0 - x)}.$$

Так как объем смеси равен 2 м^3 , то $c_{A_1}^0 = \frac{1}{40} \text{ кмоль/м}^3$, а $x = \frac{1}{80} \text{ кмоль/м}^3$.

Подставив эти величины в только что полученное выражение для t и заменив k_2 его значением, находим

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

Для решения второго и третьего вопросов. Поскольку в этих случаях реагирующие вещества взяты не в эквивалентных количествах, следует воспользоваться соотношением (3.11):

$$t = \frac{1}{k_2} \cdot \frac{1}{c_A^0 - c_B^0} \ln \frac{(c_A^0 - x)c_B^0}{(c_B^0 - x)c_A^0}.$$

Обозначив через c_A^0 начальную концентрацию эфира, а через c_B^0 начальную концентрацию щелочи во втором случае имеем: $c_A^0 = \frac{1}{40} \text{ кмоль/м}^3$, $c_B^0 = \frac{1}{20}$

кмоль/м³, $x = \frac{1}{80}$ кмоль/м³. Подставив эти данные в выражение, полученное для t , находим:

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

Так как в последнем $c_B^o = \frac{1}{50}$ кмоль/м³, а остальные данные те же, что и во втором случае:

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

Ответ: $t_1 = 1008 \text{ с}$, $t_2 = 408.5 \text{ с}$, $t_3 = 1449 \text{ с}$.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ.

Определить порядок реакции:

1. При протекании реакции между эквивалентными количествами окиси углерода и хлора согласно уравнению $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ при температуре 300 К в присутствии катализатора наблюдалось следующее изменение общего давления ($V = \text{const}$):

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

2. При термической диссоциации оксида этилена $(\text{CH}_2)\text{O} = \text{CH}_4 + \text{CO}$ при температуре 687.7°C общее давление реакционной смеси изменялся со временем следующим образом ($V = \text{const}$):

t , мин	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 гидрид мышьяка AsH_3 разлагается с образованием твердого мышьяка и газообразного водорода. Общее давление изменяется следующим образом ($V = \text{const}$):

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

4. При взаимодействии брома с этиловым спиртом, что находится в избытке, согласно уравнению $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + 4\text{HBr}$ концентрация брома изменяется со временем:

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

5. При взаимодействии брома с этиловым спиртом, что находится в избытке, согласно уравнению $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + 4\text{HBr}$ концентрация брома изменяется со временем:

t, час	0	4	10	15
c, 10 ⁻³ кмоль/м ³	8.14	6.10	4.45	3.73

6. Концентрация пятиполуокисла азота N₂O₅ в реакции его разложения N₂O₅ ⇌ N₂O₄ + 0.5O₂ при температуре 298 К изменяется со временем

t, час	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

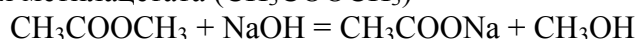
7. Концентрация перекиси водорода H₂O₂, который в присутствии коллоидальной пластины разлагается с выделением кислорода, изменяется со временем:

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

8. Раствор N₂O₅ в CCl₄ разлагается с выделением кислорода, объем которого изменяется со временем:

t, час	20	40	60	80	100	∞
V, 10 ⁻⁶ м ³	11.4	19.9	23.9	27.2	29.5	34.75

9. В реакции омыления метилацетата (CH₃COOCH₃)



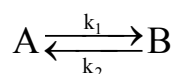
при 298 К концентрация гидроксида натрия (начальная концентрация 10·10⁻⁶ моль/м³) изменяется со временем:

t, мин	3	5	7	10	15	25
c, 10 ⁻⁶ моль/м ³	7.40	6.34	5.50	4.64	3.63	2.54

§ 2.6. Кинетика обратимых реакций

Обратимые реакции относятся к сложным. Под сложными реакциями понимают такие, при которых в системе протекает не одна единственная, а несколько (минимум две) реакций при участии тех же реагирующих веществ. При кинетическом изучении сложных реакций применяют принцип независимости: если в системе протекает несколько реакций, то каждая из них подчиняется основному закону и протекает независимо от других реакций. Полное изменение системы представляет сумму этих независимых изменений.

Пусть обратимая реакция



имеет первый порядок в обоих направлениях. Обозначим через a и b начальные концентрации начального вещества и продукта, а через x – уменьшение концентрации исходного вещества на момент времени t.

Согласно принципу независимости, наблюдаемая суммарная скорость реакции представится суммой независимых скоростей прямой и обратной реакций. А именно:

$$\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \quad \text{или} \quad \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2(b + x) . \quad (2.14)$$

Результативная скорость обратимой реакции непрерывно уменьшается и становится равной нулю лишь через бесконечно большой промежуток времени после начала реакции. Из этого следует, что и наступление истинного равновесия возможно лишь через бесконечно большой промежуток времени ($t \rightarrow \infty$). При этом общая скорость реакции становится равной нулю:

$$\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_{A\infty} - k_2 c_{B\infty} \quad \text{или} \quad \frac{dx}{dt} = k_1(a - x_\infty) - k_2(b + x_\infty) = 0. \quad (2.15)$$

Здесь x_∞ – изменение концентрации, соответствующее равновесия. В сказанном выше содержится, по сути дела, определение понятия химического равновесия как равновесия подвижного, динамического, что определяется равенством скоростей прямой и обратной реакции. Превращая условие равновесия (2.15), получаем

$$\frac{c_{b\infty}}{c_{a\infty}} = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} = \frac{k_1}{k_2} = K_C. \quad (2.16)$$

Очевидно, левая часть этого равенства, являющейся отношением равновесных концентраций, есть константа равновесия, выраженной через концентрацию. Таким образом, константа равновесия равняется отношению констант скоростей прямой и обратной реакций. При изучении кинетики обратимых реакций полезно использовать равновесные соотношения, что мы и сделаем при интегрировании уравнение (2.14). Превратим его:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 a - k_1 x - k_2 b - k_2 x = (k_1 + k_2) \left(\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - x \right). \quad (2.17)$$

Приравнивая $\frac{dx}{dt}$ к нулю, т. е. используя равновесное состояние (2.15), легко видеть, что

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

Таким образом, дифференциальное уравнение скорости (2.17) приобретает вид

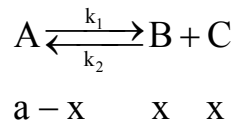
$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(x_\infty - x).$$

Разделяя переменные и интегрируя в пределах от 0 к t и от 0 к x , получим формулу

$$\ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} = (k_1 + k_2)t. \quad (2.18)$$

очень похожую на формулу для первого порядка, с теми, однако отличиями, что вместо начальной концентрации a здесь стоит x_∞ , а в правой части – сумма констант первого порядка прямой и обратной реакции вместо одной константы. Реакций такого типа достаточно много, особенно в растворах.

Рассмотрим более сложный случай, когда в прямом направлении реакция имеет первый порядок, в обратном – второй:



Исходя из одного вещества А, для момента t имеем концентрации, подписанные под соответствующими индексами веществ. Скорость реакции в этот момент

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2x^2. \quad (2.19)$$

Приравнивая нулю уравнения (2.19) получим соотношение равновесных концентраций и констант равновесия

$$\frac{x^2}{a - x} = \frac{k_1}{k_2} = K_c,$$

Все газовые реакции обратимы. При низких температурах многие газовые реакции идут только в одну сторону и до конца и, следовательно, практически необратимы. Однако при достаточно высоких температурах обратная реакция становится заметной, а данная газовая реакция становится обратимой. Таким образом, о необратимости газовых реакций можно говорить лишь условно, как о реакциях, у которых в данных условиях обратные реакции практически незаметны.

Все основные реакции горения, как гомогенные, так и гетерогенные относятся к категории обратимых реакций.

§ 2.7. Кинетика параллельных реакций

Под **параллельными** понимают такие реакции, которые состоят из нескольких одновременно идущих реакций с данным веществом.

Мономолекулярную параллельную реакцию в общем виде можно записать так:



Выведем кинетическое уравнение для мономолекулярной параллельной реакции первого порядка (2.20). Пусть в начальный момент времени t_0 вещество А имело концентрацию a . К моменту времени t концентрация вещества А уменьшилась на величину x , причем за счет первой реакции концентрация понизилась на x_1 , за счет второй – на x_2 , т.е. $x = x_1 + x_2$. В момент времени t действующая концентрация вещества А стала равной $a - x$. Допустим, что обе реакции (2.20) протекают по первому порядку.

Тогда скорость первой реакции составит $\frac{dx_1}{dt} = k_1(a - x)$,

а скорость второй реакции $\frac{dx_2}{dt} = k_2(a - x)$.

Полная скорость реакции будет равняться сумме скоростей двух параллельных реакций

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

При интегрировании этого уравнения получается обычная формула первого порядка

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}, \quad (2.21)$$

которые отличаются тем, что вместо одной константы в них входит сумма двух констант первого порядка.

Экспериментально полученные значения x позволяют определять только сумму, но не отдельно значения констант k_1 и k_2 . Однако, используя экспериментальные значения накопления продуктов реакции, можно определить отношение k_1/k_2 . Действительно, если обозначить концентрации продуктов через c_B и c_C , то скорости их появления будут иметь вид:

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

Подставим из (3.21) значение $a - x = a \exp(-(k_1 + k_2)t)$ и интегрируя, получим временные зависимости концентраций продуктов реакции:

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

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

Деля друг на друга последние выражения, получим

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

которое показывает, что на протяжении всего времени протекания реакции отношение концентраций остается постоянным.

Таким образом, зная в ходе реакции относительные значения концентраций продуктов реакций, а также сумму констант реакций $k_1 + k_2$, можно определить отдельные значения констант параллельных реакций.

В случае, когда параллельных реакций первого порядка три и более, общий результат получится сходным. Суммарная константа реакции будет равна сумме констант отдельных реакций, а концентрации продуктов реакций при условии их отсутствия в исходной системе будут соотноситься как константы отдельных реакций.

Если реакции сильно различаются по скорости, то реакцию, обладающую большей скоростью, называют главной (основной), а остальные реакции побочными (второстепенными).

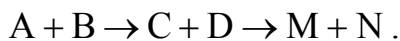
§ 2.8. Кинетика последовательных реакций

Последовательными называются реакции, протекающие через промежуточные элементарные стадии. Промежуточные продукты могут состоять из

обычных молекул, в дальнейшем вступающих в реакцию. Часто промежуточными продуктами являются свободные атомы или радикалы, обладающие повышенной химической активностью. Эти реакции в общем виде выражаются так:



или



Последовательные реакции имеют большое значение в процессах горения и газификации. Примером такой реакции служит начальная стадия горения метана и других углеводородов.

Отдельные стадии последовательной реакции протекают с различными скоростями. Часто скорость суммарного процесса будет определяться той стадией, в которой химическое превращение протекает с наименьшей скоростью.

Математическое решение уравнений, полученных для последовательных реакций с использованием основного закона кинетики, целесообразно лишь в простейших случаях. В более сложных случаях решение уравнений ведет к громоздким формулам, затрудняющих их использование.

Рассмотрим последовательные реакции первого порядка (2.22).

В начальный момент времени концентрации веществ таковы:

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

Очевидно, что текущие концентрации связаны между собой

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

Запишем кинетические уравнения первой и второй реакций (2.22):

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A, \quad \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B.$$

Решая первое уравнение, получим

$$c_A = a \exp(-k_1 t), \quad (2.23)$$

тогда

$$\frac{dc_B}{dt} = a k_1 \exp(-k_1 t) - k_2 c_B.$$

Решая, полученное кинетическое уравнение как линейное неоднородное, получим

$$c_B = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)). \quad (2.24)$$

Функция (3.24) имеет максимум, в чем легко убедится подставляя значения $t = 0$ и $t = \infty$. В обоих случаях $c_B = 0$, в отличие от промежуточных значений, где значение c_B отличается от нуля. Время достижения максимума несложно определить:

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

При этом максимальная концентрация промежуточного продукта оказывается независимой от отдельных значений констант, а является функцией их отношения:

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

Для случая $k_1 \gg k_2$ промежуточный продукт относительно устойчив, где его максимальная концентрация

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

Т.е. исходное вещество накапливается в виде промежуточного продукта.

В случае $k_1 \ll k_2$ промежуточный продукт крайне неустойчив. Тогда максимальная его концентрация определяется как

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

Таким образом концентрация промежуточного компонента очень мала. Такие случаи характерны при промежуточном образовании атомов и свободных радикалов.

Концентрацию продукта C можно определить из решения уравнения

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

либо, используя $c_A(t) + c_B(t) + c_C(t) = a$. Таким образом,

$$c_C = a \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 t) \right]. \quad (2.25)$$

Данная зависимость имеет точку перегиба, причем время, соответствующее этой точке совпадает с временем достижения максимальной концентрации промежуточного компонента.

На рис. 2.7 показан график изменения концентрации веществ во времени для простейшей последовательной реакции (2.22). Как видно из графика, в начальный момент, когда концентрация вещества A высока, первая реакция идет с большой скоростью и при этом быстро увеличивается концентрация промежуточного вещества B . По мере уменьшения концентрации вещества A скорость первой реакции падает, а по мере повышения концентрации вещества B усиливается вторая реакция. Наличие двух таких процессов приводит к тому, что в

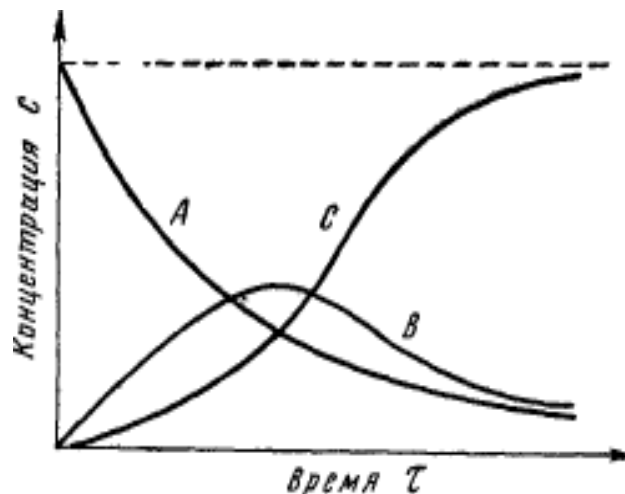


Рис. 2.7. Изменение во времени концентраций веществ в последовательной реакции

некоторый момент расход промежуточного вещества по второй реакции не компенсируется его образованием по первой реакции, при этом концентрация вещества В начинает падать. Таким образом, кривая концентраций вещества В имеет максимум.

Скорость нарастания концентрации конечного вещества С (угол наклона кривой концентраций вещества С) связана с действующей концентрацией вещества В. Эта скорость мала в начале и в конце процесса и имеет максимальное значение при максимальной концентрации вещества В.

К реакциям простейшего типа (мономолекулярным и бимолекулярным) относится лишь очень незначительное количество реакций из области горения и газификации. Большинство реакций горения и газификации сложные, имеющие самые различные механизмы, представляющие комбинацию различных параллельных и последовательных реакций. Вследствие такой сложности процесса кинетическое уравнение реакции никогда не соответствует суммарному химическому уравнению процесса и не дает целочисленного порядка реакции. Порядок сложной реакции может быть дробным и, как правило, не совпадает с молекулярностью, определяемой по суммарному химическому уравнению.

§ 2.9. Кинетика фотохимических реакций

До сих пор рассматривались реакции, при которых реагирующие молекулы получали энергию активации за счет перераспределения энергии при столкновениях молекул. При этом активные молекулы находились в термическом равновесии с остальными молекулами. Такие реакции часто называют **термическими**.

Существует другой класс реакций, при которых энергия активации доставляется к реагирующим молекулам нетермическими путями, например, при поглощении молекулой фотона (**фотохимическими**), или при ее столкновении с быстрой элементарной частицей – электроном, протоном (реакции в плазме, **радиационно-химические реакции**). Это реакции с нетермической энергией активации. Их разделяют по характеру активации или по роду и происхождению активационных частиц.

Все такие реакции с нетермической активацией имеют ряд особенностей:

1. Механизм реакций делится, как правило, на два типа процессов. Первичные процессы – возникновение активных частиц (возбужденные молекулы, атомы, радикалы) при действии на молекулы активирующего агента. Вторичные процессы – взаимодействие активных частиц с другими молекулами или друг с другом. Вторичные процессы имеют обычный термический характер.
2. При нетермической активации обычно образуется большая концентрация активных частиц, чем следовало бы при термическом образовании при данной температуре. Поэтому концентрация этих частиц не находится в термодинамическом равновесии с остальными молекулами. В результате этого и концентрации получающихся продуктов реакции, как правило, больше равновесных термодинамических концентраций.

3. При нетермических реакциях реагирующая система находится как бы в потоке свободной энергии (энергии облучающего света, электрического поля или энергии быстрых частиц), поэтому термодинамика обратимых процессов здесь неприменима.

3. Скорость реакций с нетермической активацией обычно очень мало зависит от температуры, т. е. эти реакции имеют малые энергии активации. Скорость первичных процессов вообще не зависит от температуры. Вторичные процессы — это реакции с участием свободных атомов или радикалов, которые также обычно протекают с малыми энергиями активации. Поэтому скорость суммарного процесса незначительно зависит от температуры.

Фотохимические реакции протекают под действием света за счет энергии облучения. Чтобы свет мог активировать реагирующие молекулы, он должен поглощаться системой. В противном случае облучение просто пройдет через среду, не оказывая никакого воздействия. Чтобы произошла химическая реакция, длина волны излучения должна соответствовать области или полосе поглощения реагирующих молекул. Во многих случаях излучение может поглощаться не реагирующими молекулами, а атомами или молекулами примесей. Поглощение света необходимо для реакции, но недостаточно. Нужно еще, чтобы энергия квантов превышала определенную величину. Иначе произойдет рассеяние энергии по разным связям, что, в конечном счете, приведет лишь к нагреванию системы.

Под интенсивностью света данной длины волны будем понимать количество энергии излучения, падающего на единицу поверхности в единицу времени:

$$I_{\nu} = cn_{\nu}h\nu.$$

Здесь c — скорость света; n_{ν} — количество квантов света частоты ν в единице объема; $h\nu$ — энергия кванта.

Рассмотрим слой газа с поперечным сечением 1 м^2 , толщиной dx концентрацией n частиц в м^3 . Вероятность встречи кванта света с молекулами газа пропорциональна общему сечению молекул в этом слое газа. Если сечение одной молекулы πr^2 , то общее сечение равно $n\pi r^2$. Обозначим вероятность, поглощения кванта с молекулой через β . Тогда уменьшение интенсивности прохождения его через слой газа толщиной dx равна

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

Обозначив постоянную данного газа величину $\beta\pi r^2$ через α , получим

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

Интегрируя это выражение при начальных условиях $I_{\nu} = I_0$ при $x=0$ имеем **закон Ламберта-Бера**

$$I_{\nu} = I_0 \exp(-\alpha n x). \quad (2.26)$$

Таким образом, интенсивность света уменьшается экспоненциально как с толщиной слоя x (**закон Ламберта**), так и с концентрацией частиц n (**закон Бера**). Коэффициент пропорциональности α зависит от измерения n и x .

Интенсивность поглощенного света I_{π} в соответствии с законом Ламберта-Бера равна

$$I_{\pi} = I_0(1 - \exp(-\alpha n x)). \quad (2.27)$$

При поглощении квантов света происходит электронное возбуждение молекул. В двухатомных молекулах, это возбуждение приводит, как правило, к их диссоциации на атомы. В многоатомных молекулах поглощение кванта иногда приводит к электронно-колебательному возбуждению без диссоциации. Так или иначе, в обоих случаях появляются активные частицы, способные реагировать.

Таким образом, поглощение каждого кванта приводит к одному первичному фотопроцессу. В этом смысл одного из основных законов фотохимии – **закона эквивалентности Эйнштейна: каждому поглощенному кванту соответствует один первичный акт реакции.** Здесь под первичным актом понимают не только диссоциацию молекул, но и их возбуждение.

Эффективность фотохимических реакций принято характеризовать так называемым квантовым выходом. **Квантовый выход** – это число прореагировавших молекул, которое приходится на один поглощенный квант

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

N_1 – число прореагировавших молекул; E – поглощенная энергия излучения; $h\nu$ – энергия одного кванта; $E/h\nu$ – число поглощенных квантов. Очевидно, что понятие квантового выхода справедливо, строго говоря, только для монохроматического излучения.

Можно полагать, что в силу **закона эквивалентности** квантовый выход фотохимических реакций должен равняться единице. Однако опытные данные говорят о том, что он колеблется в широких пределах от 10^{-3} до 10^6 . Это связано с ролью вторичных процессов в фотохимических реакциях.

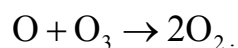
По величине квантового выхода фотохимические реакции можно разделить условно на три группы: 1) меньше единицы, 2) равен единице или несколько больше, 3) много больше единицы.

Квантовый выход меньше единицы объясняется двумя основными причинами: потерями энергии на излучение или ее рассеянием по многим связям у сложных молекул и наличием обратных фотохимических реакций. Естественно, что обе эти причины снижают квантовый выход. Например, для фотохимической реакции $2\text{NH}_3 \xrightleftharpoons{h\nu} \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ квантовый выход равен 0.25 (выход азота и водорода снижается обратной реакцией образования аммиака).

Квантовый выход, близкий к единице, говорит об относительной простоте или отсутствии вторичных фотохимических процессов. Так, $\gamma = 1$ для реакции $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + \text{S}$; первичный фотохимический процесс непосредственно приводит к продуктам реакции, а вторичные процессы отсутствуют.

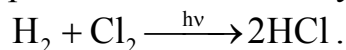
Для реакции разложения озона $2\text{O}_3 \xrightarrow{h\nu} 3\text{O}_2$ под действием красного света квантовый выход $\gamma = 2$. Здесь предложен следующий механизм:





Из механизма сразу видно, что при поглощении, одного кванта света разлагаются две молекулы озона. Интересно отметить, что при фотолизе озона ультрафиолетовым светом ($2200 < \lambda < 3000 \text{ \AA}$) квантовый выход значительно выше и равен пяти-шести.

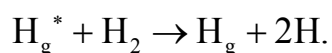
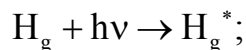
Наконец, квантовый выход, много больший единицы, свидетельствует о наличии вторичных цепных процессов. Классическим примером подобных реакций является взаимодействие при освещении молекулярных хлора и водорода:



Квантовый выход этой реакции достигает величины 10^6 . Он объясняется цепным механизмом. Атом хлора, получившийся непосредственно в фотохимическом процессе, может затем регенерироваться за счет вторичных процессов, что приводит к большому квантовому выходу.

Понятие о сенсibilизированных реакциях. Во многих случаях реакция может протекать при поглощении посторонними, химически не участвующими в реакции веществами, которые добавляются в реагирующую систему. Эти реакции называют **сенсibilизированными**, а добавляемые вещества, вызывающие или ускоряющие фотохимическую реакцию, – **сенсibilизаторами**.

Рассмотрим механизм действия сенсibilизаторов на классическом примере сенсibilизированной ртутью фотодиссоциации водорода. Если облучать молекулярный водород монохроматическим светом с длиной волны, соответствующей одной из спектральных резонансных линий ртути, то никакой диссоциации водорода происходит. Но достаточно добавить к водороду незначительное количество паров ртути, как начинается диссоциация. Это объясняется следующими процессами:



Первый процесс – это электронное возбуждение атома ртути при резонансном поглощении. Второй процесс – передача энергии электронного возбуждения в энергию колебательного возбуждения, что и приводит к диссоциации водорода. В данном случае энергия электронного возбуждения ртути достаточна для диссоциации молекулы водорода.

Более распространенный пример сенсibilизации – это изменение чувствительности фотографических эмульсий при добавлении к ним определенных красителей. Эти красители могут не только повышать чувствительность эмульсии к той или иной длине волны, но и вообще изменить спектральную область чувствительности.

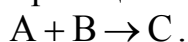
Примером наиболее сложного и тонкого механизма фотосенсibilизации является фотосинтез, в результате которого из простых молекул CO_2 и H_2O получаются сложные органические соединения. Роль сенсibilизатора в этих процессах играет хлорофилл, но не в простом молекулярном виде, а в виде сложных надмолекулярных, биологических структур – хлоропластов.

§ 2.10. Кинетика цепных химических реакций.

Большинство химических реакций сложны, т. е, они протекают не так, как пишутся их стехиометрические уравнения, а через механизмы, состоящие из нескольких элементарных реакций. Большую роль в некоторых из этих механизмов играют образующиеся при постороннем воздействии на систему или в ходе самой реакции активные частицы – атомы или радикалы. Радикалы, обладая ненасыщенной валентностью, легко вступают во взаимодействие с реагирующими молекулами, которое требует обычно малой энергии активации и может происходить при сравнительно низких температурах.

При реакциях с участием радикалов выполняется одна закономерность – принцип сохранения свободной (ненасыщенной) валентности. Если радикал реагирует с обычной молекулой, то в числе других продуктов или как единственный продукт реакции получится новый радикал. Таким образом, в результате реакций получается последовательность превращения радикалов. Радикалы могут исчезнуть только в результате трех основных процессов: 1) при адсорбции радикала на стенке; 2) при взаимодействии с металлами переменной валентности; 3) при рекомбинации двух радикалов в объеме.

В простейшем случае механизм такой реакции можно представить себе следующим образом. Пусть идет брутто-реакция



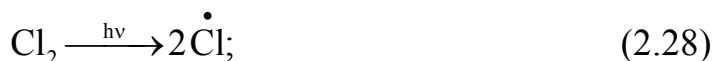
Под внешним воздействием молекула А превращается в радикал (обычно в два радикала), который затем реагирует с молекулой В, давая радикал и продукт реакции. Новый радикал реагирует с молекулой А, давая первоначальный радикал и продукт реакции и т.д.

Процессы, в которых исходные вещества превращаются в продукты реакции за счет регулярного чередования реакций с участием радикалов, называются цепными процессами, или цепными реакциями.

Первая особенность цепных реакций – **регенерация радикалов**, участвующих в этих реакциях. Вторая особенность – большая чувствительность скорости реакций к примесям и наличию твердой поверхности.

Классический пример цепной реакции – взаимодействие хлора с водородом под действием света $H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl$.

Цепной механизм изображается следующими основными реакциями:



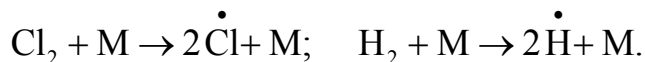
Общая реакция проходит за счет чередования двух реакций с участием атомов водорода и хлора, которые постоянно регенерируются в ходе реакции.

В общем цепном процессе различают следующие основные стадии:

1. **Зарождение цепей** – реакции, в результате которых из валентнонасыщенных молекул образуются радикалы (например, (2.28)).

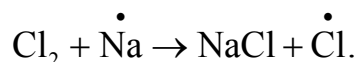
Зарождение цепи происходит не только в результате облучения электромагнитным излучением, в радиационно-химических реакциях, при фотосенсибилизированных процессах.

Термическое образование радикалов (диссоциация) происходит в результате столкновения исходной молекулы с другой молекулой (М) при сравнительно высоких температурах, например:

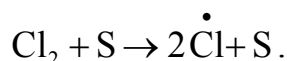


Эти реакции происходят при , причем тем легче, чем меньше энергия диссоциации молекулы.

Введение предварительно небольшого количества активных атомов в среду может привести к образованию радикалов при химическом взаимодействии, например:



Радикалы могут возникнуть при взаимодействии (адсорбции) молекул со стенкой (S), так называемом гетерогенном зарождение цепей, например:



Иногда зарождению цепей способствует добавление к системе легко диссоциирующих веществ с образованием радикалы – **инициаторов**. Например, распад гидроперекиси $\text{ROOH} \rightarrow \text{R}\dot{\text{O}} + \dot{\text{O}}\text{H}$. В этом случае говорят об иницировании цепной реакции.

2. Продолжение цепей – элементарные реакции, идущие с участием радикалов, в результате которых исходное вещество превращается в продукт реакции и появляются дополнительные радикалы (например, (2.29) и (2.30)). В этих реакциях участвует радикал и получается один радикал (простые цепные реакции) или больше (разветвленные цепные реакции).

Можно отметить четыре типа реакций продолжения цепей.

- 1) Реакции присоединения радикала к молекулам с образованием нового радикала, например: $\dot{\text{R}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}\dot{\text{O}}_2$.
- 2) Реакция радикала с молекулой исходного вещества с образованием продукта реакции и нового радикала, например: $\text{CH}_4 + \dot{\text{O}}\text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
- 3) Реакции мономолекулярного превращения одного радикала в другой, например: $\text{CH}_3\text{O}\dot{\text{O}} \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OOH}$.
- 4) Мономолекулярный распад радикала с образованием нового радикала и молекулы, например: $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \dot{\text{H}}$.

Примером разветвленных реакций могут служить реакции при взаимодействии кислорода и водорода с образованием воды. Наряду с реакцией зарождения цепи $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\dot{\text{O}}\text{H}$ и продолжения цепи $\dot{\text{O}}\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \dot{\text{H}}$ протекают реакции разветвления цепи $\dot{\text{H}} + \text{O}_2 \rightarrow \dot{\text{O}}\text{H} + \dot{\text{O}}$ и $\dot{\text{O}} + \text{H}_2 \rightarrow \dot{\text{O}}\text{H} + \dot{\text{H}}$.

3. **Обрыв цепей** – реакции, приводящие к исчезновению свободных радикалов. Сюда относятся реакции уничтожения свободных валентностей, которые протекают как в объеме, так и на стенках.

При достаточно большой концентрации радикалов может происходить их рекомбинация. Для простых (малоатомных) радикалов рекомбинация возможна только в результате тройных столкновений $\dot{R} + \dot{R} + M \rightarrow 2R + M$. Если радикалы достаточно сложны, то их рекомбинация произойдет и при двойных соударениях с распределением избыточной энергии по многим степеням свободы. Так, как скорость этих реакций пропорциональна квадрату концентрации радикалов, такой обрыв цепей называют квадратичным.

Цепь может оборваться и в результате взаимодействия радикала с молекулами примеси (ингибитором) с образованием малоактивных радикалов, например, $\dot{N} + O_2 + M \rightarrow \dot{N}O_2 + M$. Такой обрыв называют линейным, т.к. скорость этой реакции пропорциональна первой степени концентрации радикалов.

Линейный обрыв происходит также на стенках реакционного сосуда. Для того чтобы радикал рекомбинировал или просто адсорбировался на стенке, он должен сначала продиффундировать к стенке из объема. Таким образом, протекает гетерогенная реакция. В зависимости от соотношения скоростей диффузии и химической реакции на стенке реакция проходит либо в диффузионной, либо в кинетической областях (по наиболее медленной стадии). Если обрыв происходит в кинетической области, то его скорость не зависит от давления. Если же скорость обрыва определяется скоростью диффузии, то она обратно пропорциональна давлению.

При описании кинетики цепных реакций часто используют понятие длины и звена цепи.

Длиной цепи называется среднее число звеньев (или циклов), которое приходится на один первичный радикал, полученный при зарождении цепи.

Звено цепи – это совокупность реакций, которая начинается с данного радикала и приводит к его регенерации.

Неразветвленная цепная реакция. Для радикала, участвующего в простой цепной реакции, есть две возможности: вступить либо в реакцию продолжения цепи, либо обрыва. Средняя длина цепи определяется как

$$v = \frac{\alpha}{\beta}, \quad \alpha + \beta = 1, \quad (2.31)$$

где обозначены за вероятность продолжения цепи через α ; а вероятность обрыва – через β .

В простейшем случае в каждом звене цепи будет расходоваться одна молекула исходного вещества, Тогда, если скорость рождения цепей равна ω_0 , то скорость реакции равна

$$\omega = v\omega_0,$$

т.е. в v раз больше, чем скорость зарождения цепей.

Каждое звено цепи, по сути дела, представляет собой совокупность последовательных реакций. Скорости этих реакций, как правило, могут значительно

различаться. Отсюда следует несколько важных, хотя и приближенных выводов:

1) Скорость определяется скоростью наиболее медленной стадии.

2) Радикал, вступающий в самую медленную реакцию, накапливается в значительных количествах. Напротив, концентрация радикала, вступающего в быструю реакцию, мала.

3) Обрыв цепей определяется гибелью радикала, концентрация которого велика. Это следует из того, что, во-первых, благодаря большой концентрации вероятность гибели радикала велика и, во-вторых, из-за медленности реакции продолжения цепи этого радикала с ней вполне может конкурировать реакция обрыва. Напротив, второй радикал преимущественно участвует в реакции продолжения цепи, так как ее скорость велика по сравнению со скоростью обрыва.

Приняв, что наиболее медленная в цепи i -я реакция



рассмотрим случай стационарной реакции, когда концентрация радикала \dot{R}_i постоянна. Обозначив скорость его появления, как скорость зарождения цепей за ω_0 , а скорость обрыва через ω_r . Тогда для стационарной реакции

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

Обрыв цепей может быть линейным или квадратичным, т.е.

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

Следовательно, при линейном обрыве $c_R = \frac{\omega_0}{k_r}$, а при квадратичном обрыве

$c_R = \sqrt{\frac{\omega_0}{2k_r}}$. Скорость реакции (2.32) согласно закону действующих масс равна

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

или, после подстановки, соответственно, для линейного и квадратичного обрыва цепей

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

Таким образом, можно приближенно рассчитать скорость простой неразветвленной цепной реакции.

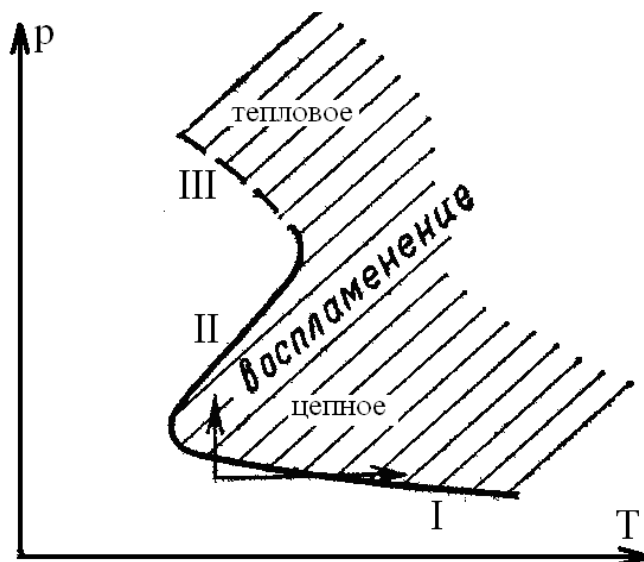


Рис. 2.8. Пределы воспламенения газовых смесей.

Разветвленная цепная реакция. При разветвленных цепных реакциях радикал может участвовать в трех процессах: продолжения, обрыва и разветвления цепи. Два последних процесса действуют в противоположных направлениях – при обрывах число радикалов уменьшается, при разветвлении – увеличивается. Поэтому реакции разветвления снижают эффективность реакций обрыва. Таким образом, если обозначить вероятность разветвления через δ , то эффективная вероятность обрыва равна $\beta - \delta$, а длина цепи по аналогии с формулой (2.31) запишется в виде:

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

Таким образом, скорость разветвленной цепной реакции

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

зависит от соотношения скоростей обрыва и разветвления цепей. Скорость реакции возрастает по мере уменьшения разности $\beta - \delta$ и становится бесконечно большой при $\beta = \delta$. Если речь идет о газовой смеси, то в этом случае смесь воспламенится. Следовательно, равенство вероятностей обрыва и разветвления цепей является условием предела воспламенения газовых смесей.

Часто условия воспламенения газовых смесей в замкнутом сосуде представляют в виде диаграммы p - T (рис.2.8). При низких давлениях p и температурах T реакция не идет. Увеличивая давление (или температуру), можно достичь нижнего предела воспламенения (I), что объясняется замедлением скорости движения радикала к стенкам сосуда, и, следовательно, уменьшении вероятности обрыва цепей. Чем больше радиус сосуда, тем при более низкой температуре и при меньших давлениях происходит воспламенение, поскольку тем труднее обрыв радикала на стенках.

Кроме нижнего для большинства взрывных процессов существует второй (его называют верхним) предел воспламенения (II), связанный с гибелью радикалов в объеме при повышенных давлениях.

В некоторых случаях (как на рис. 2.8) наблюдается еще третий предел (III), который имеет тепловой характер и обусловлен тепловым взрывом. Если же он имеет цепной характер, то это говорит, что при повышенных давлениях появляются новые цепные процессы.

Рассмотрим кинетику цепных реакций в начальные моменты времени, когда можно пренебречь изменением концентрации исходных веществ, считая их постоянными. Будем также считать постоянной длину цепей, так как состав реагирующих веществ постоянен. Скорость реакции в этом случае запишем в виде:

$$\omega = kc, \quad (2.33)$$

где k – кинетическая константа, включающая в себя также концентрацию исходного вещества; c – концентрация активных центров (радикалов).

Для нахождения c рассмотрим скорость образования радикалов. Она складывается из трех процессов: скорости зарождения цепи (начальной скорости образования радикалов); скорости обрыва цепи (со знаком «минус») и скорости разветвления. Скорость реакции продолжения цепей здесь не будет играть роли, так как при этом процессе число радикалов не меняется. Таким образом,

$$\frac{dc}{dt} = \omega_0 + (k_{\text{разв}} - k_{\text{обр}})c, \quad (2.34)$$

где $k_{\text{обр}}$ и $k_{\text{разв}}$ – здесь кинетические константы первого порядка обрыва и разветвления цепей, аналогичные вероятностям обрыва и разветвления β и δ . В уравнении (2.34) учитываются только линейные обрывы, а реакция считается реакцией первого порядка. Это уравнение легко проинтегрировать при начальных условиях: $c=0$ при $t=0$

$$c = \frac{\omega_0}{k_{\text{разв}} - k_{\text{обр}}} (e^{(k_{\text{разв}} - k_{\text{обр}})t} - 1). \quad (2.35)$$

Из уравнения (2.35) следует, что реакция протекает различным образом в зависимости от соотношения скоростей обрыва и разветвления цепей.

Рассмотрим три возможных случая.

1) $k_{\text{обр}} > k_{\text{разв}}$, т.е. скорость обрыва цепей больше скорости разветвления.

Концентрация радикалов сначала возрастает, а затем (в пределе при $t \rightarrow \infty$) достигает предельного постоянного значения

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

Реакция протекает с постоянной скоростью. Обратим внимание на то, что полученный результат будет верным лишь в том случае, если состав реагирующей смеси остается постоянным со временем. В реальных системах это не так – смесь со временем «выгорает» и ее состав меняется.

2) $k_{\text{обр}} = k_{\text{разв}}$, т.е. скорость обрыва равна скорости разветвления. Уравнение (2.35) дает неопределенность. Поэтому проинтегрируем исходное уравнение (2.34), положив в нем $k_{\text{обр}} = k_{\text{разв}}$. Имеем

$$c = \omega_0 t. \quad (2.36)$$

Отсюда следует, что концентрация радикалов, а следовательно, и скорость общей реакции непрерывно возрастают во времени т.е. реакция протекает нестационарно.

3) $k_{\text{обр}} < k_{\text{разв}}$, т.е. скорость разветвления больше скорости обрыва. Показатель экспоненты больше нуля и c также непрерывно возрастает. И в этом случае реакция нестационарна. Для скорости реакции (2.33) можно написать

$$\omega = \frac{k\omega_0}{k_{\text{разв}} - k_{\text{обр}}} (e^{(k_{\text{разв}} - k_{\text{обр}})t} - 1). \quad (2.37)$$

На рис. 2.9 показана зависимость безразмерной величины ω/ω_0 от времени для всех трех рассмотренных выше случаев. Условие $k_{\text{обр}} = k_{\text{разв}}$ соответствует переходу от стационарной области к нестационарной, другими словами, это условие цепного воспламенения. Величина ω/ω_0 (отношение скорости реакции к скорости зарождения цепей) называется эффективной длиной цепи. Она отличается от длины цепей неразветвленных (простых) реакций тем, что помимо реакции продолжения цепей включает и реакции изменения числа радикалов. Стационарное протекание реакции возможно либо при $k_{\text{разв}} = 0$ (неразветвленные цепи), либо при $k_{\text{разв}} > k_{\text{обр}}$.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ.

Задача 4. Свет длиной 436 нм проходил в течении 900с через раствор брома и кислоты CCl_4 . Средняя величина поглощенного света мощности $1.92 \cdot 10^3$ Дж/с. Чему равен квантовый выход γ ? Предложите механизм реакции, объяс-

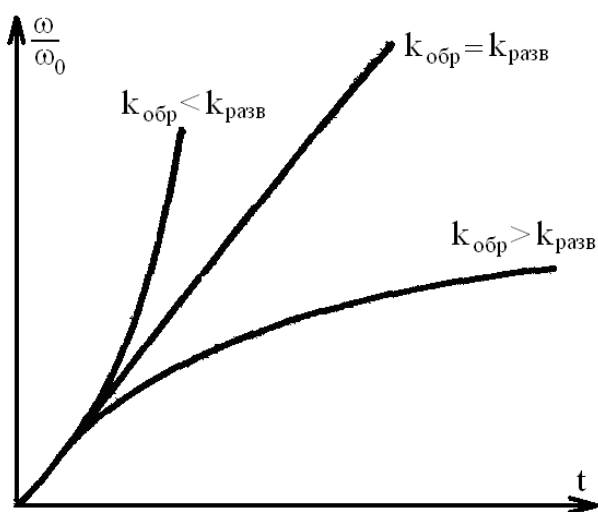


Рис. 2.9. Зависимость скорости разветвленных цепных реакций от времени

няющий квантовый выход.

Решение.

В результате реакции поглощенность световой энергии

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

Энергия одного моля кванта

$$E_{\nu} = N_{\text{А}} h \frac{c}{\lambda}; \quad E_{\nu} = 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 436 \cdot 10^{-9} = 2.74 \cdot 10^5 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}}.$$

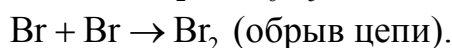
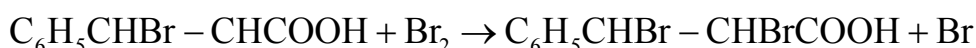
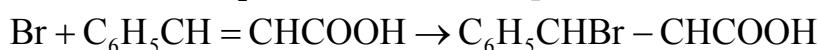
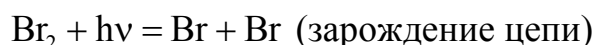
Число поглощенного кванта света одним молем

$$N_{\text{погл}} = \frac{E_{\text{п}}}{E_{\nu}} = \frac{1.73}{2.74 \cdot 10^5} = 6.29 \cdot 10^{-6} \text{ моль}.$$

Квантовый выход реакции равен

$$\gamma = \frac{n(\text{Br}_2)}{n(h\nu)} = \frac{3.83 \cdot 10^{19}}{6.02 \cdot 10^{23} \cdot 6.29 \cdot 10^{-26}} = 10.$$

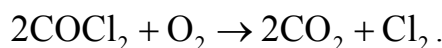
Такое значение γ характерно для цепной реакции, механизм которой может быть следующим:



Ответ: $\gamma = 10$.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ.

1. В фотохимической реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ квантовый выход равен 15000. В результате реакции из 0.240 моль Cl_2 образовалось $2.98 \cdot 10^{-2}$ моль HCl . Сколько фотонов поглотил хлор?
2. Фотохимическое окисление фосгена под действием ультрафиолетового излучения описывается уравнением:



Поглощение $4.4 \cdot 10^{18}$ квантов света ($\lambda = 253.7$ нм) вызвало превращение $1.31 \cdot 10^{-5}$ моль фосгена. Рассчитайте квантовый выход реакции.

§ 2.11. Молекулярно-кинетическое обоснование законов Аррениуса и действующих масс.

Согласно теории соударений химическое превращение имеет место при соударении реагирующих частиц, обладающих достаточной энергией для преодоления потенциального барьера реакции и должным образом ориентированных относительно друг друга. Отсюда следует, что скорость бимолекулярных реакций пропорциональна числу активных соударений реагирующих частиц в единице объема за единицу времени. В простейшем варианте теории соударений реагирующие частицы A_1 и A_2 моделируются двумя сферами радиусом r_1 и r_2 . Соударение рассматривается как результат соприкосновения этих сфер. Конечно, понятие соприкосновения двух реальных частиц не является столь опреде-

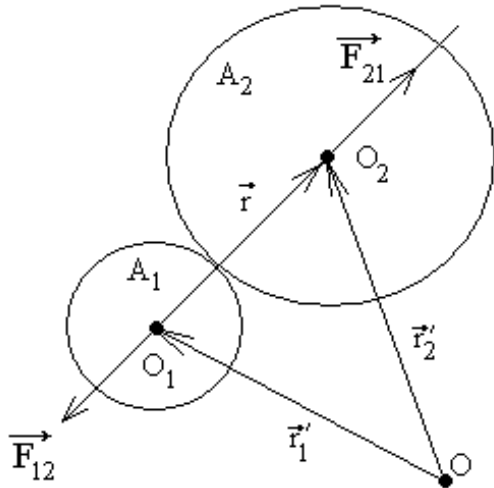


Рис. 2.1. Модель взаимодействия молекул.

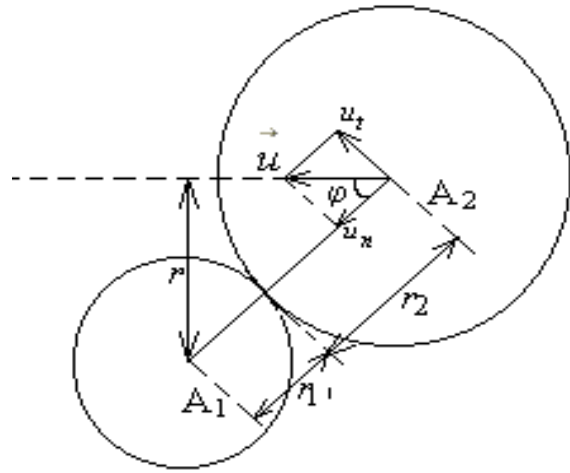


Рис. 2.2. Модель соударения сферических частиц A_1 и A_2 : \vec{u} - вектор скорости относительного движения; u_n и u_t - его нормальная и тангенциальная составляющие, γ - прицельный параметр.

ленным, как в случае удара двух шариков. Фактически можно говорить лишь о сближении частиц на такое расстояние, на котором между ними возникает достаточно сильное отталкивание.

Здесь и в дальнейшем рассмотрение будет вестись в системе координат, связанной с частицей A_1 , т. е. последняя будет рассматриваться как неподвижная (рис.2.1). Законы движения при взаимодействии частиц A_1 и A_2 относительно неподвижной O можно описать как:

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

Опишем взаимодействие частиц относительно частицы 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

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

где $m_* = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ - приведенная масса.

Следовательно, рассматривая относительное движение частиц, вместо масс отдельных частиц m_1 и m_2 рассматривают приведенная масса m_* .

Вектор \vec{u} относительной скорости движения частицы A_2 , может быть разложен в плоскости, содержащей векторы \vec{u} и $\overrightarrow{A_1 A_2}$, на нормальную составляющую u_n в направлении $\overrightarrow{A_1 A_2}$ и тангенциальную составляющую u_t в перпендикулярном направлении (рис. 2.2). При сближении частиц составляющая u_n не может сохранить прежнего значения и отвечающая ей кинетическая энергия

$m_* u_n^2 / 2$ переходит в потенциальную энергию. Наоборот, составляющая u_t , обуславливающая скольжение частиц относительно друг друга, может сохранять свое значение, и отвечающая ей кинетическая энергия $m_* u_t^2 / 2$ не будет претерпевать существенных изменений.

Накопленная соударяющимися частицами потенциальная энергия может перейти обратно в кинетическую энергию поступательного движения в противоположном направлении. Произойдет отражение частицы A_2 от частицы A_1 под углом, равным углу падения, т. е. упругое соударение частиц A_1 и A_2 . Однако накопленная в момент соударения потенциальная энергия может быть использована и на преодоление потенциального барьера химической реакции. В этом случае произойдет неупругое соударение частиц, сопровождающееся химическим взаимодействием. Это возможно, если кинетическая энергия, обусловленная нормальной составляющей скорости $m_* u_n^2 / 2$, будет больше, чем потенциальная энергия ε на вершине энергетического барьера, т. е. больше, чем энергия активации реакции $m_* u_n^2 / 2 > \varepsilon$.

Это условие является приближенным, так как по мимо кинетической энергии поступательного движения сталкивающиеся частицы обладают вращательной и колебательной энергией, которые также могут перейти в потенциальную энергию и тем самым облегчить преодоление энергетического барьера. Наоборот, часть кинетической энергии $m_* u_n^2 / 2$ может в момент соударения перейти в энергию вращения или колебания и будет потеряна для совершения химического процесса. Однако условием $m_* u_n^2 / 2 > \varepsilon$ можно пользоваться в качестве первого приближения при выводе уравнения для скорости бимолекулярной реакции.

Сечение процесса. Бимолекулярные реакции являются примером процесса, требующего встречи двух частиц. К этой же категории процессов относятся упругие соударения частиц, неупругие соударения, сопровождающиеся обменом энергией между частицами, захват элементарных частиц атомными ядрами. Для количественного описания всех таких процессов принято пользоваться понятием сечения соударения.

Прежде чем ввести общее определение понятия сечения, целесообразно дать определение сечения упругого соударения в виде, принятом для простейшего варианта теории соударений, где оно имеет простой и наглядный геометрический смысл. В этом случае, как уже говорилось, частицы моделируются жесткими сферами радиуса r_1 и r_2 . До момента соударения частицы не взаимодействуют и A_2 движется относительно A_1 с некоторой постоянной скоростью, описываемой вектором \vec{u} . В данном случае \vec{u} – средняя относительная скорость движения. В момент соударения расстояние между центрами частиц равно $r_1 + r_2$. Следовательно, соударение, произойдет, если прямая, вдоль которой движется центр A_2 , находится на расстоянии не более чем $r_1 + r_2$ от центра A_1 . Иными словами, траектория A_2 должна находиться внутри цилиндра с осью, проходящей через центр A_1 в направлении вектора \vec{u} и радиусом $r_1 + r_2$. Пло-

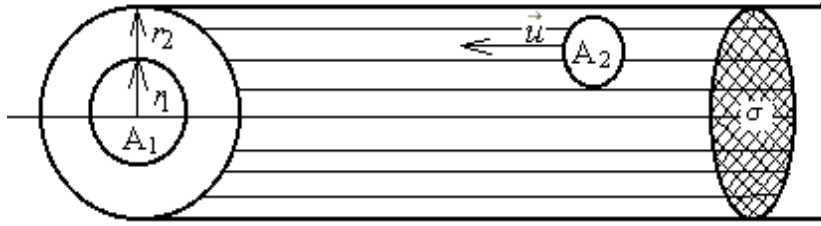


Рис. 2.3. Сечение σ упругого соударения молекул A_1 и A_2 (\vec{u} - вектор относительной скорости движения молекул).

щадь поперечного сечения этого цилиндра $\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2$ называется сечением соударения (рис. 2.3).

Чтобы перейти к общему определению понятия сечения, следует рассмотреть поток частиц A_2 , движущихся относительно частицы A_1 .

Хотя разные частицы A_2 движутся в разных направлениях, вследствие изотропности пространства можно рассматривать их как движущиеся в одном направлении (т. е. как бы совместить оси вышеупомянутых цилиндров) и характеризовать это движение величиной плотности потока j – числа частиц, пересекающих единицу площади, перпендикулярной направлению их движения, в единицу времени. Число частиц, которые пересекут в единицу времени сечение σ , т. е. число соударений частиц A_2 с частицей A_1 составит величину потока $I = j\sigma$. Следовательно, сечение соударения есть число соударений частиц A_2 с частицей A_1 в единицу времени, отнесенное к величине потока частиц A_2 относительно A_1 . Аналогично в общем случае сечением процесса, обусловленного встречей частиц A_1 и A_2 , называется отношение числа единичных событий, составляющих рассматриваемый процесс, в единицу времени, к величине потока частиц A_2 относительно частицы A_1 .

Число событий, происходящих с одной частицей A_1 в единицу времени, согласно приведенному выше определению понятия сечения равно $j\sigma$, отсюда скорость процесса есть $j\sigma n_1$, где n_1 – число частиц A_1 в единице объема (концентрация). Плотность потока j равна произведению скорости движения частиц A_2 относительно A_1 , на их концентрацию n_2 . Действительно, единичного сечения, перпендикулярного потоку, в единицу времени достигнут все частицы, находящиеся от этого сечения на расстоянии не более \bar{u} , т. е. в объеме \bar{u} . Число этих частиц равно $\bar{u}n_2$. Скоростью процесса назовем число событий, составляющих рассматриваемый процесс, в единицу времени в единице объема. Следовательно,

$$W = \sigma \bar{u} n_1 n_2.$$

Средняя арифметическая скорость движения молекул

$$\bar{u} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m_*} \right)^{1/2}.$$

В общем случае сечение процесса зависит от целого ряда факторов – от состояний соударяющихся частиц, от их взаимной ориентации. Учет влияния этих

факторов существен при теоретических и экспериментальных исследованиях динамики бимолекулярных реакций. Ограничимся учетом одного существенного параметра, от которого может зависеть сечение – скорости относительного движения частиц \bar{u} . В этом случае для вычисления скорости процесса нужно знать функцию распределения по скоростям. В общем случае

$$dn_2 = n_2 f(u) du,$$

где $f(u)$ – функция распределения.

Для случая максвелловского распределения

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

В общем случае вклад частиц A_2 , имеющих скорость относительного движения в интервале $(u, u + du)$, в скорость реакции по $W = \sigma \bar{u} n_1 n_2$ и $dn_2 = n_2 f(u) du$ можно записать в виде

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

а полная скорость процесса записывается выражением

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

Таким образом, скорость любого процесса, требующего встречи двух частиц, в том числе скорость бимолекулярной реакции, оказывается пропорциональной произведению концентраций встречающихся частиц. В частности, это означает, что бимолекулярная реакция является реакцией второго порядка с константой скорости

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

Сечение может быть найдено исходя из вероятности рассматриваемого события. Если считать частицу A_1 неориентированной (например, в результате быстрого вращения, которое усредняет ориентацию), то движение частицы A_2 относительно A_1 можно определить, задав расстояние r (это расстояние называют прицельным параметром) от центра масс A_1 до прямой, по которой двигалась частица A_2 до начала взаимодействия (в общем случае в результате взаимодействия по мере сближения с A_1 частица A_2 может начать уклоняться от прямолинейного движения), и начальную скорость u движения частицы A_2 отно-

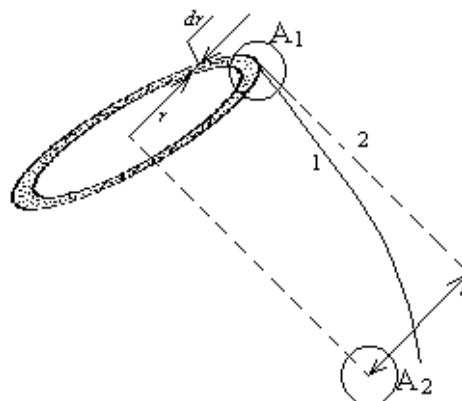


Рис. 2.4. К выводу выражения для эффективного сечения соударения: 1 – траектория частицы; 2 – касательная к траектории в удаленной точке; r – прицельный параметр.

сительно частицы A_1 . Для частицы A_2 , находящейся в определенном состоянии, существует вероятность P оказаться вовлеченной в некоторое событие при соударении с A_1 . Эта вероятность есть в общем случае функция r и u , $p(u, r)$.

Число частиц A_2 со значением прицельного параметра в интервале $r, r+dr$, пересекающих в единицу времени плоскость, перпендикулярную первоначальному направлению движения, равно произведению потока Φ на площадь кольцевого сечения (рис. 2.4) $2\pi r dr$, т. е. $\Phi 2\pi r dr$. Следовательно, число событий с участием частиц, прошедших через это сечение, есть $p(u, r)\Phi 2\pi r dr$. Тогда общее число событий получается интегрированием этого выражения по r от 0 до ∞ . Деление на величину потока Φ дает сечение события

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

Легко убедиться, что эта общая формула описывает и рассмотренное вначале соударение двух жестких сфер. В этом случае если $r < r_1 + r_2$, то соударение обязательно происходит, т. е. $p = 1$. Если $r > r_1 + r_2$, то соударения не происходит и $p = 0$. Следовательно,

$$\sigma = 2\pi \int_0^{r_1+r_2} r dr = \pi (r_1 + r_2)^2.$$

В качестве примера процесса, сечение которого зависит от u , можно привести активные соударения частиц, т.е. соударения, при которых выполняется неравенство $m_* u_n^2 / 2 > \varepsilon$. Как видно из рис. 2, нормальная составляющая относительной скорости может быть выражена через скорость u в виде

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

Соударение считается активным (вероятность события равна), если

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

Т. е. активное столкновение осуществляется при условии

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

т.е. прицельный радиус

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

Если это неравенство не выполняется, то соударение считается неактивным, т. е. при этих значениях $r \cdot p = 0$. Тогда площадь сечения активного соударения равна

$$\sigma_n = 2\pi \int_0^{r_{pr}} r dr = \pi (r_1 + r_2)^2 \left(1 - \frac{2\varepsilon}{m_* u^2} \right) = \sigma \left(1 - \frac{2\varepsilon}{m_* u^2} \right).$$

Отметим, что для протекания химической реакции необходимо $u^2 \geq \frac{2\varepsilon}{m_*}$.

При меньших значениях относительных скоростей движения молекул площадь сечения активного соударения отрицательна, т.е. химическая реакция не происходит. При $u \rightarrow \infty$ прицельное расстояние стремится к сумме радиусов соударяющихся молекул. При $u^2 = \frac{2\varepsilon}{m_*}$ площадь сечения активного соударения и

прицельное расстояние равны нулю, что соответствует прямому лобовому столкновению. Т.е. для протекания химической реакции необходимо столкновение молекул вдоль линии, соединяющей их геометрические центры, в одной лобовой точке.

Значения σ для молекул газа могут быть рассчитаны по коэффициенту динамической вязкости газа η . Согласно молекулярно-кинетической теории газов коэффициент динамической вязкости прямо пропорционален средней арифметической тепловой скорости движения молекул и обратно пропорционален сечению соударению молекул газа друг с другом

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

где M – молярная масса; N_A – число Авогадро. Отсюда

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

и сечение соударения молекул A_1 и A_2 равно

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

С достаточной для целей химической кинетики точностью можно оценить величину σ , считая, что в жидкости или в твердом теле имеет место плотная упаковка молекул. Объем, который занимает 1 кмоль, равен M/ρ , где M – молекулярная масса, ρ – плотность (кг/м^3). В то же время, как известно из геометрии, на один шарик радиуса r (в рассматриваемом случае на одну молекулу) при плотной упаковке приходится объем $8r^3\sqrt{2}$. Следовательно,

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

а сечение соударения равно

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

Число активных соударений. Найдем выражение для числа активных соударений Z_a , т. е. соударений, при которых нормальная составляющая кинетической энергии относительного поступательного движения встречающихся частиц достаточна для преодоления энергетического барьера реакции.

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

Заменяя переменную интегрирования на y с помощью соотношения $u^2 - \frac{2\varepsilon}{m_*} = y$, нетрудно преобразовать интеграл к виду

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

Обозначим $k_0 = \pi(r_1 + r_2)^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi m_*}\right)^{1/2}$ и

$$E = \varepsilon N_A, \quad R = k N_A, \quad M = m_* N_A$$

это дает для числа активных соударений

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

Чтобы получить окончательное выражение для скорости бимолекулярной реакции по теории соударений, нужно учесть, что частицы помимо того, что они должны обладать достаточной энергией для преодоления энергетического барьера, должны быть соответствующим образом ориентированы относительно друг друга. Вероятность такой ориентации p называется стерическим фактором реакции. Выражение для скорости реакции, следовательно, можно записать в виде

$$W = p N_A k_0 e^{-\frac{E}{RT}} C_1 C_2,$$

где $C_i = N_A \cdot n_i$, а выражение для константы скорости бимолекулярной реакции

$$k = p N_A k_0 e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Таким образом, теория соударений приводит к уравнению Аррениуса для температурной зависимости константы скорости бимолекулярной реакции. Величина pZ_0 , не зависящая или, точнее, слабо зависящая от температуры, носит название предэкспоненциального множителя. Так как p по физическому смыслу всегда меньше единицы, то предэкспоненциальный множитель, согласно теории соударений, не должен превышать значения $10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$ или $10^{11} \text{ 1}/(\text{м}\cdot\text{с})$.

Величина pZ_0 может быть определена, если измерена константа скорости при нескольких температурах. Тогда, вычислив энергию активации, можно по значению k при некоторой температуре подсчитать pZ_0 .

Теория С. Аррениуса оказалась не в состоянии объяснить аномально медленное протекание ряда реакций. Эта неудача объясняется упрощенным характером теории, которая ограничивается чисто механическим рассмотрением столкновений между молекулами как упругими шарами и не учитывает степеней свободы, связанных с колебательными и вращательными движениями реагирующих молекул.

§ 2.12. Недостатки теории столкновения. Теория переходного состояния.

Теория Аррениуса оказалась не в состоянии объяснить аномально медленное протекание ряда реакций. Эта неудача объясняется не учетом степеней свободы, связанных с колебательными и вращательными движениями реагирующих молекул.

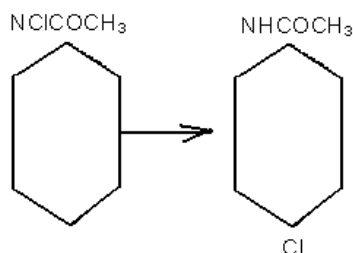
Теория реакции рекомбинации. Так как обычно стерический фактор мало отличается от единицы, то скорость бимолекулярной реакции определяется в основном величиной энергии активации. Поэтому можно было бы ожидать, что такие реакции, для которых энергия активации близка к нулю (например, реакции рекомбинации атомов), должны протекать с большими скоростями. Однако в действительности такие реакции протекают с константами скоростей, значительно меньших, чем вычисляемые по уравнению

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

Это противоречие объясняется тем, что вновь образовавшиеся молекулы обладают запасом энергии, представляющим собой сумму кинетической энергии столкнувшихся атомов и теплоты реакции. Если такая молекула не сможет освободиться от избытка энергии сразу после соударения, то она вновь диссоциирует на атомы. Из-за закона сохранения импульса этот избыток энергии не может превратиться в кинетическую энергию образовавшейся молекулы.

Освобождение от избытка энергии в реакции рекомбинации атомов водорода осуществляется благодаря тройным соударениям с участием какой-нибудь молекулы М: $2\text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}^*$, где M^* – молекула с повышенной энергией или атомы поверхности, на которой происходит столкновение. Эта особенность реакций рекомбинации использовалась в технике для бескислородной сварки. Метод бескислородной сварки состоит в том, что на поверхность металла направляется узкий пучок атомов водорода, рекомбинация которых приводит к большому выделению тепла и локальному плавлению металла на месте шва. Этот метод был предложен И. Лангмюром.

Теория мономолекулярной реакции. В химическом акте мономолекулярной реакции участвует одна молекула. К числу таких реакций относится ряд процессов термического распада сложных молекул, внутренней перестройки молекул (инверсия, изомеризация, рацемизация), например $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2$ или



Порядок реакции, как уже отмечалось, может отличаться от ее молекулярности. Рассмотрим зависимость порядка мономолекулярной реакции от концентрации. Пусть общая концентрация молекул равна c , а концентрация

активных молекул c^* . Так как молекулы активируются в результате бинарных столкновений, то скорость активации $\omega_a = k_a c^2$. Активированная молекула может либо прореагировать, превратившись в продукт реакции, либо дезактивироваться при соударении с инертной молекулой. Скорость химической реакций $W_x = k_x c^*$, а скорость дезактивации $W_d = k_d c c^*$.

При стационарном течении реакции число возникающих в единицу времени активных молекул равно их числу, которое исчезает как вследствие химического превращения, так и в результате дезактивации, т. е. $k_a c^2 = k_x c^* + k_d c c^*$. Отсюда следует, что

$$c^* = \frac{k_a c^2}{k_x + k_d c}$$

и, следовательно, скорость реакции

$$W_x = k_x c^* = (k_a k_x c^2) / (k_x + k_d c).$$

При малых величинах c произведение $k_d c \ll k_x$, т. е. кинетика реакции описывается уравнением второго порядка.

При больших концентрациях $k_d c \gg k_x$ и $W_x = \frac{k_a k_x}{k_d} c$ выполняется уравне-

ние для реакций первого порядка. В области промежуточных концентраций могут наблюдаться реакции с дробным порядком в пределах от 1 до 2. Естественно, что наблюдаемый порядок реакции зависит и от соотношения между величинами констант k_x и k_d .

Возникает вопрос о природе энергии активации в мономолекулярных реакциях. Активация молекул не может осуществляться в результате поглощения лучистой энергии хотя бы потому, что реагирующие вещества не поглощают света как раз в области тех длин волн, которые должны были бы вызывать активацию. Облучение светом с такими длинами волн не приводило к ускорению реакций. Позже возникла теория, согласно которой причиной превращения молекулы является миграция тепловой энергии. Для того чтобы произошла реакция, необходимо, чтобы определенная критическая энергия сконцентрировалась на той связи внутри молекулы, по которой происходит разрыв.

Таким образом, после активирующих столкновений возникают активные молекулы, обладающие избытком колебательной энергии. Эта колебательная энергия перераспределяется по связям внутри активной молекулы. Если на участвующей в реакции связи сосредоточится колебательная энергия, превышающая некоторую критическую величину (энергию активации), то происходит акт реакции.

Из сказанного следует, что в мономолекулярных реакциях молекулы получают избыточную энергию (энергию активации) вследствие столкновений. Отдельные связи внутри молекул можно рассматривать как статистические единицы, распределение энергии между которыми определяет долю эффективных колебаний, приводящих к реакции. При этом каждой связи соответствуют два

квадратичных члена, поскольку при колебании изменяется как кинетическая, так и потенциальная энергия.

Вероятность того, что энергия колебания вдоль данной связи вследствие соударений достигнет величины энергии активации E или превзойдет ее, составляет $\eta(E) = \exp(-E/RT)$. Если бы каждое колебание приводило к разрыву связи, то число актов реакции в единицу времени в 1 см^3 было бы равно произведению из числа молекул n в этом объеме на частоту колебания молекулы ν , т. е. скорость реакции была бы $\omega = c\nu$. Однако, в действительности не каждое колебание является результативным, поэтому при подсчете скорости реакции следует учитывать лишь долю эффективных колебаний, т. .

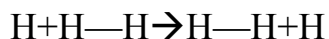
$$\omega = c\nu \exp(-E/RT). \quad (2)$$

Это уравнение, как уже отмечалось, должно выполняться лишь при условии, что время между столкновениями молекул существенно меньше времени, необходимого для разрыва связи, т. е. при относительно больших концентрациях. Сопоставляя уравнение (2) с уравнением для скорости реакций первого порядка $\omega = kc$, найдем, что

$$k = \nu \exp(-E/RT). \quad (3)$$

Определяя по температурной зависимости k величину E , можно вычислить ν при данной температуре. Найденные величины колеблются в пределах $10^{12} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$, что находится в согласии с независимыми измерениями другими методами.

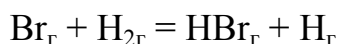
Физический смысл энергии активации. Энергии связей исходных компонент. В рамках рассмотренной теории столкновений не ставился вопрос о физическом смысле энергии активации и ее связи со строением реагирующих молекул. Этой величине давалось лишь формальное определение. Предполагалось, что энергия активации необходима для разрыва сильных химических связей между атомами в молекулах. Поскольку при реакции эти связи должны быть разрушены, можно было бы ожидать, что величина энергии активации должна быть близка к энергии разрываемых связей. Однако это простое предположение не подтверждается опытом. Так, например, в реакции между атомом водорода и молекулой водорода при превращении параводорода в ортоводород



параводород ортоводород

энергия активации составляет ~ 25 кДж/моль, в то время как энергия разрываемой связи в молекуле водорода близка к 435 кДж/моль.

Эмпирически было установлено правило, согласно которому энергия активации в реакциях между атомом и молекулой составляет примерно 5.0 % от энергии разрываемых связей. Если такие реакции являются эндотермическими, то энергия активации составляет 5.0 % от энергии разрываемых связей плюс теплота реакции. Например, энергия связи в молекуле водорода равна 435 кДж, а энтальпия реакции



составляет 69.5 кДж/моль. Таким образом, сумма $(435/100)5 + 69.5 = 91.25$ кДж/моль близка к экспериментально наблюдаемой энергии активации, равной 73.6 кДж/моль.

При реакциях между молекулами, например, $\text{H}_{2\text{r}} + \text{I}_{2\text{r}} = 2\text{HI}_{\text{r}}$ энергия активации составляет часто ~30 % от суммы энергий разрываемых связей. В подобных реакциях энергия активации, как правило, близка к энергии наиболее слабой из разрывающихся связей.

Несовпадение величин энергии активации и энергий разрываемых связей объясняется тем, что на самом деле активация молекулы заключается в преодолении сил отталкивания между реагирующими молекулами.

Рассмотрим случай, когда атом дейтерия приближается к молекуле водорода по линии ее связи. Если атом D приблизится к молекуле на расстояние, равное расстоянию между атомами в молекуле, то ввиду симметричности системы валентные электроны будут охватывать все три ядра.

Такая сложная атомная система может распасться с образованием новой молекулы HD, сопровождающейся уходом атома H. Для того, чтобы подойти на достаточно близкое расстояние к молекуле H_2 атому D необходимо преодолеть силы отталкивания, существующие между насыщенной молекулой и атомом вследствие отталкивания электронных оболочек.

Это отталкивание уменьшается благодаря тому, что по мере приближения атома дейтерия расстояние между атомами водорода в молекуле увеличивается. Следовательно, для того, чтобы произошло столкновение частиц и последующая реакция, требуется затрата энергии. Эта энергия и есть энергия активации, необходимая для преодоления сил отталкивания между частицами.

В рассматриваемом случае вся энергия системы зависит от двух координат: расстояний $\text{H}-\text{D}$ и $\text{H}-\text{H}$.

Вообще, если атом A приближается по линии связи к молекуле BC, то при реакции $\text{A} + \text{BC} = \text{AB} + \text{C}$ энергия зависит от расстояний r_{AB} и r_{BC} . В рассматриваемой реакции атом A может приблизиться к молекуле BC как по линии, являющейся продолжением линии, соединяющей центры атомов B и C, так и по пер-

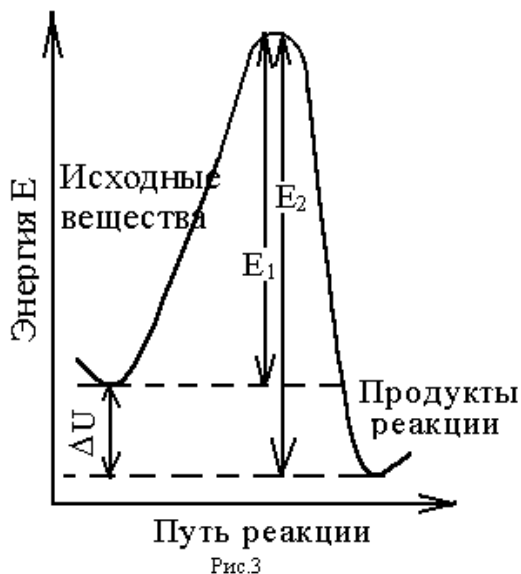
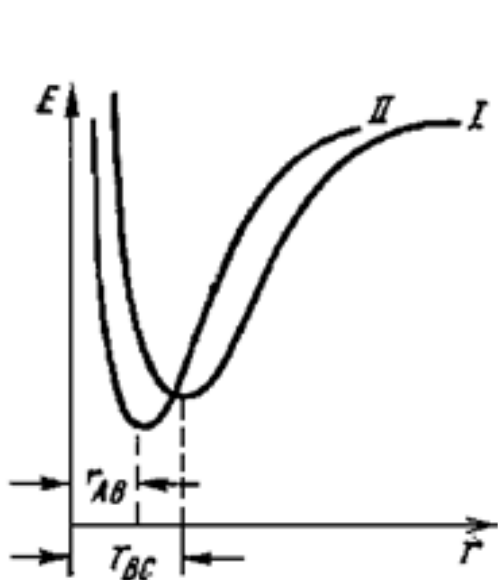


Рис. 2.5 Зависимость потенциальной энергии от расстояния между атомами в молекулах АВ и ВС

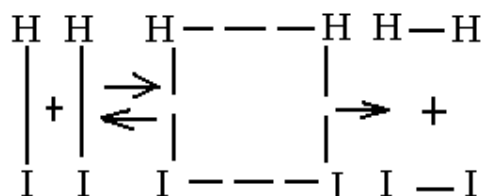
Рис. 2.6. Изменение энергии вдоль пути реакции.

пендикулярному направлению. Очевидно, в первом случае затрата энергии на преодоление сил отталкивания будет меньше, так как атом А взаимодействует преимущественно только с одним атомом (В или С), а не одновременно с двумя. Поэтому наибольший интерес представляет случай, когда все три атома находятся на одной линии. Устойчивым состоянием эти молекул (точки а и б) отвечают минимумы потенциальной энергии. Из рис. 2.5 видно, что конечное и начальное состояния лежат в двух «долинах», разделенных «перевалом» П. Здесь все три атома максимально сближены и образуют как бы одну молекулу. Реакция, т. е. движение системы, состоящей из трех атомов, из начального состояния в конечное соответствует переходу через этот перевал. Такой переход проходит по наиболее выгодному пути, т.е. с наименьшей затратой энергии (наименьшей энергией активации). Он состоит в подъеме по «ущелью», движении через седлообразный «перевал» П и спуске также по «ущелью» в другую «долину». Этот путь называется путем или координатой реакции.

Изменение энергии вдоль пути реакции представлено на рис. 2.6. «Перевал» или «седло», соответствует переходному состоянию, или активированному комплексу, в котором все реагирующие частицы наиболее сближены между собой. В переходном состоянии система имеет максимальную потенциальную энергию на наиболее выгодном пути реакции. Эта максимальная энергия и есть энергия активации.

Таким образом, энергия активации приобретает смысл энергии переходного состояния. Для того чтобы произошла реакция, энергия реагирующей системы должна позволить ей образовать переходное состояние. Вероятность осуществления реакции связывается, следовательно, с вероятностью образования переходного состояния.

Теория активированного комплекса (переходного состояния). Всякая химическая реакция или любой другой молекулярный процесс, протекающий во времени (диффузия, вязкое течение), состоит в непрерывном изменении расстояний между ядрами атомов. При этом конфигурация ядер, отвечающая начальному состоянию, через некоторую промежуточную конфигурацию – активированный комплекс или переходное состояние – превращается в конечную конфигурацию. Например, при реакции диссоциации HI такой активированный комплекс образуется благодаря перегруппировке связей между атомами:



В общем виде реакцию представим в виде $A + B \rightleftharpoons X^* \rightarrow C + D$, где А и В – исходные вещества; X^* – переходное состояние, или активированный комплекс; С и D – продукты реакции.

Вследствие большой скорости образования переходного комплекса оно находится в равновесии с исходными веществами А и В. Таким образом, рассмат-

риваемая реакция состоит из двух последовательных процессов. Первый – это переход А и В в активированное состояние и второй – распад образовавшегося комплекса на продукты С и D. Скорость суммарной реакции определяется наиболее медленным звеном. Будем называть переходным такое состояние, которое представлено точками, лежащими на вершине потенциального барьера на некотором малом отрезке на пути реакции. Заметим, что величина δ не будет фигурировать в конечных результатах.

Теория переходного состояния в отличие от теории столкновений позволяет в принципе вычислить величину предэкспоненциального множителя в уравнении для константы скорости. Поэтому эту теорию часто называют теорией абсолютных скоростей реакций.

Для вычисления абсолютных скоростей реакций необходимо знание функций распределения исходных веществ и переходного состояния, определенных методами статистической термодинамики на основе спектроскопических данных. Величина функции распределения для переходного состояния может быть найдена, если известна поверхность потенциальной энергии.

Скорость распада переходного состояния как наиболее медленного процесса имеет первый порядок. Если переходное состояние представляло бы собой комплекс из двух молекул, то реакция имела бы второй порядок.

Теория переходного состояния показывает, что предэкспоненциальный множитель в выражении для константы скорости мономолекулярных реакций (при высоких температурах) имеет смысл частоты колебания по линии разрываемой связи.

Для бимолекулярных реакций теория переходного состояния позволяет вычислить величину стерического фактора через статистические суммы по колебательным $Z_{\text{кол}}$ и вращательным $Z_{\text{вращ}}$ степеням свободы (табл.).

Малая величина стерического фактора, обуславливающая аномально медленное протекание некоторых реакций, определяется тем, что при образовании переходного состояния происходит замена вращательных степеней свободы ко-

Табл. Стерический фактор в бимолекулярных реакциях с участием молекул различного типов

Типы реагирующих молекул	P
Два атома	1
Атом и двухатомная молекула:	
нелинейный комплекс	$Q_{\text{кол}}/Q_{\text{вращ}}$
линейный комплекс	$(Q_{\text{кол}}/Q_{\text{вращ}})^2$
Атом и многоатомная молекула	$(Q_{\text{кол}}/Q_{\text{вращ}})^2$
Две двухатомные молекулы	
нелинейный комплекс	$(Q_{\text{кол}}/Q_{\text{вращ}})^3$
линейный комплекс	$(Q_{\text{кол}}/Q_{\text{вращ}})^4$
Двухатомная и многоатомная молекула	$(Q_{\text{кол}}/Q_{\text{вращ}})^4$
Две многоатомные молекулы	$(Q_{\text{кол}}/Q_{\text{вращ}})^5$

лебательными. Вероятность вращательного движения, как это следует из величин функций распределения, больше, чем колебательного. В частности, она объясняет причину аномально медленного протекания некоторых реакций с участием сложных молекул.

Таким образом, теория переходного состояния показывает, что при обычных температурах $Z_{\text{кол}}$ близка к единице, $Z_{\text{вращ}}$ колеблется в пределах от 10 до 100. Следовательно, стерический фактор в реакциях с участием сложных молекул изменяется от 10^{-5} до 10^{-10} . В частности, он зависит от вероятности определенного согласования вращательного движения реагирующих молекул. Стерический фактор, таким образом, отражает не статическое положение молекул в пространстве, а динамические процессы.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ.

Задача 1. Определить энергию активации реакции этилена с фтором:



если известны при четырех различных температурах константы скорости этой реакции

T, K	298	365	428	430
$k \cdot 10^{23}$, м ³ /с	4.3	15.6	40	47

Определить стерический фактор реакции.

Решение. На рис. 2.7 приведена зависимость логарифма константы скорости химической реакции k от обратного значения абсолютной температуры T в аррениусовских координатах. Видно, что экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую линию. Обработка приведенных данных дает: $E = 18.8$ кДж/моль, $pZ_0 = 8.3 \cdot 10^{-20}$ м³/с.

Определим величину Z_0 . Молекулярная масса фтора $M_1 = 38 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, вязкость $\eta_1 = 2.55 \cdot 10^{-5}$ Па/с при 323 К, молекулярная масса этилена $M_2 = 28 \cdot 10^{-3}$

кг/моль, вязкость $\eta_2 = 1.1 \cdot 10^{-2}$ Па/с. Приведенная молекулярная масса

$$M_* = \frac{38 \cdot 28}{66} = 16.1 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль.}$$

Используя для определения скорости движения частиц формулу $u = \sqrt{3RT/M_*}$, нетрудно вычислить значение сечения соударения

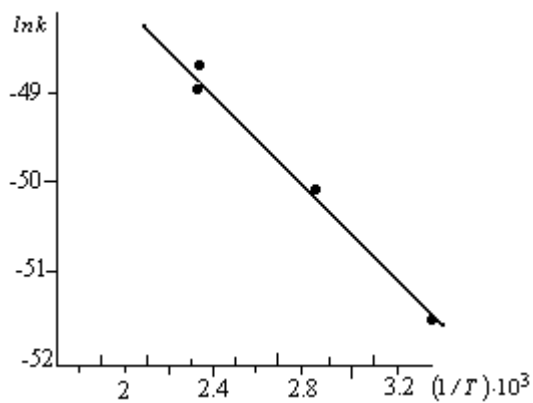


Рис. 2.7. Зависимость константы скорости взаимодействия фтора с этиленом от температуры в координатах Аррениуса.

$$\begin{aligned}\sigma_{12} &= \frac{\pi}{4} \left(\sqrt{\frac{M_1 u_1}{3\pi\eta_1 N_A}} + \sqrt{\frac{M_2 u_2}{3\pi\eta_2 N_A}} \right) = \\ &= \frac{3.14}{4} \left(\sqrt{\frac{38 \cdot 4.6 \cdot 10^2}{3 \cdot 3.14 \cdot 2.55 \cdot 10^{-5} \cdot 6.02 \cdot 10^{26}}} + \sqrt{\frac{28 \cdot 5.4 \cdot 10^2}{3 \cdot 3.14 \cdot 1.1 \cdot 10^{-5} \cdot 6.02 \cdot 10^{26}}} \right) = \\ &= 0.55 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2\end{aligned}$$

где u_1 и u_2 – средние квадратические скорости движения молекул 1 и 2.
Относительная скорость движения молекул при температуре 323 К

$$\bar{u} = \left(\frac{8RT}{\pi M^*} \right)^{1/2} = \left(\frac{8 \cdot 8310 \cdot 323}{3.14 \cdot 16.1} \right)^{1/2} = 6.5 \cdot 10^2 \text{ м/с}$$

Отсюда

$$Z_0 = \sigma \bar{u} = 0.55 \cdot 10^{-18} \cdot 6.5 \cdot 10^2 = 3.57 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$$

Следовательно, стерический фактор равен

$$p = \frac{8.3 \cdot 10^{-20}}{3.57 \cdot 10^{-16}} = 2.32 \cdot 10^{-4}.$$

Ответ: $E = 18.8 \text{ кДж/моль}$, $p = 2.32 \cdot 10^{-4}$.

Задача 2. Рассчитать общее число столкновений в единице объема за единицу времени молекул А и В, если в смеси содержится 2/3 всех молей сорта А и 1/3 всех молей сорта В. Массы молекул сорта А и В соответственно равны: $m_A = 4.65 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$, $m_B = 5.31 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$; диаметры молекул А и В составляют: $d_A = 4.5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$; $d_B = 3.6 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Давление в смеси $P = 1.47 \cdot 10^5 \text{ Па}$, температура смеси $T = 900 \text{ К}$.

Решение. Общее число столкновений молекул за 1с в 1 м^3 можно определить из выражения $Z = \bar{u} \sigma_{AB} n_A n_B$, где $\bar{u} = [8k_B T / (\pi m)]^{0.5}$ – средняя относительная скорость молекул при температуре T (средняя тепловая скорость), м/с; $m = m_A m_B / (m_A + m_B)$ – приведенная масса молекул (вводится из выражения для упругого соударения частиц), кг; m_A, m_B – масса молекул А и В, кг; $\sigma_{AB} = \pi(r_A + r_B)^2$ – площадь сечения взаимодействия сталкивающихся молекул, м^2 . Согласно уравнению состояния газа (согласно уравнению состояния идеального газа число молекул в единице объема i -го компонента в многокомпонентной смеси $n_i = x_i P_{\text{общ}} / (kT)$, где x_i – молярная доля i -го компонента):

$$n_A = \frac{2}{3} \cdot \frac{1.47 \cdot 10^5}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 900} = 7.89 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3};$$

$$n_B = \frac{1}{3} \cdot \frac{1.47 \cdot 10^5}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 900} = 3.94 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}.$$

Сечение соударений

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

Приведенная масса молекул

$$m = \frac{4.65 \cdot 10^{-26} \cdot 5.31 \cdot 10^{-26}}{4.65 \cdot 10^{-26} + 5.31 \cdot 10^{-26}} = 2.5 \cdot 10^{-26} \text{ кг.}$$

Средняя относительная скорость

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 900}{3.14 \cdot 2.5 \cdot 10^{-26}}} = 1.13 \cdot 10^3 \text{ м/с.}$$

Теперь можно определить общее число соударений

$$Z = 1.13 \cdot 10^3 \cdot 51.5 \cdot 10^{-20} \cdot 7.89 \cdot 10^{24} \cdot 3.94 \cdot 10^{24} = 1.81 \cdot 10^{34} \text{ (м}^3 \cdot \text{с)}^1.$$

Ответ: $Z = 1.81 \cdot 10^{34} \text{ (м}^3 \cdot \text{с)}^{-1}$.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ.

- Доказать, что размерность константы скорости химической реакции первого порядка равна $[k] = \text{с}^{-1}$; размерность константы скорости второго порядка, если скорость определяется изменением численной концентрации реагентов за единицу времени, $-[k] = \text{м}^3/\text{с}$.
- Доказать, что размерность константы скорости второго порядка
- Показать, что обработка экспериментальных данных зависимости скорости химической реакции второго порядка в аррениусовских координатах ($\ln k$ от $1/T$) дает возможность определить отношение статистических сумм по вращательных и колебательных степенях свободы многоатомных реагируемых и исходных веществ, взятое в пятой степени, называемое стерическим фактором.
- Определить скорость реакции между молекулами А и В, если молярное содержание компонентов в смеси равно, массы молекул равны между собой, $m_A = m_B = 5.31 \cdot 10^{-26}$ кг, а радиусы молекул соответственно равны $r_A = 1.8 \cdot 10^{-10}$ м, $r_B = 2.4 \cdot 10^{-10}$ м. Давление смеси $P = 10^5$ Па, температура смеси $T = 1000$ К. Выделить долю активных столкновений при $E = 168$ МДж/кмоль, считая стерический фактор равным 0.7.
- Определить скорость реакции между молекулами А и В при содержания в смеси 20% молекул А с массой $m_A = 8/7 \cdot 10^{-26}$ кг и 80% молекул В с массой $m_B = 3.15 \cdot 10^{-26}$ кг. Радиусы молекул соответственно равны $r_A = 5.5 \cdot 10^{-10}$ м и $r_B = 2.12 \cdot 10^{-10}$ м. Давление смеси $P = 3 \cdot 10^5$ Па, а температура смеси $T = 1500$ К. Энергия активации $E = 83.5$ МДж/кмоль, стерический фактор $P = 0.1$. Как изменится скорость реакции при увеличении температуры до 2000 К?
- Сравнить скорости реакции образования HCl в начальный момент по реакциям $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ (1) (простой механизм) и одной из реакций цепного механизма $\text{H}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$ (2), если $C_{\text{Cl}_2} = C_{\text{H}_2} = 2.83$ моль/м³, а концентрация атомарного хлора $C_{\text{Cl}} = 6.15$ моль/м³, $T = 600$ К, энергии активации реакций равны $E_1 = 167.5$ МДж/кмоль, $E_2 = 25.1$ МДж/кмоль, диаметр молекул соответственно равен $d_{\text{H}_2} = 2.74 \cdot 10^{-10}$ м, $d_{\text{Cl}_2} = 4.5 \cdot 10^{-10}$ м. Диаметр атома хлора принять равным $d_{\text{Cl}} = 2.3 \cdot 10^{-10}$ м. Стерический фактор $P = 1$.
- Определить скорость реакции и время разложения 1%-ного йодистого водорода при температуре $T_1 = 750$ К и $T_2 = 650$ К и концентрации $n_{\text{HI}} = 0.06 \cdot 10^{26}$ м⁻³, если известно, что энергия активации $E = 186.3$ МДж/кмоль, диаметр молекулы HI $d_{\text{HI}} = 3.4 \cdot 10^{-10}$ м. Стерический фактор $P = 1$.

III. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И МАССОПЕРЕНОС ПРИ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ.

§3.1. Особенности протекания гетерогенно-каталитических реакций.

Катализатором называется вещество, которое существенно увеличивает скорость реакции, оставаясь химически неизменным после ее окончания и не входящего в состав продуктов химической реакции. Гетерогенным катализом принято называть увеличение скорости химической реакции между газообразными веществами при воздействии катализаторов, образующих самостоятельную фазу и отделенных от реагирующих веществ границей раздела. Наиболее распространен случай, когда твердый катализ (контакт) ускоряет реакцию между газообразными реагентами или реакцию в растворе. Каталитическая реакция протекает обычно на поверхности твердого катализатора и обусловлена активацией молекул реагентов при взаимодействии с поверхностью.

Механизм гетерогенного катализа весьма сложен. Принято считать, что гетерогенные каталитические реакции протекают, по крайней мере, через пять основных стадий:

- 1) массоперенос реагирующих компонент к поверхности катализатора (концентрационная диффузия, термодиффузия, бародиффузия, вынужденная и естественная конвекция);
- 2) адсорбция (сгущение) газообразных реагентов на поверхности в результате действия сил Ван-дер-Ваальса;
- 3) химическая реакция на поверхности – образование активированных промежуточных соединений (катализатор – исходные реагенты) и их распад с появлением продуктов реакций ;
- 4) десорбция газообразных продуктов;
- 5) массоперенос продуктов реакции от поверхности катализатора в газообразную фазу.

Обычно полагают, что только одна из стадий определяет общую скорость реакции, т.е. **общая скорость реакции** определяется **скоростью наиболее медленной стадии**.

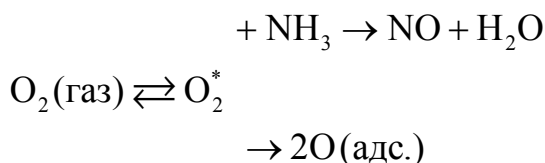
Адсорбция. Ускоряющее действие гетерогенного катализатора связано с экзотермическим процессом адсорбции активного комплекса на катализаторе. Необходимо, но недостаточно для протекания реакции на поверхности твердых катализаторов является возникновение хемосорбции, т.е. притяжения между молекулами поверхности твердого тела (адсорбента) и молекулами газа (адсорбата) силами притяжения родственными силам, проявляющимся при образовании химических связей.

На хемосорбцию оказывают влияние физическое состояние поверхности и её химический состав. Поверхность катализатора неоднородна и химические реакции протекают лишь на определённых участках поверхности. Эти участки обычно называют активными участками или активными центрами. Следует отметить, что хемосорбция ограничена образованием мономолекулярного слоя и, таким образом, является одной из стадий реакции на поверхности, поскольку валентные силы быстро убывают с увеличением расстояния.

Для участия в последовательных каталитических превращениях хемосорбированная частица (атом, молекула) должна быть активирована, т. е. переведена в более реакционно способное (по сравнению с исходным) состояние. Этот процесс может требовать затраты энергии (преодоления энергетического барьера), протекать медленно и оказаться лимитирующей стадией гетерогенного катализа (активированная адсорбция). Примером процесса, лимитируемого активированной адсорбцией, является синтез NH_3 на железном катализаторе, скорость которого определяется адсорбцией N_2 на поверхности Fe.

Причины активированной адсорбции при гетерогенном катализе могут быть различными. Больших энергетических затрат может потребовать перестройка поверхностной структуры катализатора. Элементарными процессами активации может быть также перенос электрона от катализатора к хемосорбированным молекулам с образованием ионов или свободных радикалов, подвод энергии к адсорбированной частице с образованием колебательно- или электронно-возбужденных молекул, взаимная ориентация атомов или атомных групп хемосорбированных молекул, благоприятная для последовательного образования реакционно способных комплексов и др.

Во многих процессах гетерогенного катализа адсорбция реагирующих веществ на поверхности катализатора происходит через образование так называемого предсорбционного состояния, или прекурсора, которое далее либо участвует в катализе, либо препятствует ему. Пример – образование на поверхности слабо связанного прекурсора O_2^* , диффундирующего к различным активным центрам, на которых он может либо перейти в прочно адсорбированный атомарный кислород, либо взаимодействовать, например, с молекулой NH_3 , адсорбированной на Pt:



Установлено, что число мест на поверхности катализатора для адсорбции O_2 в виде прекурсора значительно больше числа активных центров каталитического превращения. Предполагается, что прекурсором может быть колебательно- или электронно-возбужденная молекула.

На атомарно чистых поверхностях металлов (свободных от адсорбированных частиц) все атомы (их число $\sim 10^{19} \text{ м}^{-2}$) являются активными центрами. Для большинства оксидных катализаторов число активных центров меньше, чем для металлов, и составляет $10^{14} - 10^{18} \text{ м}^{-2}$. Число молекул, подвергающихся превращениям на одном активном центре в секунду, для многих реакций составляет от 10^{-2} до 10^2 с^{-1} , однако возможны как существенно меньшие, так и большие значения.

Механизмы каталитического превращения. Существуют два основных механизма каталитического превращения на поверхности катализатора.

В случае механизма Ленгмюра-Хиншельвуда в реакции участвуют только адсорбированные частицы, а скорость реакции пропорциональна степени за-

полнения θ поверхности (долям поверхности, занятым адсорбированными частицами). При этом предполагается, что адсорбция на любом ее участке проходит с одинаковым тепловым эффектом и имеет место только взаимодействие между адсорбирующей молекулой и поверхностью адсорбента (катализатора); между собой молекулы в адсорбционном слое не взаимодействуют. Скорость реакции пропорциональна степеням заполнения поверхности, занятых адсорбированными частицами. Для реакции типа $A + B \rightarrow$ продукты скорость превращения выражается соотношением:

$$W = kS\theta_A\theta_B$$

где θ_A и θ_B – заполнения поверхности молекулами A и B, соответственно, определяемые в случае однородной поверхности и обратимой адсорбции изотермой Ленгмюра. Здесь S – площадь поверхности катализатора.

Уравнение изотермы Ленгмюра позволяет связать степень заполнения θ адсорбирующихся молекул с числом соударяющихся частиц и от парциального давления данного газа в исходной смеси:

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp}, \quad b = \frac{\alpha \exp(q/kT)}{k_g (2\pi mk_B T)^{1/2}},$$

где b – коэффициент адсорбции, p – парциальное давление молекул активного компонента в газовой смеси, α – коэффициент аккомодации, m – масса молекул активного компонента, k_B – постоянная Больцмана, q – теплота адсорбции, рассчитанная на 1 молекулу.

При малых давлениях и малых значениях b знаменатель близок к 1 и реакция имеет первый порядок, т.е. скорость гетерогенно-каталитической реакции $W = kSbp$. При больших давлениях и сильной адсорбции в знаменателе можно пренебречь единицей и наблюдается нулевой порядок реакции, т.е. $W = kS$.

Для каталитического превращения на поверхности катализатора возможно применение так называемого **ударного механизма (механизма Ридила-Или)**, когда частица активного компонента из газовой фазы сталкивается с адсорбированной на поверхности частицей, образуя продукты реакции. В этом случае

$$W = kp_A\theta_B,$$

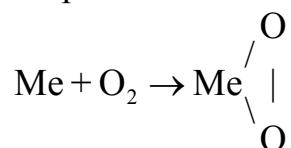
где p_A – парциальное давление реагента A.

Однако установлено, что прочно адсорбированные молекулы могут непосредственно взаимодействовать между собой, лишь если они занимают соседние активные центры (соседние атомы поверхности катализатора), что в большинстве случаев маловероятно. Как правило, для гетерогенного катализа необходимо, чтобы одна из частиц перешла в состояние слабой адсорбции и продиффундировала ко второй частице. Элементарной стадией катализа при этом может оказаться именно поверхностная диффузия.

Согласно идее о действии гетерогенного катализатора, он образует с одним из реагентов промежуточное соединение, активируя данный реагент и облегчая реакцию. Каталитическое действие весьма специфично, т. е. определённые реакции катализируются только соответствующими катализаторами. Очевидно, требуется не только сближение реагирующих молекул. Согласно данным ад-

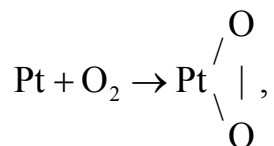
сорбция рассматривается как условие, необходимое, но не достаточное для протекания реакции на поверхности твёрдых катализаторов.

Активные центры каталитических процессов. Состав активного центра определяется в первую очередь числом и типом разрываемых связей молекул в первоначальном акте активации, задающем дальнейшее течение процесса. Так, для всех окислительных процессов типичным активным центром является одноатомный ансамбль. Это подтверждает предположение А. Н. Баха, считавшего первым актом окислительного процесса активацию кислорода путём образования промежуточного соединения пироксидного типа по схеме

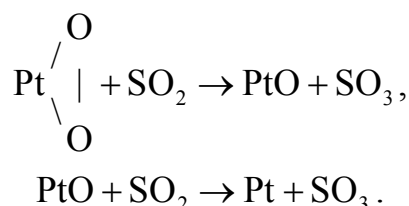


Например, механизм окисления сернистого газа на платине и палладии может быть изображён следующей схемой:

1. активация кислорода при образовании адсорбционного соединения с катализатором:



2. передача активного кислорода молекуле SO_2



Поскольку активация кислорода происходит при взаимодействии молекулы O_2 с одним атомом металла, активный центр имеет наиболее простую одноатомную структуру.

Весь накопленный к настоящему времени материал показывает, что при гидрировании и дегидрировании универсальным активным центром является двухатомный ансамбль с двойной $\text{C}=\text{C}$ и тройной $\text{C}\equiv\text{C}$ связью, а также $\text{C}=\text{N}$. Этому соответствует «определяющая» стадия гидрогенизационного катализа, во время которой происходит разрыв связей, таких как $\text{H}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{C}$, и образование двух новых ($\text{C}-\text{H}$).

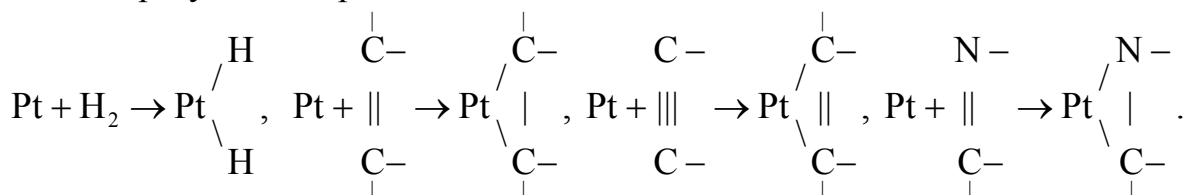
Для многих случаев гидрирования помимо двухатомных центров бывают активными и шестиатомные активные центры. В таком случае кривые активности имеют несколько максимумов в зависимости от степени заполнения. Данное явление характерно не только для гидрирования, но и в ещё большей степени и для жидкофазного разжижения перекиси водорода. В некоторых случаях активность единичного центра растёт примерно пропорционально числу атомов в нём.

Однако, не простое геометрическое соответствие между центрами реагирующей молекулой определяет состав активного центра. Сложность активного

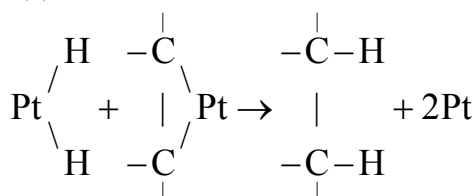
центра обусловлена не сложностью строения превращаемых молекул, а сложностью самого каталитического процесса. В этом отношении характерен пример каталитического синтеза аммиака на железе, который независимо от химической природы носителя (уголь, алюмогель, асбест, кристаллическое железо) идёт на трёхатомном активном центре. Хотя превращающиеся молекулы просты, но происходящий процесс сложен: он должен привести к разрыву четырёх существовавших в исходных молекулах и образованию шести новых связей.

Необходимость ансамблей из нечётного числа атомов платины в реакции разложения перекиси водорода В. П. Лебедев объясняет тем, что процесс идёт через образование промежуточного активного продукта состава PtO_2 . Для образования этого соединения необходимо, чтобы атом платины обладал двумя свободными валентностями. Внешняя электронная оболочка атома платины может находиться в состояниях $5d^9 6s^1 5d^{10} 6s^0$ и $5d^8 6s^2$. Первое из этих состояний обладает двумя свободными валентностями, которые служат для образования промежуточного соединения. Два последних неактивны, но не исключена возможность их активирования за счёт теплоты образования промежуточного соединения (PtO_2 , $\Delta H = -30$ ккал·моль⁻¹). Если два атома платины находятся на достаточно близком расстоянии, то и в активном состоянии за счёт спинового взаимодействия между s- и d-оболочками обоих атомов они будут взаимно валентнонасыщенными. Поэтому только в ансамблях, состоящих из нечётного числа атомов платины, один из них будет обладать двумя свободными валентностями, и, следовательно, только такие ансамбли будут каталитически активными.

В случае гидрирования ненасыщенных связей атом платины, обладающий двумя свободными валентностями, способен образовывать промежуточные соединения в результате процессов типа



Однако для того, чтобы осуществилось приводящее к образованию конечных продуктов перераспределение связей



необходимо, чтобы оба атома платины, адсорбирующих исходные вещества, находились на достаточно близком расстоянии друг от друга. Однако платиновый дублет с наибольшей вероятностью находится в валентнонасыщенном состоянии и поэтому при гидрировании оказывается обязательным активирование его валентностей. Оно может происходить за счёт экзотермичности – образование первого компонента – промежуточного соединения платины с водородом. Образование этого соединения освобождает валентности второго атома плати-

ны, входящего в двухатомный ансамбль. В трёхатомном ансамбле в результате конкурирующего процесса взаимодействия двух атомов платины, по-видимому, освобождаются только две валентности одного атома, что приводит к возможности образования только одного компонента промежуточного соединения. В четырёхатомном ансамбле квадрупольное взаимодействие между валентными электронами делает этот ансамбль слабо способным к активированию валентности, и его активность проявляется только в редких случаях гидрирования сильно насыщенных связей (например, тройная связь в **диметилацеталенилкарбиноле**).

Отсюда следует и один из основных принципов гетерогенного катализа: катализатор обладает физическим или химическим сродством к одному или нескольким реагентам.

Важно не только одно сродство катализатора к реагирующему веществу, но и неустойчивость получающегося соединения, которое легко распадается при взаимодействии со вторым реагирующим компонентом на продукты реакции и вновь готовый к действию катализатор.

Массивный металлический катализатор работает только своей поверхностью, которая составляет, по количеству действующего вещества, ничтожную долю всей массы катализатора. Поэтому уже давно стали употребляться адсорбционные катализаторы, приготовляемые нанесением тонкого слоя активного вещества на каталитически недействительный носитель. В качестве носителей чаще всего употребляются вещества с высокоразвитой поверхностью: уголь, пемза, кизельгур, стекло, фарфор и др.

Десорбция продуктов. Простая десорбция происходит путем разрыва связи молекулы продукта с поверхностью. Прочность химической связи составляет 200-400 кДж/моль и существенно превышает энергию активации каталитической реакции. В условиях гетерогенного катализа часто происходит не простая десорбция, а десорбция через ассоциативный комплекс, почти не требующая затрат энергии.

Для огромного большинства катализаторов, предварительное их прогревание, начиная с некоторой, характерной для каждого катализатора температуры, приводит к понижению, а при дальнейшем увеличении температуры прогрева – и к полной потере активности. Происходит, как говорят, «спекание» катализатора. Носитель препятствует спеканию, повышая срок и температурный интервал действия катализатора. Благодаря этому оказывается возможным во многих случаях повышать температуру проведения процесса, ускоряя его и повышая выход продукта реакции.

Зависимость от температуры скорости каталитического превращения. Молекулярно-кинетическое обоснование закона Аррениуса и закона действующих масс для гетерогенных химических реакций. Для огромного числа каталитических процессов выполняется соотношение типа уравнения Аррениуса для константы скорости реакции k на основании которого обычным путем может быть определена энергия активации:

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

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная.

Действительно, с точки зрения молекулярно-кинетической теории скорость гетерогенно-каталитической реакции определяется числом активных столкновений молекул активного компонента (окислителя) об поверхность катализатора, т.е. соударений, при которых нормальная составляющая кинетической энергии относительного поступательного движения к поверхности катализатора достаточна для преодоления энергетического барьера реакции:

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

Заменяя переменную интегрирования на y с помощью соотношения $u_x^2 - \frac{2\varepsilon}{m} = y$, нетрудно преобразовать интеграл к виду

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

С учетом $E = \varepsilon N_A$, $R = k N_A$, $M = m_* N_A$ получаем выражение для скорости гетерогенно-каталитической реакции, определяемой числом активных соударений:

$$W_a = Z_a \sim n_a \sqrt{T} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

Рассмотрим путь реакции в газовой фазе и на твердом катализаторе. Кривая потенциальной энергии для гомогенного процесса имеет обычный вид, поднимаясь на величину энергии активации $E_{\text{гом.}}^a$ и убывает до уровня энергии конечных продуктов. В случае гетерогенного процесса сначала происходит адсорбция исходных веществ, которой соответствует энергия активации $E_{\text{адс.}}^a$. Поскольку адсорбция является экзотермическим процессом, $\Delta H_{\text{адс.}}$ отрицательна и система в целом переходит на более низкий энергетический уровень. Для того, чтобы осуществилась реакция, должен возникнуть активный комплекс с энергией активации $E_{\text{гет.ист.}}^a$, адсорбированный на поверхности катализатора. Трудно утверждать в каких соотношениях находятся $E_{\text{гом.}}^a$ и $E_{\text{гет.ист.}}^a$. После перехода через потенциальный барьер на поверхности катализатора находятся адсорбированные продукты реакции. Затем, с энергией активации $E_{\text{дес.}}^a$, происходит десорбция в газовую фазу. Тепловой эффект гетерогенной реакции равен тепловому эффекту гомогенной реакции. Между тем в гетерогенном процессе энергетический уровень активного комплекса понижен по сравнению с гомогенным на величину теплоты адсорбции активного комплекса на данном катализаторе

$\Delta H_{\text{адс. акт. комп.}}$. Таким образом, определяемая из опыта по уравнению Аррениуса энергия активации, так называемая “кажущаяся” энергия активации $E_{\text{гет. каж.}}^a$, меньше $E_{\text{гом.}}^a$ на $\Delta H_{\text{адс. акт. комп.}}$, т. е. $E_{\text{гет. каж.}}^a = E_{\text{гом.}}^a - Q_{\text{адс. акт. комп.}}$.

Что же касается, так называемой “истинной” энергии активации гетерогенной реакции, то она связана с теплотой адсорбции исходных веществ. Если принять, что предэкспоненциальные члены в выражениях для констант скорости гетерогенной и гомогенной реакции равны, то выражения для этих констант примут вид:

$$k_{\text{гом.}} = C \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{гом.}}^a}{R \cdot T}\right) \quad \text{и} \quad k_{\text{гет. каж.}} = C \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{гет. каж.}}^a}{R \cdot T}\right),$$

а достигаемое в гетерогенной каталитической реакции возрастание скорости по сравнению с гомогенной реакцией будет равно

$$\frac{k_{\text{гет. каж.}}}{k_{\text{гом.}}} = \frac{\exp\left(-\frac{E_{\text{гет. каж.}}^a}{R \cdot T}\right)}{\exp\left(-\frac{E_{\text{гом.}}^a}{R \cdot T}\right)} = \exp\left(\frac{E_{\text{гом.}}^a - E_{\text{гет. каж.}}^a}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta H_{\text{адс. акт. комп.}}}{R \cdot T}\right)$$

Ускоряющее действие гетерогенного катализатора связано с экзотермическим процессом адсорбции активного комплекса на катализаторе. Однако не

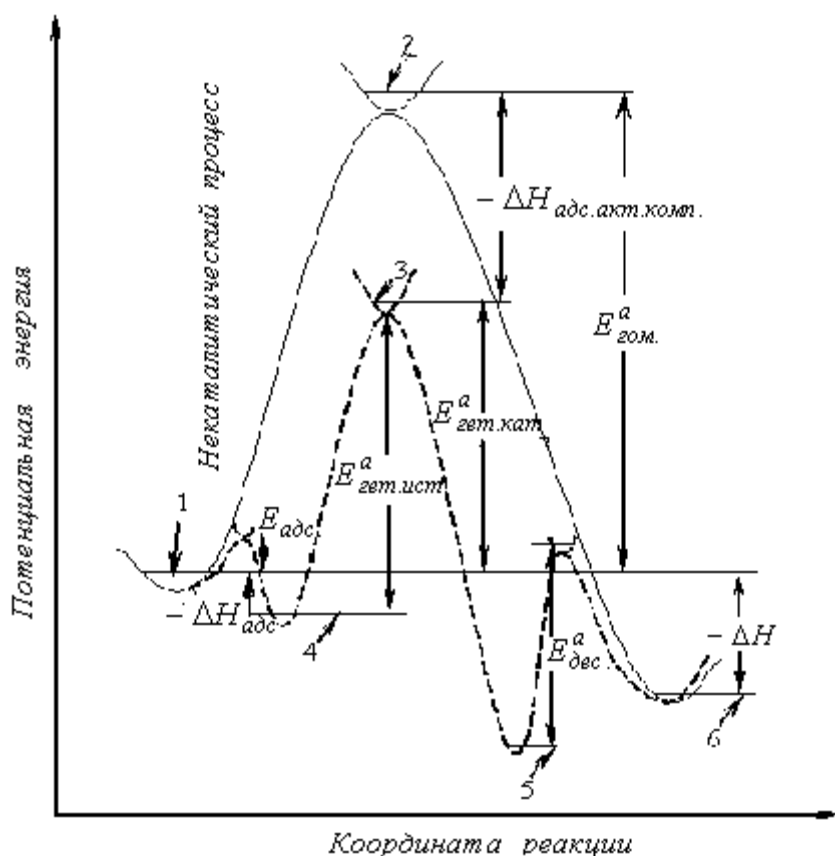


Рис. 3.1. Зависимость потенциальной энергии от координаты гетерогенно-каталитической реакции, протекающей на поверхности твердого катализатора.

следует забывать, что этот результат получен в предположении, что предэкспоненциальные члены в обоих случаях (гомогенная и гетерогенная реакции) равны. Энергии активации изменяются мало, и практически можно было бы принять для них некоторую среднюю величину, скорости процесса, отнесенные к равным поверхностям катализаторов, разнятся в 10 раз. Эта разница целиком может быть отнесена за счет предэкспоненциальных членов. Объяснить такое расхождение можно исходя из предположения, что активна не вся поверхность катализатора, а только отдельные ее участки, так называемые активные центры. Число этих центров может быть различным для разных активных образцов и соответственно будет различна скорость процесса, несмотря на приближенное равенство энергий активации.

Таким образом, приходим к выводу, что помимо ускоряющего эффекта адсорбционного сродства катализатора оказывает влияние число активных центров на поверхности катализатора, сказывающееся на величине предэкспоненциального члена в выражении для константы скорости реакции.

Энергии активации одной и той же реакции различны на различных катализаторах.

Катализаторы-полупроводники. Согласно электронной теории гетерогенного катализа, каталитическая активность полупроводников связана с объемной концентрацией носителей тока (электронов и дырок). Адсорбция частицы на поверхности полупроводника приводит к образованию дополнительного (примесного) энергетического уровня в запрещенной зоне. Переход электрона или дырки на этот уровень изменяет их объемную концентрацию и свойства поверхности (например, работу выхода электрона), на которой возникают заряженные центры, участвующие в каталитическом превращении.

Наиболее важную роль в гетерогенном катализе играют полупроводники, представляющие собой соединение элементов VI группы периодической системы (O, S, Se, Te) с переходными металлами (обычно оксиды или сульфиды металлов). Каталитические свойства этих веществ определяются наличием у атомов переходных металлов нескольких степеней окисления, которые в условиях катализа легко изменяются в результате переноса электрона от атома другого реагента. Важно также наличие у поверхностных атомов переходных металлов низкоэнергетических d – орбиталей разной симметрии. Это позволяет связать каталитическую активность их оксидов и сульфидов с электронной конфигурацией d – орбиталей, а также с возможностью образования промежуточных поверхностных соединений типа комплексных. Максимальна активность оксидов с электронной конфигурацией катионов d^3 (Cr_2O_3 , MnO_2) и $d^6 - d^8$ (Co_3O_4 , NiO), минимальна с конфигурацией d^0 . (TiO_2), d^5 (Fe_2O_3), d^{10} (ZnO , Cu_2O).

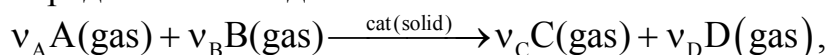
Катализаторы-металлы. Металлы обычно значительно активнее оксидов и обладают более универсальным каталитическим действием, хотя, как правило, менее селективны. Наиболее универсальны металлы VIII группы периодической системы, особенно Pt и Pd, катализирующие различные реакции окисления, гидрирования, дегидрирования и т. д. при низких температурах (комнатной и более низких). Каталитическая активность определяется электронной конфигурацией и симметрией d – орбиталей поверхностных атомов. В химическом

взаимодействии с молекулами реагирующих на поверхности веществ участвуют только те d – орбитали, которые направлены от поверхности наружу и имеют одинаковую группу симметрии с молекулярными орбиталями реагентов. Металлы, находящиеся в конце переходных периодов, имеют в d – оболочке дырки (отсутствие электронов), что облегчает их участие в каталитическом превращении. Металлы, находящиеся в начале периода, обычно образуют прочную связь с молекулами реагентов. Это приводит к образованию фаз (поверхностных или объемных) оксидов, гидридов и т. п. и снижению каталитической активности металла. Так, Ni активен в реакциях гидрирования, а Cu малоактивна. При сплавлении активных металлов VIII группы с неактивными металлами Iб группы каталитическая активность уменьшается вследствие заполнения d – оболочки электронами. Например, для сплавов Cu – Ni падение активности наступает при составе 53% Cu и 47% Ni, когда s – электроны Cu заполняют d – оболочку Ni.

Кроме того, в структурно-чувствительных реакциях активность катализатора зависит от выхода на поверхность кристаллических граней, ребер, концентрации дислокаций. Так, в синтезе NH_3 на монокристаллах Fe наибольшей активностью обладает грань (111), в гидрогенолизе углеводородов на Pt и Pd – ребра монокристаллов; необходимый для реакции H_2 диссоциирует на ребрах и диффундирует к активным центрам, на которых происходит каталитическое превращение.

§3.2. Кинетика химических реакций и массообмен при гетерогенно-каталитических реакциях.

Формальное уравнение гомофазной гетерогенно-каталитической окислительной реакции представим в виде:



где v_A, v_D – стехиометрические коэффициенты для исходных компонент, v_C, v_D – стехиометрические коэффициенты для продуктов реакции, A – горючий компонент B – окислитель, C и D – продукты реакции.

Скорость гомофазной гетерогенно-каталитической реакции, при содержании в газообразной среде активного компонента (горючего вещества) в недостатке, прямо пропорциональна относительной массовой концентрации активного компонента вблизи поверхности катализатора:

$$W_a = k \rho_{gs} C_{as}, \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (3.1)$$

Согласно закону Клайперона-Менделеева, плотность газа уменьшается с ростом температуры газа и увеличивается с ростом давления:

$$\rho_{gs} = \rho_{g0} \left(\frac{T_0}{T_{gs}}\right) \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right), \quad T_{gs} = T_s.$$

Используя модель приведенной пленки, плотность массового потока активного компонента на поверхности катализатора с учетом переноса массы за счет термодиффузии определим как:

$$j_a = \beta_a \rho_g \left((C_a - C_{as}) + \frac{k_T}{T_{g^*}} (T_{gs} - T_{g\infty}) \cdot \left(\frac{D_a}{a_g} \right)^m \cdot \frac{M_a}{M_g} \right), \quad (3.2)$$

$$\beta_a = \frac{D_a}{\delta_D} = \frac{D_a \text{Sh}}{d}, \quad D_a = D_0 \left(\frac{T_{g^*}}{T_0} \right)^n \cdot \frac{P_0}{P}, \quad \text{Sh} = \text{Nu}_D,$$

$$T_{g^*} = \frac{T_{gs} + T_{g\infty}}{2}, \quad \rho_g = \rho_{g0} \left(\frac{T_0}{T_{g^*}} \right) \cdot \left(\frac{P}{P_0} \right).$$

Термодиффузионное отношение k_T можно рассчитать по следующей приближенной формуле:

$$k_T = \frac{D_T}{D_a} = (2 - n) \frac{M_g}{M_a} C_a.$$

Для «легкого» компонента ($M_a < M_g$, например, водорода в воздухе) термодиффузионное отношение положительное $k_T > 0$, для «тяжелого» ($M_a > M_g$, например, углекислого газа в воздухе) – отрицательное $k_T < 0$.

Для цилиндрического катализатора критерий Нуссельта при вынужденной конвекции ($Re = \text{???}$) определяется по следующей формуле:

$$\text{Nu} = 0.35 + 0.5 \cdot \text{Re}^{\frac{1}{2}}, \quad \text{Re} = \frac{V \cdot d}{v_g},$$

$$v_g = \frac{\lambda_g}{c_g \cdot \rho_g} \text{Pr}, \quad \text{Pr} = \frac{v_g}{a_g}, \quad a_g = \frac{\lambda_g}{c_g \rho_g}.$$

При естественной конвекции критерий Нуссельта слабо увеличивается с ростом интенсивности естественной конвекции, определяемой критерием Грасгофа:

$$\text{Nu} = 1.18 (\text{Gr} \cdot \text{Pr})^m, \quad \text{Gr} = \frac{gd^3}{v_g^2} \cdot \frac{(T - T_g)}{T_0}, \quad n = \frac{1}{8} \div \frac{1}{3}.$$

Для неподвижного цилиндра $\text{Nu} = 0.45 - 0.5$.

Для сферического катализатора, обдуваемого потоком газа справедлива формула Сокольского $\text{Nu} = 2 \left(1 + 0.08 \text{Re}^{2/3} \right)$ при $\text{Re} < 200$. При малых значениях числа Re критерий Нуссельта для сферы стремится к предельному постоянному значению $\text{Nu} = 2$.

Здесь C_{as} , C_a – относительная массовая концентрация активного компонента на поверхности катализатора и вдали от него, k , k_0 – соответственно константа скорости химической реакции и предэкспоненциальный множитель, м/с; E – энергия активации, Дж/моль; $R = 8.31$ – универсальная газовая постоянная,

Дж/моль К; j_a – плотность массового потока, кг/м² с; D_a , D_T – коэффициенты концентрационной диффузии и термодиффузии активного компонента, м²/с; ρ_{gs} , ρ_g – плотность газовой смеси на поверхности частицы и средняя по приведенной пленке, кг/м³; T_s , T_{gs} – температура поверхности катализатора и газа вблизи нее, К; $T_{g\infty}$ – температура газовой смеси на границе приведенной пленки, К; T_{g*} – средняя температура газовой смеси по приведенной пленке, К; δ_D , δ_T – диффузионная и тепловая толщина приведенной пленки, м; k_T – безразмерный коэффициент термодиффузии; P – давление, Па; d – диаметр цилиндрического или сферического катализатора, м; ν_g – кинематическая вязкость газа, м²/с; a_g – коэффициент температуропроводности газовой среды, м²/с; β_a – коэффициент массообмена, м/с; M_a – молярная масса активного компонента, кг/моль; M_g – молярная масса газа, кг/моль; n – показатель степени в зависимости коэффициента диффузии от температуры.

Определим поверхностную относительную массовую концентрацию активного компонента. Для этого скорость химической реакции по активному компоненту (*масса, израсходованная в химической реакции за единицу времени на единице поверхности катализатора*), протекающей на поверхности катализатора, приравняем плотности массового потока активного компонента (*масса, переносимая за единицу времени к единичной поверхности катализатора*) на этой поверхности:

$$W_a = j_a \cdot$$

Используя (3.1) и (3.2) получим уравнение относительно C_{as} в виде:

$$k\rho_{gs}C_{as} = \beta_a\rho_g \left[(C_a - C_{as}) + \frac{k_T}{T_*}(T - T_g) \cdot \left(\frac{D_a}{a_g} \right)^m \cdot \frac{M_a}{M_g} \right],$$

решение которого представим в виде

$$C_{as} = (C_a + \Delta C_a) \left(1 + \frac{k \cdot \rho_{gs}}{\beta_a \cdot \rho_g} \right)^{-1} = (C_a + \Delta C_a) \cdot (1 + Se)^{-1}, \quad (3.3)$$

$$Se = \frac{k \cdot \rho_{gs}}{\beta_a \cdot \rho_g}, \quad \Delta C_a = k_T \frac{(T - T_g)}{T_*} Lu^m \frac{M_a}{M_g} = \frac{(T - T_g)}{T_*} Lu^m (2 - n) C_a,$$

где Se – кинетическое число Семенова, $Lu = D_a/a_g$ – критерий Льюиса, ΔC_a – поправка на термодиффузию (увеличение концентрации за счет температуры).

Таким образом, чем больше критерий Льюиса тем, как следует из (3.3), больше вклад термодиффузии в общий процесс массопереноса активного компонента.

Время протекания гетерогенной химической реакции определяется в наиболее простом случае временем диффузии молекулы (атома) активного компонента к поверхности реагирования и временем непосредственно химического превращения. В зависимости от соотношения этих времен выделяют два пре-

дельных случаях, когда время протекания химической реакции лимитируется временем наиболее медленной стадии, т.е. кинетический и диффузионный режим протекания химической реакции.

Кинетический режим. Характеризуется существенно малым временем диффузии по сравнению с временем химического превращения. Следовательно скорость диффузии существенно больше скорости химического превращения. Если учесть, что скорость диффузии определяет коэффициент массопереноса, а скорость химического превращения – константа химической реакции, то для кинетического режима характерно соотношение: $k \ll \beta$ или $Se \ll 1$. При этом, как следует из (3.3) концентрация на поверхности катализатора практически не изменяется, вследствие большой скорости диффузии: $C_{as} \approx C_a$. При этом скорость гетерогенно-каталитической реакции определяется кинетикой реакции:

$$W_a = k\rho_{gs}C_a. \quad (3.5)$$

Кинетический режим наблюдается при невысоких температурах и для малых частиц катализатора.

Диффузионная область. Характерен малым временем химического превращения в сравнении с временем массопереноса активного компонента к поверхности катализатора. Следовательно, скорость массопереноса существенно меньше скорости химического превращения: $k \gg \beta$ или $Se \gg 1$. Концентрация активного компонента вблизи поверхности при этом резко уменьшается: $C_{as} \approx C_a/Se$. Скорость же химической реакции определяется диффузией активного компонента

$$W_a = \beta\rho_g C_a. \quad (3.6)$$

Диффузионный режим наблюдается при высоких температурах и для крупных частиц катализатора.

Определить число Семенова помимо отношения скорости химического превращения к скорости диффузии, как следует из (3.5) и (3.6), можно в виде отношения скоростей химической реакции в кинетическом и диффузионном режиме.

На химическом факультете Московского государственного университета приводится следующее достаточно оригинальное объяснение различия между кинетическим и диффузионным режимом протекания реакции.

Винни-Пух способен съесть 1 ложку варенья за секунду, т.е. скорость поедания варенья составляет 1 л./с. Но если Кролик не будет успевать подносить ему варенье, то скорость поедания варенья снизится независимо от возможностей Винни-Пуха: при скорости подачи варенья 1 банка в минуту (т.е. 30 ложек за 60 секунд = 0.5 л./с) наблюдаемая скорость поедания варенья будет равна скорости его подачи, т.е. 0.5 л./с. Так и с химическими реакциями.

*Если реагенты подходят друг к другу быстрее, чем реагируют, то лимитирующей стадией является собственно реакция, и наблюдается **кинетический режим**.*

*Если химическая реакция происходит быстрее, чем реагенты успевают подходить друг к другу, то наблюдаемая скорость реакции определяется не ее механизмом, а скоростью диффузии реагентов к месту реакции. Это – **диффузионный режим**. Прежде чем изучать кинетику химической реакции, необходимо убедиться, что она протекает в кинетическом режиме.*

Внешняя и внутренняя диффузия. Если катализатор представляет собой пористые частицы (зерна), в общем случае могут иметь место следующие диффузионные процессы:

1) перенос реагирующих веществ из объема газовой или жидкой фазы к внешней поверхности зерна катализатора (внешняя диффузия);

2) перенос частиц в порах внутри зерна (внутренняя диффузия);

3) и 4) обратные процессы – перенос частиц продуктов реакции изнутри пор к внешней поверхности зерен и отвод их от внешней поверхности зерен в пространство между ними (соответственно внутренняя и внешняя диффузия).

Все эти процессы обусловлены градиентом концентраций компонентов реакционной смеси в пределах одной фазы или у границы раздела фаз.

В зависимости от условий осуществления процесса (температуры, давления, свойств катализатора) различают кинетическую область протекания гетерогенного катализа, в которой все диффузионные процессы происходят значительно быстрее, чем химические реакции, и диффузионные области (соответственно внешне- и внутреннедиффузионную), в которых суммарный процесс тормозится более медленным, чем химическая реакция, переносом частиц. Поскольку с ростом температуры и концентрации реагентов скорость химической реакции увеличивается быстрее, чем диффузия, диффузионное торможение в гетерогенном катализе происходит при высоких температурах и давлениях, а также на высокодисперсных катализаторах.

IV. МАССООБМЕН И КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ УГЛЕРОДНЫХ ЧАСТИЦ

§4.1. Схема окисления углерода.

Окисление углерода – гетерогенный процесс, определяемый как кинетикой горения (на поверхности и в глубине) углеродного массива частицы, так и диффузионным переносом кислорода и продуктов сгорания у горячей поверхности частицы. Углерод кокса топлива – практически чистый углеродный материал, по своей структуре он близок к графиту. Кристаллографическими исследованиями углерода коксового остатка частиц твердого топлива установлено, что их поверхности имеют кристаллитные включения и даже отдельные монокристаллы. Наряду с этим поверхность углеродная поверхность изрезана огромным количеством микротрещин и пор самой разнообразной формы и размеров. Неравномерность, шероховатость и пористость структуры углеродной поверхности являются следствием отсутствия четкой кристаллической структуры углерода топлива. Углерод кокса имеет еще более пористую поверхность, так как выделение влаги и летучих приводит к образованию новых пор, к увеличению их размеров. Поры, проникая глубоко внутрь углеродной частицы и соединяясь между собой, образуют обширную внутреннюю поверхность углеродной частицы, иногда значительно превосходящую внешнюю. При определенных условиях окислитель может проникнуть глубоко в поры и тогда реакция происходит и внутри частицы, на ее внутренней поверхности. Пренебрежение внутренним реагированием может привести в некоторых условиях к серьезным ошибкам при обработке опытного материала и расчетах выгорания.

К настоящему времени можно считать общепризнанным последовательный стадийный характер окисления углерода. Считается, что взаимодействие углерода с окислителем протекает с участием промежуточных нестабильных образований, которые в течение более или менее длительного времени находятся в адсорбированном состоянии на наружной поверхности углеродного массива и на поверхности пор. Таким образом, взаимодействие идет через образование адсорбированного слоя газа на углеродной поверхности.

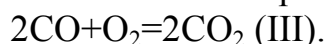
При взаимодействии углерода коксовых частиц с кислородом в процессе хемосорбции образуются оксид и диоксид углерода. Атомы кислорода, находящиеся вблизи углеродной поверхности, адсорбируются на поверхности и удерживаются на ней за счет химических сил (механизм Ленгмюра). При этом происходит глубокое объединение атомов кислорода и углерода с образованием сложных гипотетических соединений типа C_xO_y . Эти соединения (комплексы) распадаются по истечении некоторого времени с выделением CO и CO_2 . Уже при температурах выше 600-800 К сорбционные процессы протекают практически мгновенно, и механизм окисления приобретает ударный характер.

Химическое взаимодействие углеродной частицы с кислородом сухого воздуха можно представить в виде следующих гетерогенных реакций:

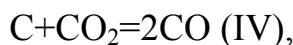


которые протекают с выделением теплоты.

В объеме между частицами (в условиях совокупности) дополнительно протекает гомогенная экзотермическая химическая реакция:



На поверхности разогретой частицы возможно восстановление углекислоты:



что протекает эндотермически.

Реакции (I), (II) называют первичными, (III), (IV) – вторичными. При определенных условиях или первичные, или вторичные реакции могут играть основную роль в процессе горения углеродной частицы.

Удобно анализировать процесс горения с помощью критерия Семенова. Этот критерий позволяет оценить роль гомогенной реакции (III) в выгорании углеродной частицы

$$Se_3 = \frac{\sqrt{k_3 D}}{\beta}, \quad k_3 = k_{03} \exp\left(-\frac{E}{RT_g}\right), \quad D = D_0 \frac{P_0}{P} \left(\frac{T_*}{T_0}\right)^{n+1}, \quad T_{g*} = \frac{T_g + T_{g\infty}}{2},$$

где k_3 – константа скорости химической реакции (III), 1/с; D – коэффициент диффузии кислорода, $\text{м}^2/\text{с}$; D_0 – коэффициент диффузии кислорода в воздухе при $T_0 = 273 \text{ К}$, $\text{м}^2/\text{с}$; T_{g*} – средняя температура, К; β – коэффициент массообмена углеродной частицы, $\text{м}/\text{с}$; T_g , $T_{g\infty}$ – температура газа внутри совокупности и на ее границе, К; P , P_0 – давление газа при температуре T и T_0 , соответственно; n – показатель степени температурной зависимости коэффициента теплопроводности газа (для идеального газа $n = 0.5$).

Расчеты показывают, что при $Se_3 \leq 0.4$ можно пренебрегать гомогенной химической реакцией доокисления CO к CO_2 в пределах приведенной пленки. Такой случай имеет место при горении мелких пылевых частиц в условиях умеренных температур 1200 – 1600 К, характерных для пылеугольных топочных устройств. Поэтому в дальнейшем гомогенную реакцию (III) учитывать не будем.

Химическая реакция (IV) из-за большой энергии активации ($E_4/E_1 \approx 2.2$) и относительно малой концентрации CO_2 на поверхности частицы может вносить существенный вклад только при довольно высоких температурах. В условиях топочных процессов при анализе теплообмена углеродной частицы ее можно не учитывать.

Имеется обширнейший экспериментальный материал по определению кинетических констант реакций углерода различных видов топлива с газами. Большое различие энергий активации даже для одного вида углеродного материала вызвано не только неоднородностью углеродных материалов, но и недостаточно строгим учетом диффузионного влияния. Многие исследователи ввиду трудности разделения реакций (I) и (II) углерода с кислородом пользуются суммарными константами этих реакций, определение которых затруднено вследствие большого теплового эффекта реакций, приводящего к разогреву поверхности частиц и искажению констант.

Константы скоростей химических реакции (I) – (IV) увеличивается с ростом температуры по закону Аррениуса

$$k_i = k_{0i} \exp\left[-\frac{E_i}{RT}\right].$$

Обработка экспериментальных данных по кинетике взаимодействия углерода с газами в полулогарифмических координатах Аррениуса показывает, что линии зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной температуры по мере роста температуры сходятся, что позволяет сделать предположение о наличии некоторой условной точки – полюса.

Введение полюса, в котором сходятся линии констант скорости реакций, позволяет связать между собой энергию активации и предэкспоненциальный множитель

$$k_{0i} = k_* \exp\left[\frac{E_i}{RT_*}\right],$$

Это дает возможность выразить константу скорости реакции, зная только энергию активации, через координаты полюса k_* и T_* по формуле

$$k_i = k_* \exp\left[-\frac{E_i}{RT}\left(1 - \frac{T}{T_*}\right)\right].$$

Анализ экспериментального материала приводит к выводу, что полюс должен быть расположен в области достаточно высоких температур. По мере повышения температуры линии констант скоростей сближаются и, начиная с некоторой температуры, близкой к температуры возгонки углерода, должны сливаться в одну, поскольку исчезают отличия, вызванные разной структурой и строением решетки кокса отдельного угля. Это предположение находит подтверждение в исследованиях Е. С. Головиной при изучении реакций углерода с углекислотой, водяным паром и кислородом при температуре выше 2500 К.

Одним из возможных вариантов такого полюса может быть полюс, предложенный С. Г. Шестаковым, с координатами: $k_* = 100$ м/с и $T_* = 2600$ К. В этом случае связок k_0 и E описывается выражением

$$\lg k_0 = 0.201 \cdot 10^{-4}E + 2.$$

Исследование Л. А. Вулиса, В. В. Померанцева и др. показывают, что между значениями энергии активации разных реакций углерода с O_2 и CO_2 для одного и того же кокса существует определенная связь. На основании анализа многочисленных данных можно принять следующие соотношения между значениями энергии активации разных реакций:

$$\frac{E_{2C+O_2 \rightarrow 2CO}}{E_{C+O_2 \rightarrow CO_2}} = 1.1, \quad \frac{E_{C+CO_2 \rightarrow 2CO}}{E_{C+O_2 \rightarrow CO_2}} = 2.2.$$

Таким образом, зная энергию активации только одной реакции углерода, можно легко получить константы других реакций.

§4.2. Кинетика окисления углеродных частиц.

При определении суммарной скорости химического преобразования углеродной частицы в результате химических реакций $C + O_2 = CO_2$ (I), $2C + O_2 = 2CO$ (II), и плотности химического тепловыделения необходимо рассмотреть процессы, которые происходят на поверхности частицы и внутри нее на поверхности пор.

По определению скорость химического реагирования углеродной частицы за кислородом и углеродом является скоростью уменьшения массы кислорода и углерода, соответственно, в процессе реагирования, которая приходится на единицу внешней поверхности частицы:

$$W_{O_2} = -\frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial m_{O_2}}{\partial t}, \quad W_C = -\frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial m_C}{\partial t}.$$

Суммарную скорость химического реагирования углеродной частицы по кислороду представим как сумму скоростей реагирования по кислороду каждой с двух основных реакций на поверхности частицы и пор внутри нее:

$$W_{O_2} = (W_{O_2})_{I,v} + (W_{O_2})_{II,v} + (W_{O_2})_{I,s} + (W_{O_2})_{II,s}.$$

На поверхности частицы скорости окисления по кислороду определим согласно законам действующих масс и Аррениуса

$$(W_{O_2})_{I,s} = k_1 \rho_{gs} C_{O_2,s}, \quad (W_{O_2})_{II,s} = k_2 \rho_{gs} C_{O_2,s}, \quad (4.1)$$

$$k_1 = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad k_2 = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right),$$

где $(W_{O_2})_{I,s}$, $(W_{O_2})_{II,s}$ – скорости химических реакций по кислороду в реакции (I) и (II) на поверхности частицы, $\text{кг}/(\text{м}^2\text{с})$; $\rho_{g,s}$ – плотность газа на поверхности частицы, $\text{кг}/\text{м}^3$; k_1 , k_2 – константы скоростей химических реакции (I) и (II), со-

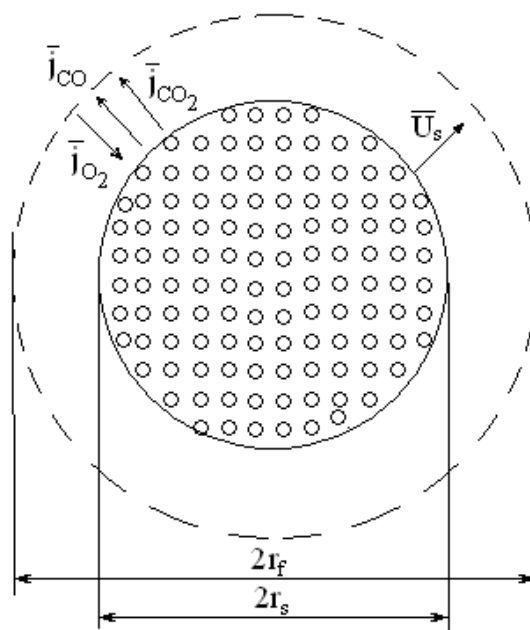


Рис. 4.1. Частица углерода

ответственно, м/с; k_{01} , k_{02} – предэкспоненциальные множители, м/с; E_1 , E_2 – энергии активации, Дж/моль; T – температура частицы, К; R – универсальная газовая стала, Дж/(моль·К); $C_{O_2,s}$ – относительная массовая концентрация кислорода на поверхности частицы.

Кинетика каждой из этих реакций внутри частицы определяется удельной поверхностью пор и средней концентрацией кислорода по частичке

$$(W_{O_2})_{I,v} = \frac{F_v d}{6} k_1 \rho_{gs} \langle C_{O_2} \rangle_v, \quad (W_{O_2})_{II,v} = \frac{F_v d}{6} k_2 \rho_{g,s} \langle C_{O_2} \rangle_v, \quad (4.2)$$

где $\frac{F_v d}{6} = \frac{\sum_i N_i S_i}{S}$ – отношение поверхности всех пор к внешней поверхности частицы, F_v – удельная поверхность пор, то есть общая поверхность пор в единице объема частицы, $\langle C_{O_2} \rangle_v$ – среднее значение концентрации по объему частицы.

Таким образом, с учетом (4.1) и (4.2) суммарная скорость реагирования по кислороду приобретет вид

$$W_{O_2} = (k_1 + k_2) \left[1 + \frac{F_v d}{6} \frac{\langle C_{O_2} \rangle_v}{C_{O_2,s}} \right] \rho_{g,s} C_{O_2,s}.$$

Суммарная скорость химического реагирования углеродной частицы определяется суммой скоростей химического реагирования на внешней поверхности и внутри пор:

$$W_c = -\frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho_c \pi d^3}{6} \right) = -\frac{1}{2} \rho_c \frac{\partial d}{\partial t} - \frac{1}{6} d \frac{\partial \rho_c}{\partial t} = W_{c,s} + W_{c,v}. \quad (4.3)$$

Первый слагаемое (4.3) учитывает реагирование на поверхности углеродной частицы, которая приводит к уменьшению ее диаметру. Второй слагаемое (4.3) учитывает внутреннее реагирование на поверхности пор, которые приводит к уменьшению плотности частицы.

Уменьшение диаметру частицы обусловлено химическими реакциями (I) и (II) на ее внешней поверхности

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \rho \frac{\partial (d)}{\partial t} &= W_{c,s}, \quad d(t=0) = d_b; \\ W_{c,s} &= \frac{M_c}{M_{O_2}} \left[(W_{O_2})_{I,s} + 2(W_{O_2})_{II,s} \right]; \\ W_{c,s} &= \frac{M_c}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \rho_{g,s} C_{O_2,s}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Скорость химического преобразования углерода на поверхности пор в газообразные компоненты происходит в результате химических реакций (I) и (II):

$$W_{c,v} = \frac{M_c}{M_{O_2}} \left[(W_{O_2})_{I,v} + 2(W_{O_2})_{II,v} \right],$$

или, используя (4.2),

$$W_{C,v} = \frac{M_C}{M_{O_2}}(k_1 + 2k_2)\rho_{g,s} \frac{F_v d}{6} \langle C_{O_2} \rangle_v, \quad (4.5)$$

что приводит к уменьшению плотности частицы со временем согласно закону

$$-\frac{1}{6} d \frac{\partial \rho}{\partial t} = W_{C,v}, \quad \rho(t=0) = \rho_b.$$

Здесь M_C , M_{O_2} – молярные массы углерода и кислорода.

Суммарная скорость химического реагирования пористой углеродной частицы по углероду на основе формул (4.4) и (4.5)

$$W_C = \frac{M_C}{M_{O_2}}(k_1 + 2k_2) \left[1 + \frac{F_v d}{6} \frac{\langle C_{O_2} \rangle}{C_{O_2,s}} \right] \rho_{g,s} C_{O_2,s}. \quad (4.6)$$

Таким образом, диаметр и плотность пористой частицы уменьшаются со временем согласно следующим дифференциальным уравнениям

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial(d)}{\partial t} = \frac{M_C}{M_{O_2}}(k_1 + 2k_2)\rho_{gs} C_{O_2,s}, \quad d(t=0) = d_b, \quad (4.7)$$

$$-\frac{1}{6} d \frac{\partial \rho_C}{\partial t} = \frac{\sum_i N_i S_i}{\pi d^2} \frac{M_C}{M_{O_2}}(k_1 + 2k_2)\rho_{gs} \langle C_{O_2} \rangle_v, \quad \rho_C(t=0) = \rho_{Cb}, \quad (4.8)$$

где d_b – начальный диаметр частицы, м; ρ_b – начальная плотность частицы, кг/м³.

§4.3. Решение задачи внутренней диффузии.

Среднее по объему значения относительной концентрации кислорода найдем из решения задачи диффузии при наличии химических реакций (I) и (II) внутри частицы: Для этого запишем стационарное уравнение диффузии (2-й закон Фика) в безразмерном виде:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho_{gs} D_v \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} \right) - (W_{O_2})_{I,v} - (W_{O_2})_{II,v} = 0,$$

или

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(4\pi r^2 \rho_{gs} D_v \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} \right) - 4\pi r^2 \frac{\sum_i N_i S_i}{V} (k_1 + k_2) \rho_{gs} C_{O_2} = 0.$$

В безразмерном виде уравнение внутренней диффузии кислорода

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial C_{O_2}}{\partial \xi} \right) - Se_v^2 C_{O_2} = 0, \quad (4.9)$$

$$\xi = \frac{r}{r_s}, \quad Se_v = \sqrt{\frac{(k_1 + k_2) r_s^2 F_v}{D_v}}.$$

где ξ – безразмерная координата; r , r_s – радиальная координата и радиус внешней поверхности частицы, м; Se_v – критерий Семенова; D_v – коэффициент внутренней диффузии, м²/с.

Сформулируем для него граничные условия

$$\xi^2 \frac{\partial C_{O_2}}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = 0, \quad C_{O_2}(\xi=1) = C_{O_{2,s}}, \quad (4.10)$$

Решение этой задачи (см. **Приложение 1**) имеет вид

$$C_{O_2} \left(\frac{r}{r_s} \right) = C_{O_{2,s}} \frac{r_s}{r} \frac{\text{sh}(Se_v) \frac{r}{r_s}}{\text{sh}Se_v}, \quad \text{или} \quad C_{O_2}(\xi) = C_{O_{2,s}} \frac{1}{\xi} \frac{\text{sh}(Se_v \xi)}{\text{sh}Se_v}. \quad (4.11)$$

Среднее значение концентрации кислорода в объеме пор найдем с условия полного реагирования кислорода, который проник вглубь частицы, используя (4.11):

$$(W_O)_{I,v} + (W_O)_{II,v} = -D_v \rho_{gs} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} \Big|_{r_s=0} = (k_1 + k_2) \rho_{gs} \frac{F_v d}{6} \langle C_{O_2} \rangle_v.$$

Отсюда

$$\langle C_{O_2} \rangle_v = C_{O_{2,s}} \frac{k_v}{(k_1 + k_2)} \frac{6}{F_v d}, \quad k_v = \frac{D_v}{r_s} (Se_v \text{cth}Se_v - 1), \quad (4.12)$$

где k_v – эффективная константа внутреннего реагирования; м/с.

Используя (4.12), дифференциальное уравнение для плотности частицы (4.8) сведется к виду:

$$\frac{1}{6} d \frac{\partial \rho_c}{\partial t} = \frac{M_c}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \frac{k_v}{k_1 + k_2} \rho_{gs} C_{O_{2,s}}. \quad (4.13)$$

Суммарная скорость химического реагирования пористой углеродной частицы (4.6) в результате определяется как

$$W_c = \frac{M_c}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{g,s} C_{O_{2,s}}.$$

§4.4. Решение задачи масса- и теплообмена пористой углеродной частицы с газом.

С появлением на поверхности частицы новых масс газообразных продуктов химических реакций (I) и (II), возникает стефановское течение – дополнительный массовый и тепловой потоки, направленные от поверхности частицы. Итак, тепломассообмен и химическое преобразование углеродных частиц в воздухе нужно рассматривать с учетом стефановского течения на их поверхностях. При химических реакциях на поверхности частицы потоки исходных веществ к поверхности и потоки продуктов реакций от поверхности связаны стехиометрическим соотношением. Общее давление должно сохраниться неизменным.

С учетом стефановского течения полный массовый поток азота (нейтральный компонент) равняется нулю

$$I_{N_2} = 4\pi r^2 D_{N_2} \rho_g \frac{\partial C_{N_2}}{\partial r} - 4\pi r^2 \rho_g U_r C_{N_2} = 0, \quad (4.14)$$

$$\rho_g = \rho_{g0} \frac{T_0}{T_*}, \quad T_* = \frac{1}{2}(T + T_{g\infty}),$$

где $C_{N_{2,s}}$ – относительная массовая концентрация азота, ρ_g – средняя плотность газа внутри приведенной пленки, кг/м³; $T_{g\infty}$ – температура газа вдали от частицы, К.

Массовый поток кислорода через любую сферическую поверхность в пределах приведенной пленки равняется суммарной скорости химического реагирования пористой углеродной частицы по кислороду W_{O_2} на всей поверхности частицы:

$$I_{O_2} = 4\pi r_s^2 W_{O_2},$$

$$I_{O_2} = 4\pi r^2 D_{O_2} \rho_g \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} - 4\pi r^2 \rho_g U_r C_{O_2} = 4\pi r_s^2 (k_1 + k_2) \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) \rho_{gs} C_{O_{2s}}. \quad (4.15)$$

Аналогично для массовых потоков двуокиси и окиси углерода I_{CO_2} и I_{CO} запишем

$$I_{CO_2} = -4\pi r^2 D_{CO_2} \rho_g \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial r} + 4\pi r^2 \rho_g U_r C_{CO_2} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} 4\pi r_s^2 k_1 \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) \rho_{gs} C_{O_{2s}}, \quad (4.16)$$

$$I_{CO} = -4\pi r^2 D_{CO} \rho_g \frac{\partial C_{CO}}{\partial r} + 4\pi r^2 \rho_g U_r C_{CO} = \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} 4\pi r_s^2 k_2 \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) \rho_{gs} C_{O_{2s}}. \quad (4.17)$$

где $C_{CO_{2,s}}$, $C_{CO,s}$ – относительные массовые концентрации двуокиси и окиси углерода на поверхности частицы; M_{CO_2} , M_{CO} – молярные массы двуокиси и окиси углерода, кг/моль.

Используя условие постоянства давления на поверхности частицы, которое эквивалентно $C_{O_2} + C_{CO_2} + C_{CO} + C_{N_2} = 1$, и предполагая, что коэффициенты диффузии компонент газовой смеси равны $D = D_{O_2} = D_{CO_2} = D_{CO} = D_{N_2}$ из (4.14) – (4.17) получим, что массовая скорость стефановского течения на поверхности частицы определяется химическим преобразованием твердой частицы в газообразные компоненты

$$I_{CO_2} + I_{CO} - I_{O_2} - I_{N_2} = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) \rho_{gs} C_{O_{2s}},$$

$$4\pi r^2 \rho_g U_r = 4\pi r_s^2 \rho_{gs} U_s = 4\pi r_s^2 W_C. \quad (4.18)$$

Тепловой поток через любую поверхность радиуса r в пределах приведенной пленки связан со скоростью стефановского течения:

$$\dot{Q}_g = -4\pi r^2 \lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial r} + 4\pi r^2 \rho_g U_r c_g T_g = 4\pi r_s^2 q_g, \quad (4.19)$$

$$\lambda_g = \lambda_{g,0} \left(\frac{T_*}{T_0} \right)^{0.75},$$

где T_g – температура газа на расстоянии r от центра частицы, К; λ_g – коэффициент теплопроводности газа, Вт/(м·К), q_g – плотность теплового потока на поверхности частицы, Вт/м²·К).

Используя полученное выражение для скорости стефановского течения (4.18), можно с (4.14) – (4.17) и (4.19) в общем виде получить профили концентраций газообразных компонентов ($C_{O_2}(r)$, $C_{CO_2}(r)$, $C_{CO}(r)$, $C_{N_2}(r)$) и температуры газа внутри приведенной пленки $r_s < r < r_f$, (где r_f – радиус приведенной пленки) из решения уравнений диффузии и неразрывности для соответствующих газообразных компонентов и уравнения теплопроводности (см. **Приложение 2**):

$$\frac{T_g - T_{gs}}{T_{g\infty} - T_{gs}} = \frac{C_i - C_{is}}{C_{i\infty} - C_{is}} = \frac{\exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi\right) - \exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_s\right)}{\exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_f\right) - \exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_s\right)}, \quad (4.20)$$

$$\xi_s = \frac{U_s \rho_{gs}}{\beta \rho_g} = \frac{U_s \rho_{gs} d}{DNu \rho_g}, \quad \xi_s = \frac{M_C}{M_{O_2}} \frac{k_1 + 2k_2}{\beta} \frac{\rho_{gs}}{\rho_g} \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) C_{O_2s}, \quad \xi_f = \xi_s \frac{r_s}{r_f},$$

$$\beta = \frac{DNu}{d}, \quad D = a_g, \quad a_g = \frac{\lambda_g}{c_g \rho_g}, \quad c_g = c_{g0} + 0.18(T_* - T_0).$$

Здесь ξ_s – безразмерная скорость стефановского течения, β – коэффициент массообмена кислорода в газе.

На поверхности и за пределами приведенной пленки концентрация кислорода и температура газа не меняются. Радиус приведенной пленки r_f учитывает влияние естественной и вынужденной конвекции на тепловые и массовые потоки и определяется радиусом частицы и критерием Нуссельта (см. **Приложение 3**)

$$r_f = r \cdot Nu / (Nu - 2),$$

$$Nu = 2 + 0.6 Re^{1/2} Pr^{1/3}, \quad Re = \frac{\omega d}{v_g}, \quad v_g = a_g Pr.$$

Подстановка (4.20) в (4.15) – (4.17), и учитывая, что $\xi_{sf} \ll 1$, дает возможность получить приближенные выражения на поверхности частицы (см. **Приложение 4**) для концентрации кислорода:

$$C_{O_2s} = \frac{\beta \rho_g}{\beta \rho_g + (k_1 + k_2 + k_v + U_{sk}) \rho_{gs}} C_{O_2\infty},$$

или

$$C_{O_2s} = \frac{1}{1 + Se_{s1} + Se_{s2} + Se_{sv} + Se_{sf}} C_{O_2\infty}, \quad (4.21)$$

$$Se_{s1} = \frac{k_1 \rho_{gs}}{\beta \rho_g}, \quad Se_{s2} = \frac{k_2 \rho_{gs}}{\beta \rho_g}, \quad Se_{sv} = \frac{k_v \rho_{gs}}{\beta \rho_g}, \quad Se_{sf} = \frac{U_{sk} \rho_{gs}}{\beta \rho_g},$$

$$Se = Se_{s1} + Se_{s2} + Se_{sv} + Se_{sf},$$

$$U_{sk} = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) C_{O_2\infty},$$

углекислого газа CO_2

$$C_{CO_2s} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} \frac{Se_{s1}}{1 + Se_{sf}} \left(1 + \frac{Se_{sv}}{Se_{s1} + Se_{s2}} \right) C_{O_2s},$$

угарного газа CO

$$C_{COs} = \frac{M_{CO}}{M_{O_2}} \frac{2Se_{s2}}{1 + Se_{sf}} \left(1 + \frac{Se_{sv}}{Se_{s1} + Se_{s2}} \right) C_{O_2s},$$

где U_{sk} – скорость стефановского течения при протекании химических реакций в кинетической области, м/с; $C_{O_2\infty}$ – относительная массовая концентрация кислорода в газе, окружающая частицу.

В уравнении (4.21) общая сумма всех критериев Семенова, которые учитывают протекание реакции на поверхности и внутри углеродной частицы, наличие стефановского течения, представляет собой общий критерий Семенова. Уравнение можно также записать в виде

$$C_{O_2s} = C_{O_2\infty} (1 + Se)^{-1}.$$

При $Se \ll 1$ концентрация кислорода на поверхности отличается несущественно от ее значения в газе, реакции протекают в кинетической области. При $Se \gg 1$ концентрация кислорода на поверхности частицы зависит от диаметра $C_{O_2s} = C_{O_2\infty}/Se$, реакции протекают в диффузной области.

§4.5. Влияние температуры и диаметра частицы на интенсивность химических преобразований при различных давлениях.

Основной объем экспериментальных данных по взаимодействию углерода с газами получен при скорости потока 0.6 м/с. Исследовательским путем было установлено, что при этой скорости наблюдается равномерное обтекание сферической частицы диаметром 12-15 мм и после опытах при всех температурах частичка сохранила сферическую форму.

Для реакции углерода с кислородом в диапазоне температур 1500 К – 1900 К наблюдается небольшое уменьшение скорости взаимодействия O_2 с углеродом (рис. 4.2). Дальше скорость снова растет с увеличением температуры, а при $T > 1900$ К она слабо зависит от температуры: следовательно существует четко выраженная диффузная область в широком температурном интервале. С учетом этих результатов очевидная аномалия, которая наблюдается в процессе взаимодействия углерода с углекислотой: наличие максимума кривой для $W_{C,s}$ в области 1700-1800 К, дальнейшее снижение $W_{C,s}$ вплоть до 2300 К и новый рост $W_{C,s}$, при $T > 2300$ К.

Впервые аномальная температурная зависимость скоростей реакций $C+O_2$ и $C+CO_2$ наблюдалась в вакууме ($10^{-7} - 10^{-9}$ Па). Температуры процесса были также высокие (до 3000 К). Однако серьезного внимания на это явление обратно не было. Представленная температурная зависимость $W_{C,s}$ для реакции $C +$

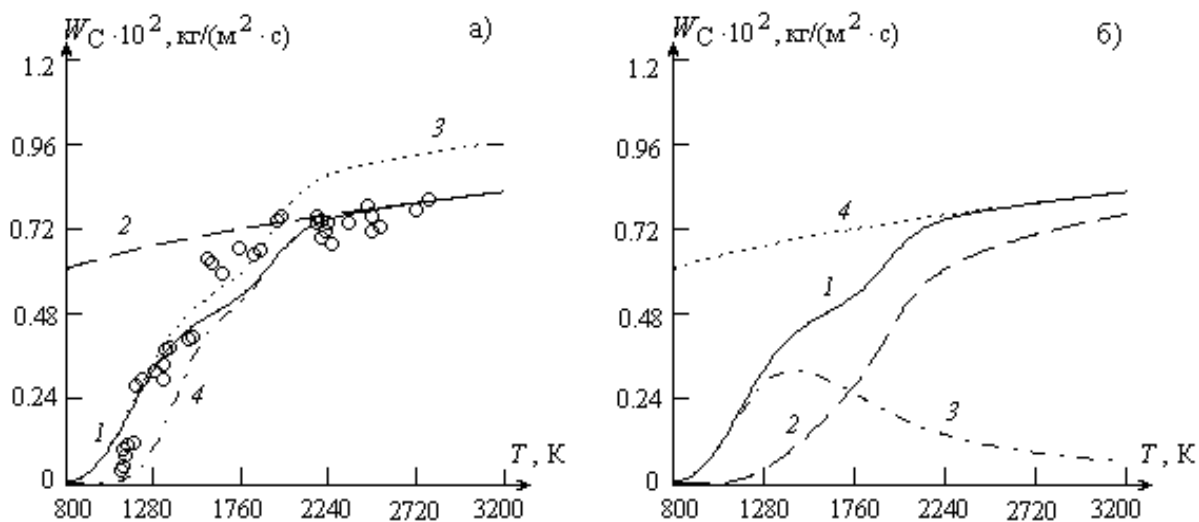


Рис. 4.2. Температурные зависимости скорости химических реакций пористых углеродных частиц в воздухе в воздухе для $d = 15 \cdot 10^{-3}$ м, $V = 0.6$ м/с, $T_g = 293$ К:

(а) 1 – W_C , 2 – W_C при протекании химических реакций в диффузионной области, 3 – W_C без учета стефановского течения, 4 – W_C без учета внутреннего реагирования, точки – эксперимент [2];

(б) 1 – W_C , 2 – $W_{C,s}$, 3 – $W_{C,v}$, 4 – W_C при протекании химических реакций в диффузионной области.

CO_2 , как и для реакции $\text{C} + \text{O}_2$, при атмосферном давлении для графита разных марок, в том числе и на безпористом пирографите.

В работах, которые проводились с сажой, аномального температурного развития реакции не наблюдалось. Температурная зависимость скорости реакции углерода с продуктами полного горения $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ в этих работах подчиняется закону Аррениуса. Аномалия могла не наблюдаться из-за того, что температурный диапазон исследования был не так широкий – 1800 - 1940 К. Авторы могли не достичь температуры максимума, тем более что положение максимума на температурной шкале определяется многими факторами: давлением, природой углерода, концентрацией окислителя, скоростью потока реагента. Целесообразно также отметить, что аномальная температурная зависимость скорости реакции наблюдалась при горении и газификации не только углерода, но и натурального топлива. Л. Н. Хитрин и Н. С. Ревзин наблюдали выраженный минимум скорости горения мелкой пыли торфяного кокса при $T = 2000$ К. Для реакции углерода с кислородом при атмосферном давлении выражено выраженного минимума скорости не наблюдается (см. рис. 4.2а).

Рассматривая полученный экспериментальный материал для реакции горения углерода на рис. 4.2а, можно предположить, что выше 1900 К для выбранного размера частиц наблюдается предельный диффузный режим горения при котором количество кислорода, которое тратится на частице, определяется только законом переноса вещества к поверхности углерода и слабо зависит от температуры. Наблюдается очень близкое согласование расчетных и опытных данных для верхней предельной кривой в широком участке температур – от 2000 до 3100 К. До проведения указанных исследований не удавалось достигать

в таком большом экспериментальном диапазоне устойчивых показателей для практически чисто диффузионных характеристик переноса при горении без влияния такого химического фактора, как, например, изменение коэффициента массообмена β .

Проведем анализ влияния температуры и диаметра частицы на скорость химического преобразования углерода W_C концентраций компонентов газовой смеси у внешней поверхности частицы ($C_{O_2,s}$, $C_{CO_2,s}$, $C_{CO,s}$, и $C_{N_2,s}$), используя значение Se_v и Se .

1). **При невысоких температурах и малых диаметрах частицы, для которых $Se_v < 1$ $Se_s \ll 1$.**

Для $Se_v < 0.55$

$$Se_v \text{cth} Se = Se_v \frac{\exp Se_v + \exp(-Se_v)}{\exp Se_v - \exp(-Se_v)} \approx \frac{1 + \frac{Se_v^2}{2}}{\frac{Se_v^2}{6}} \approx \left(1 + \frac{Se_v^2}{2}\right) \left(1 - \frac{Se_v^2}{6}\right) \approx 1 + \frac{Se_v^2}{3}.$$

В результате константа внутреннего реагирования линейно возрастает при увеличении диаметра

$$k_v = \frac{2D_v}{d} \frac{Se_v^2}{3} = (k_1 + k_2) \frac{F_v d}{6}.$$

Из (4.21) видно, что при этом $\langle C_{O_2} \rangle_v \approx C_{O_2,s} \approx C_{O_2,\infty}$ и, ведь

$$W_C = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left(1 + \frac{F_v d}{6}\right) \rho_{gs} C_{O_2,\infty}.$$

$$C_{O_2,s} = C_{O_2,\infty}, \quad C_{CO_2,s} = 0, \quad C_{CO,s} = 0, \quad C_{N_2,s} = 1 - C_{O_2,\infty}.$$

Видно, что при протекании реакций в кинетической области W_C определяется внутренними реакциями, с ростом температуры увеличиваются по аррениусовской зависимости, а с ростом диаметра частицы – по линейному закону., не зависит от относительной скорости движения частицы.

2) **В области температур $1200 \text{ K} < T < 2200 \text{ K}$ $Se_v > 1$ $Se_s < 1$.**

Скорость химической реакции определяется общей зависимостью

$$W_C = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right) \rho_{g,s} C_{O_2,s},$$

$$C_{O_2,s} = C_{O_2,\infty} (1 + Se)^{-1}.$$

3) Дальнейшее увеличение температуры и диаметру частицы может привести к сдвигу кинетики химических реакций в **диффузную область**, в которой выполняются условия

$$Se_v \gg 1, \quad Se \gg 1.$$

Для $Se_v > 5$ имеем $\text{cth} Se_v \approx 1$. Итак, константа внутреннего реагирования в этом случае не зависит от диаметра частицы:

$$k_v = \frac{2D_v}{d} Se_v = \frac{2D_v}{d} \sqrt{\frac{(k_1 + k_2)F_v d^2}{4D_v}} = \sqrt{(k_1 + k_2)D_v F_v}.$$

В результате нетрудных преобразований

$$W_C = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left(1 + \sqrt{\frac{D_v F_v}{k_1 + k_2}} \right) \frac{\beta}{(k_1 + k_2) \left(1 + \sqrt{\frac{D_v F_v}{k_1 + k_2}} \right) + U_{sk}} \rho_g C_{O_2 \infty},$$

$$U_{sk} = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left(1 + \sqrt{\frac{D_v F_v}{k_1 + k_2}} \right) C_{O_2 \infty},$$

получим окончательное выражение для скорости химического преобразования углеродной частицы в диффузной области

$$W_C = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \frac{\beta}{k_1 + k_2 + \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2)} \rho_g C_{O_2 \infty}.$$

Таким образом, в диффузной области скорость W_C не зависит от внутреннего реагирования. Это объясняется тем, что молекулы кислорода, которые диффундируют к внешней поверхности частицы, там практически сразу реагируют с углеродом. Вглубь частицы кислород фактически не проникает.

Расчеты скоростей химических реакций (W_C , $W_{C,s}$, $W_{C,v}$), на поверхности частицы графита марки ЕГ-14 и результаты экспериментальных исследований [2] хорошо согласовываются. Расчеты проводились при следующих параметрах: $Q_1 = 12.34 \cdot \text{МДж/кгO}_2$, $Q_2 = 6.86 \cdot \text{МДж/кгO}_2$, $k_{01} = 2.188 \cdot 10^5 \text{ м/с}$, $k_{02} = 4.721 \cdot 10^5 \text{ м/с}$; $E_1 = 167.0 \cdot \text{кДж/моль}$, $E_2 = 183.7 \text{ кДж/моль}$; $F_v = 2 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$; $m = 0.2$.

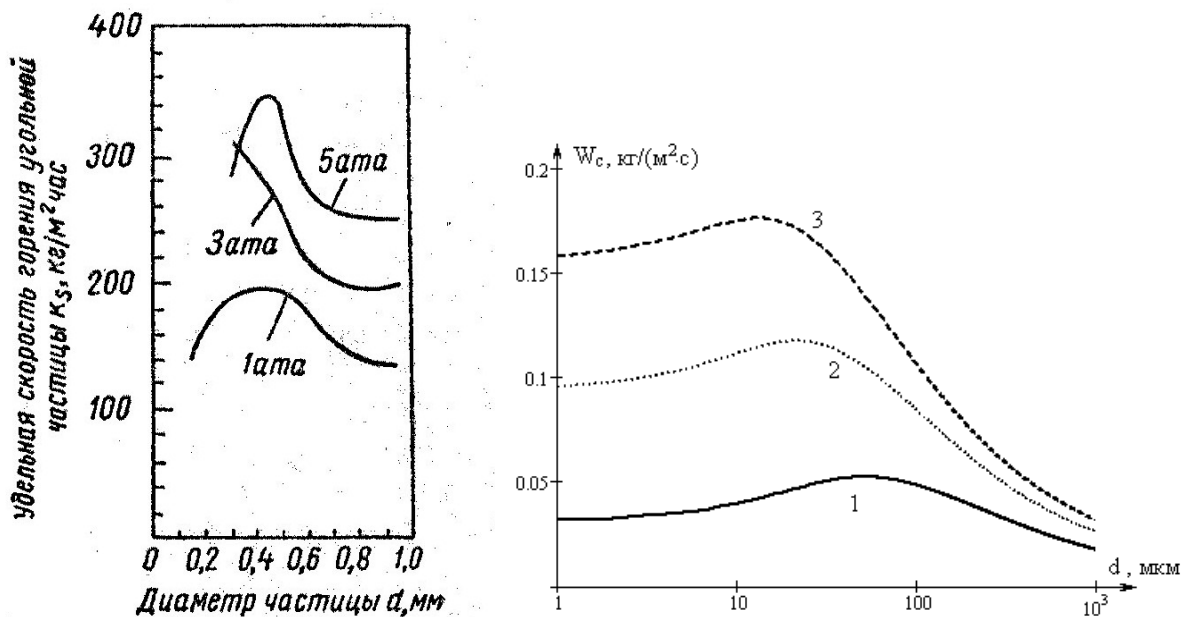


Рис. 4.3. Удельная поверхностная скорость горения частиц кокса печорского угля (W_C) в зависимости от их диаметра при различных давлениях 1, 3 та 5 ата.

а – эксперимент Кацнельсона,

б – расчет по данной модели при температуре 1500 К, $F_v = 2 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$.

Определение коэффициента внутренней диффузии D_v проводилось по формуле $D_v = m^2 D_g$. Постоянные величины $D_{g0} = 0.178 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$; $\rho_{g0} = 1.293 \text{ кг}/\text{м}^3$; $\lambda_{g0} = 0.0244 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ определялись для $T_0 = 273.15 \text{ К}$.

Влияние диаметра частицы при различных давлениях. Исследование влияния диаметра частицы на скорость химического реагирования были проведены с электродным углем и с коксом печорского угля.

Плотность электродного угля составляет $1830 \text{ кг}/\text{м}^3$, а кокса печорского угля $1750 \text{ кг}/\text{м}^3$. Угли размалывался в пылевой мельнице и рассеивалось на ситах. Принималось, что каждая фракция состоит из одинаковых частиц шарообразной формы.

На рис. 4.3 построена зависимость $W_C = f(d)$ при давлении 1 ата для кокса печорского угля. Из графиков видно, что с уменьшением диаметра W_C растет, однако начиная с некоторого значения d наблюдается прекращения роста и даже уменьшение значений W_C . Вместе с тем удельная скорость выгорания как электродного угля, так и кокса печорского угля растет по мере удлинения пути прохождения частичек.

На рис. 4.4а-е представлены кривые $W_C(d)$, $W_{C,s}(d)$, $W_{C,v}(d)$ и $C_{j,s}(d)$ для разных температур частицы $T = 1000, 1500, 2000 \text{ К}$. С повышением температуры качественный ход этих зависимостей меняется. При низких температурах на кривой $W_C(d)$ наблюдается максимум. Максимум на кривой $W_C(d)$ определяется конкуренцией между скоростью реакций внутри пор, которая увеличивается с ростом диаметра, и плотностью массового потока кислорода, которая уменьшается с ростом диаметра углеродной частицы по закону (Nu/d) . При низких температурах ($T \approx 1000 \text{ К}$) в исследуемом интервале диаметров ($10^{-5} \text{ м} < d < 0.1 \text{ м}$) большая роль внутренних реакций (рис. 4.4а) и суммарная скорость химического реагирования $W_C(d)$ определяется кинетикой химических реакций на порах внутри частицы $W_{C,v}(d)$. Максимум на указанных зависимостях наблюдается в области больших диаметров частичек ($d \approx 7 \text{ мм}$). Увеличение температуры от 1000 К до 1500 К приводит к сдвигу максимума на зависимостях $W_C(d)$ и $W_{C,v}(d)$ в область малых диаметров ($d \approx 0.1 \text{ мм}$) и к повышению роли химических реакций на внешней поверхности частицы (рис. 4.4в).

Дальнейшее повышение температуры до 2000 К приводит к сдвигу реакций на внешнюю поверхность частицы (рис. 4.4д), поскольку роль внутренних реакций уменьшается и значительно возрастает роль поверхностного реагирования ($W_{C,s}(d) > W_{C,v}(d)$). В этом случае ход зависимости $W_C(d)$ аналогичный поведению $W_{C,s}(d)$.

При невысоких температурах частицы концентрация $C_{O_2,s}(d)$ монотонно уменьшается, а $C_{CO_2,s}(d)$ и $C_{CO,s}(d)$ увеличиваются, причем концентрация $C_{CO_2,s}(d)$ возрастает большей мерой (рис. 4.4б, 4.4г).

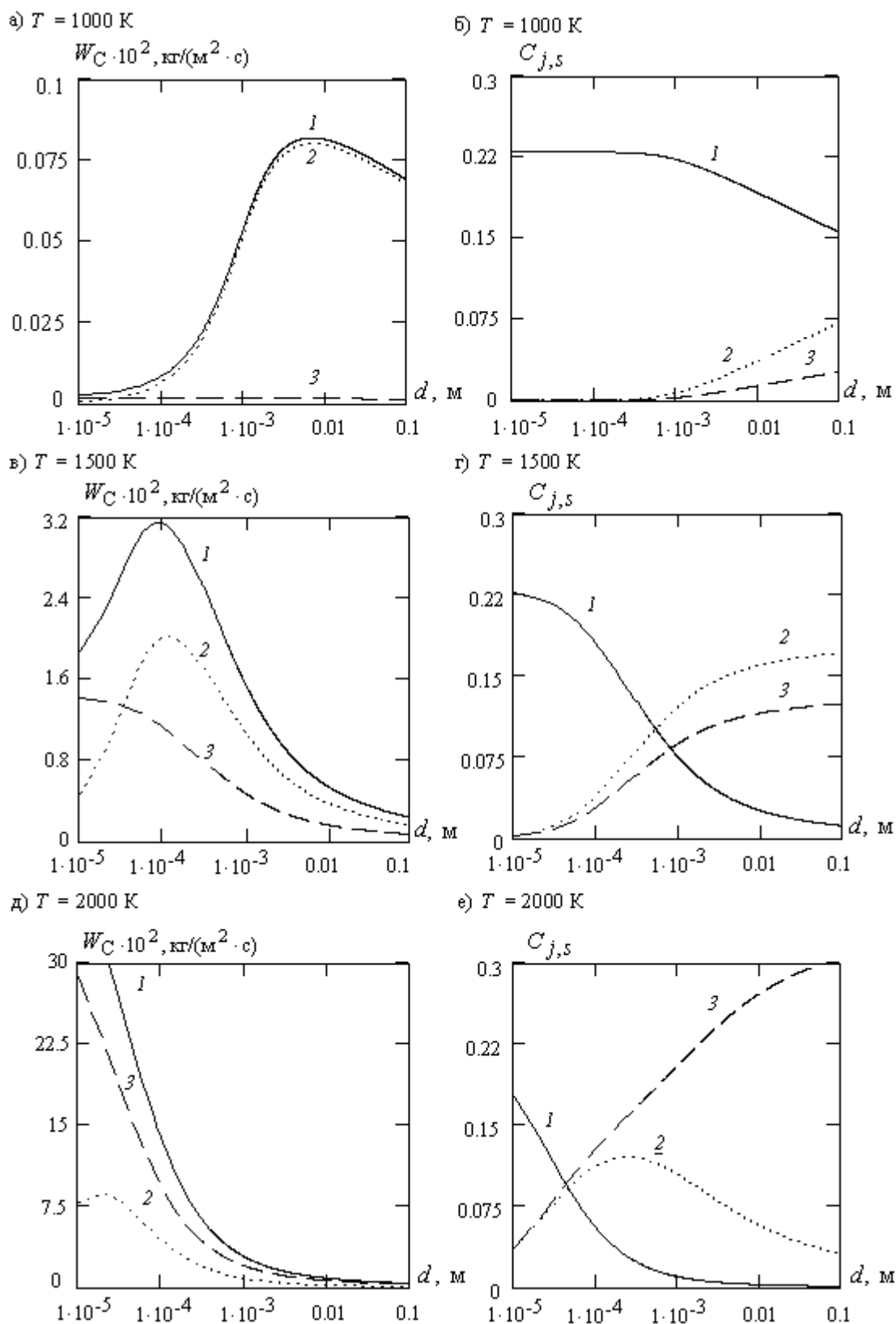


Рис. 4.4. (а), (в), (д) - Залежності швидкості хімічного перетворення вуглецю від розміру частинки (1 - W_C , 2 - $W_{C,v}$, 3 - $W_{C,s}$) і (б), (г), (е) - залежності концентрацій газоподібних компонент на поверхні від розміру частинки (1 - $C_{O_2,s}$, 2 - $C_{CO_2,s}$, 3 - $C_{CO,s}$). (а), (б) - $T = 1000$ К; (в), (г) - $T = 1500$ К; (д), (е) - $T = 2000$ К.

При больших температурах и диаметрах частицы преобладающим продуктом химического реагирования становится СО. На кривой $C_{CO_2,s}(d)$ появляется максимум, определяемый конкуренцией процессов образования CO_2 в реакции (I) и исчезновение в реакции (III), влияние которой при высоких температурах существенным образом (рис. 4.4е).

Примеры решения задач.

Задача 1. Определить область горения частиц антрацита в топке при температуре 1400 К, если известно, что размеры частиц $d = 5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-4} и 10^{-3} м.

Решение. Энергия активации реакции полного окисления антрацита 140 МДж/кмоль. По формуле Шестакова получим $k_{01} = 6.5 \cdot 10^4$ м/с, а для реакции образования угарного газа с $E_2 = 1.1E_1 = 154 \cdot \text{МДж/кмоль}$ – $k_{02} = 1.3 \cdot 10^5$ м/с. Тогда, используя зависимость Аррениуса, найдем, что при $T = 1400$ К константы скоростей будут $k_1 = 0.424$ м/с и $k_2 = 0.23$ м/с.

Для расчетов констант реакции догорания СО можно использовать следующие кинетические характеристики: $E_4 = 96.3 \cdot 10^3$ кДж/кмоль; $k_{04} = 7.05 \cdot 10^6$ 1/с. При этом $k_4 = 19 \cdot 10^2$ 1/с.

Для малых частичек $5 \cdot 10^{-5}$ и 10^{-4} м, скорость витания которых небольшая, можно считать $Nu = 2$. Отсюда коэффициент массообмена $\beta = DNu_D/d = 2D/d$. Для $T = 1400$ К коэффициент диффузии $D_{O_2-N_2-CO_2} \approx 2.8 \cdot 10^{-4}$ м²/с (для диффузии кислорода в многокомпонентной смеси отличие от этого значения в наших условиях будет небольшой). При этом для частицы $5 \cdot 10^{-5}$ м коэффициент массообмена $\beta = 5.6$ м/с. Границы кинетической области соответствует $Se_1 + Se_2 = 0.1$.

В наших условиях для $d = 5 \cdot 10^{-5}$ м

$$k_1/\beta + k_2/\beta = 0.424/11.2 + 0.23/11.2 \approx 0.058,$$

а для $d = 10^{-4}$ м: $Se_1 + Se_2 = k_1/\beta + k_2/\beta = 0.117$. То есть процесс горения протекает в кинетической области.

Оценим влияние реакции догорания СО у поверхности частицы. Поскольку коэффициент диффузии угарного газа $D_{CO-O_2} \approx 3 \cdot 10^{-4}$ м²/с, то для частицы диаметром $d = 5 \cdot 10^{-5}$ м и $d = 10^{-4}$ м число Семенова, соответственно, равно

$$Se_4 = \sqrt{k_4 \cdot D} / \beta = \sqrt{1900 \cdot 3 \cdot 10^{-4}} / 11.2 \approx 0.07 < 0.4 \text{ и } Se_4 = 0.14 < 0.4.$$

То есть имеем пограничный шар, который не горит.

Для крупной частицы $d = 10^{-3}$ м (ф-ла А.П. Сокольского и Ф.А. Тимофеевой):

$$Re = 2.7 \cdot 10^{-3} / (2 \cdot 10^{-4}) \approx 13, \quad Nu = 2 + 0.16 Re^{2/3} = 2.86.$$

В этих условиях $\beta = 2.86 \cdot 2.8 \cdot 10^{-4} / 10^{-3} \approx 0.8$ м/с и

$$(k_1 + k_2) / \beta = (0.424 + 0.23) / 0.8 \approx 0.8,$$

то есть, имеем промежуточную область, когда диффузия и кинетика практически равноценно определяют выгорание. Определим схему выгорания. Для этого рассчитаем критерий $Se_4 = \sqrt{1900 \cdot 3 \cdot 10^{-4}} / 0.8 \approx 1$. Таким образом, имеем схему с пограничным шаром, который горит.

V. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И МАССООБМЕН ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ.

§5.1. Элементы атомистической теории диффузии в твердых телах.

При рассмотрении диффузионных явлений в твердых телах можно выделить три категории процессов: самодиффузию, растворение одного элемента в другом и реакционную диффузию. Самодиффузия представляет собой процесс хаотического блуждания атомов вещества в собственной кристаллической решетке. Процессы растворения наблюдаются при приведении в контакт двух веществ, вследствие чего происходит проникновение атомов одного элемента в кристаллическую решетку другого (неограниченная растворимость). Наконец, под термином реакционная диффузия, впервые введенным Фри, понимается совокупность диффузионных процессов, происходящих при взаимодействии двух сред, способных образовывать твердофазные химические соединения. Продукты химической реакции, образуя сплошной слой, разделяют реагенты в пространстве, в результате чего скорость взаимодействия определяется, в основном, характером диффузионного переноса через пленку продуктов. Данный механизм часто реализуется при реагировании металлов с газами (газовая коррозия).

В основе всех отмеченных явлений лежит элементарный диффузионный акт, совершаемый атомом в процессе диффузионного перемещения в кристаллической решетке. Поэтому представляется целесообразным привести некоторые сведения о строении реальных кристаллов и особенностях в них диффузионного скачка.

Строение кристаллов. Строение кристаллов характеризуется строго упорядоченным расположением атомов в пространстве, при котором система имеет минимум свободной энергии. Атомы, находящиеся в узлах кристаллической решетки, совершают колебательные движения вокруг положения равновесия, а их потенциальная энергия (в узле) минимальная. С повышением температуры интенсивность колебания атомов увеличивается и, вследствие энергетических флуктуации, может возникнуть ситуация, при которой появляются незанятые узлы решетки (вакансии) и атомы, находящиеся не в узлах (межузельные атомы). Вакансии и межузельные атомы называются точечными дефектами. Вакансию и межузельный атом, потерявшие «родственную» связь, называют «парой Френкеля». Следует отметить, что точечные дефекты являются «жизненно необходимыми» для кристалла, поскольку вследствие их образования происходит гашение флуктуации энергии, и тем самым сохраняется минимум свободной энергии системы (атомная конфигурация кристалла не меняется).

Наряду с этим, в кристалле могут существовать другие виды дефектов решетки, наличие которых приводит к увеличению энергии системы. Различают: линейные дефекты (дислокации), двумерные (границы зерен или блоков мозаики), трехмерные (трещины, поры). Дефекты различного типа не являются независимы друг от друга и могут переходить из одного вида в другой, создавая динамический характер распределения дефектов по кристаллу.

Механизмы диффузии. В кристаллах диффузионное движение атомов имеет дискретный характер, при котором длина скачка определяется параметрами решетки. Различные механизмы элементарного акта диффузии иллюстрируются рис. 5.1. Здесь различают: 1) вакансионный механизм – обмен места атома и вакансии; 2) простой межузельный - при элементарном скачке атом переходит из одного межузельного положения в другое; 3) механизм обмена атомов местами; 4) межузельный механизм вытеснения; 5) кольцевой механизм; 6) краудионный механизм — перемещение группы атомов, сжатых вследствие лишнего атома в ряду, в положения равновесия. Возможны также и другие (более сложные) механизмы диффузии, в которых происходит коллективное перемещение группы атомов (релаксационные, бивакансионные и др.). Вакансионный механизм диффузии является наиболее распространенным. Простой межузельный может иметь место в бинарных системах, если отношение атомных радиусов частиц обоих сортов удовлетворяет правилу Хэгга:

$$\frac{r_1}{r_2} \leq 0.59.$$

Межузельный механизм вытеснения может реализоваться при образовании твердых растворов замещения (правило Хэгга не выполняется). Механизмы обмена атомов местами (в том числе и кольцевой механизм) в плотноупакованных решетках может иметь место лишь при сильном сжатии кристалла.

С ростом температуры концентрация вакансий в объеме (как будет показано ниже) экспоненциально увеличивается. Строение и свойства границ зерен от температуры зависят значительно слабее. Это приводит к тому, что межзеренная проводимость играет заметную роль при низких температурах, в то время как при высоких преобладающей может стать объемная диффузия.

Наличие пор в кристалле может как ускорять, так и замедлять диффузионный перенос атомов. Замедлять по той причине, что фронт диффузии уменьша-

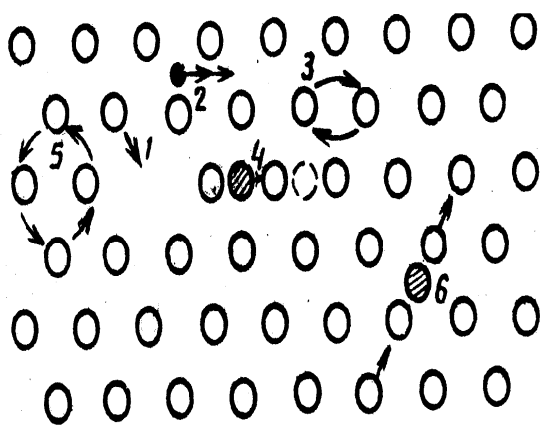


Рис. 5.1. Механизмы элементарного акта диффузии: 1 – вакансионный; 2 – простой межузельный; 3 – обмен атомов местами; 4 –межузельное вытеснение; 5 – кольцевое перемещение; 6 – краудионный.

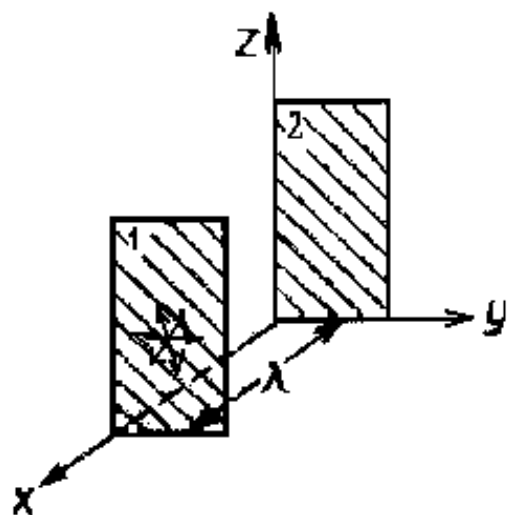


Рис. 5.2. К выводу коэффициента диффузии.

ется вследствие наличия пор. Увеличивать – вследствие более высокой подвижности атомов по поверхности пор, чем по объему кристалла. Мелкие поры увеличивают диффузионный поток, крупные – замедляют.

Способы теоретического расчета диффузионных характеристик. В атомистической теории в основе существующих способов расчета диффузионного потока j и коэффициента диффузии D лежит концепция случайных блужданий. Эта концепция, впервые высказанная в 1905 году Эйнштейном, допускает, что каждый индивидуальный атом совершает хаотические блуждания, причем направление последующего скачка не зависит от предыдущего. В этом случае нетрудно показать, что среднеквадратичное отклонение атома от первоначального положения R_n^2 по большому числу атомов, совершивших n скачков, равно

$$R_n^2 = n\lambda^2$$

где λ – путь, который проходит атом при одном скачке.

Концепция случайных блужданий допускает несколько способов расчета величин j и D , мы рассмотрим в качестве примера способ, основанный на вычислении частоты скачков атомов между соседними плотностями для простейшей решетки кубического типа (рис. 5.2).

Пусть концентрация атомов в плоскости 1 равна n_1 , а в соседней плоскости 2 – n_2 . Тогда в единицу времени из плоскости 1 в плоскость 2 уйдет $n_1\Gamma_{1,2}$ атомов ($\Gamma_{1,2}$ – число перескоков отдельного атома в единицу времени из плоскости 1 в плоскость 2). Аналогично, для плоскости 2 получаем – $n_2\Gamma_{2,1}$. Суммарный поток атомов из первой плоскости во вторую в единицу времени равен

$$j = n_1\Gamma_{1,2} - n_2\Gamma_{2,1}.$$

Учитывая, что блуждания случайные, имеем $n_2\Gamma_{2,1} = n_2\Gamma_{1,2} = \Gamma$. Тогда $j = (n_1 - n_2)\Gamma$. Для кубической решетки скачки атома во все ближайшие направления равновероятны. Поэтому частота скачков ν определяется соотношением

$$\nu = \Gamma z,$$

где z – число ближайших позиций для данного атома (для простой кубической решетки $z = 6$). Переходя от поверхностной концентрации атомов n_i к объемной C_i ($n_i = \lambda C_i$) и принимая величину градиента концентрации

$$\frac{\partial C}{\partial x} = -\frac{C_1 - C_2}{\lambda},$$

для диффузионного потока окончательно получаем

$$j = -\frac{1}{6}\lambda^2\nu\frac{\partial C}{\partial x}.$$

Эта формула идентична закону Фика для одномерного плоского случая, в которой коэффициент диффузии

$$D = \frac{1}{6}\lambda^2\nu$$

пропорционален числу перескоков атома в единицу времени и квадрату длины перескока.

В общем случае, принимая концепцию случайных блужданий индивидуального атома, для коэффициента диффузии можно принимать

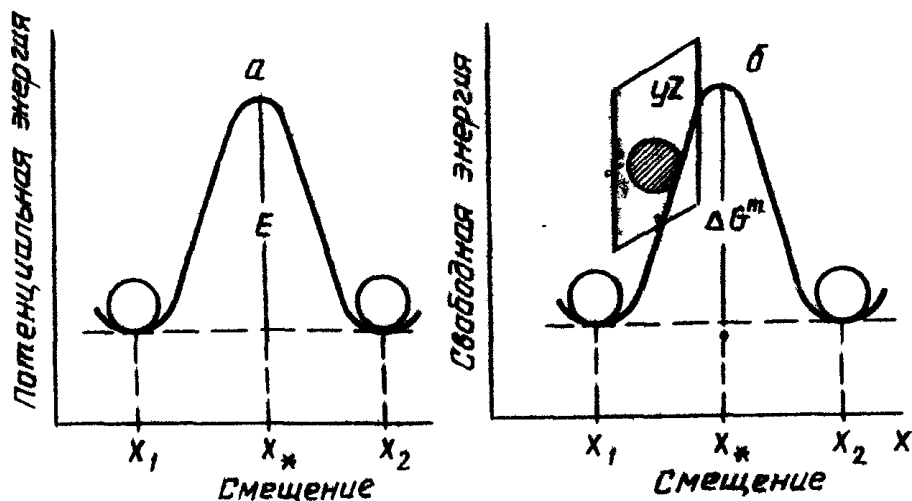


Рис. 5.3. Энергетические модели диффузионного скачка по Эйнштейну (а) и Верту и Зинеру (б).

$$D = g\lambda^2\Gamma,$$

где g – геометрический множитель. При этом задача теории сводится к расчету величины частоты скачков Γ , совершаемых отдельным атомом вещества. Величина Γ определяется строением кристаллического тела и механизмом диффузии, и ее расчет является далеко не тривиальной задачей.

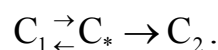
По представлениям Эйнштейна кристаллическую решетку можно рассматривать как набор независимых гармонических осцилляторов, колеблющихся с одинаковой частотой ν в окрестности положения равновесия (в узлах). Тогда в предположении статистики Больцмана вероятность атома набрать энергию, больше высоты потенциального барьера E (см. рис. 5.3,а), равна $\exp(-E/k_B T)$ (k_B – постоянная Больцмана), а частота перескоков атома $\Gamma = \nu \exp(-E/k_B T)$. Тогда подстановка в выражение для коэффициента диффузии дает

$$D = D_0 \exp(-E/k_B T),$$

т. е. коэффициент диффузии экспоненциально зависит от температуры.

Дальнейшим развитием теории диффузии было применение для нахождения величины Γ теории абсолютных скоростей реакций, впервые осуществленное Вертом и Зинером.

Согласно их модели атом, находящийся в исходном (координата x_1 на рис. 5.3,б) и конечном ($x=x_2$) состояниях, имеет три колебательные степени свободы, в то время как в активированном состоянии ($x = x_*$) – две степени колебательного движения, происходящего в плоскости yz , перпендикулярной направлению перескока. В каждый момент времени существует равновесие между объемными концентрациями активированных комплексов C_* и атомов C_1 в окрестности точки x_1



Для суммарного числа перескоков всех атомов в единицу времени можно написать

$$W = C_* \frac{\bar{u}_x}{\delta},$$

где \bar{u}_x – средняя скорость атомов, переходящих через вершину барьера, δ – ширина барьера. Величина \bar{u}_x / δ есть частота ν , с которой атомы в перевальной точке переходят в новое равновесное положение (величина порядка средней частоты колебаний атомов около положения равновесия).

Частота перескоков Γ одного атома соответственно равна

$$\Gamma = \frac{W}{C_1} = \frac{C_*}{C_1} \frac{\bar{u}_x}{\delta}.$$

Атомную долю активированных комплексов C_*/C_1 в окрестности перевальной точки находят методами статистической термодинамики

$$C_*/C_1 = \exp(-\Delta G_m/kT).$$

Здесь ΔG_m – разница свободных энергий осциллятора, колеблющегося в плоскости yz в точках x_1 и x_* . Эта свободная энергия равна работе перехода свободно колеблющегося в плоскости yz атома при постоянном давлении и температуре из точки x_1 в x_2 . Величина

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m.$$

Тогда для коэффициента диффузии получаем

$$D = D_0 \exp(-\Delta H_m/k_B T)$$

где

$$D_0 = g\lambda^2\nu \exp(\Delta S_m/k_B).$$

Таким образом, из данной модели также следует экспоненциальный характер зависимости коэффициента диффузии от температуры, но смысл “энергии активации” и предэкспоненциального множителя отличны от модели Эйнштейна.

На основе теории переходного состояния выполнено большое количество расчетов частоты перескоков атомов и достигнут определенный прогресс в развитии теории диффузии. В качестве примера при вакансионном механизме диффузии «энергия активации» коэффициента диффузии определяется энтальпией образования и перемещения вакансии.

В заключение можно отметить, что в общем случае, учитывающем все многообразие явлений, происходящих в твердых телах, абсолютный расчет коэффициентов диффузии в кристаллах представляется чрезвычайно сложной задачей.

§5.2. Теория реакционной диффузии. Теория Вагнера.

Механизм реакции окисления металлов чрезвычайно сложен и зависит от защитных свойств оксида (продукта реакции), которые определяются его агрегатными и фазовыми состояниями. В процессе окисления могут образоваться несколько оксидов в конденсированном состоянии. Например, при окислении Mg образуется один пористый оксид MgO, при окислении Fe – три оксида: плотный FeO, и пористые Fe₃O₄, Fe₂O₃, при окислении W – два конденсированных оксида плотный WO₂ и пористый WO₃.

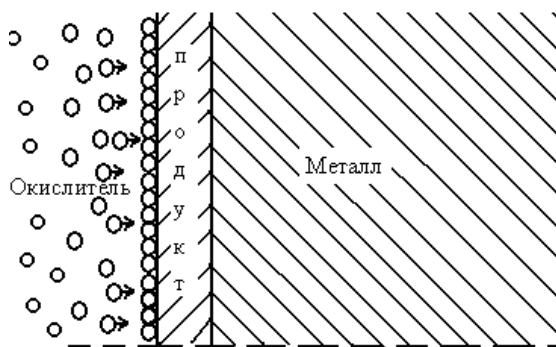


Рис. 5.4. Пространственное расположение реагентов при взаимодействии металла с газом.

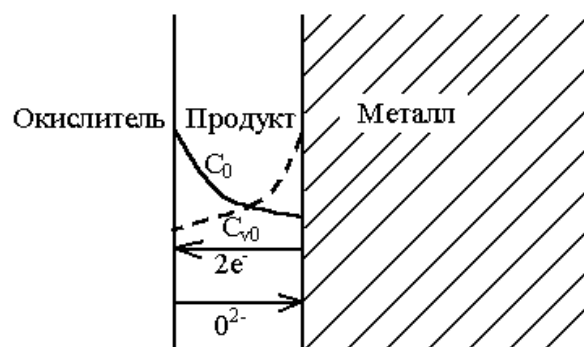


Рис. 5.5. Модель окисления металлов Вагнера при наличии анионной разупорядоченности.

Начальная стадия окисления заключается в адсорбции газа чистой поверхностью металла. В дальнейшем на поверхности образуется окисел в виде пленки или отдельных зародышей. Скорость адсорбции, так же как и начальное образование окисла, зависит от дефектов кристаллов на поверхности, способа подготовки поверхности, наличия примесей в металле и газе и т.д. После образования окисной пленки реакция может продолжаться только посредством диффузии реагентов через окисную пленку. Поэтому в большинстве случаев дальнейшее протекание реакции определяется не собственно химической реакцией или реакциями, а процессами диффузии через слой оксида.

Пространственное расположение реагентов, характерное для процессов окисления металлов, приведено на рис. 5.4. Для того, чтобы происходило взаимодействие металла с газом после образования сплошной пленки продуктов, должна быть следующая цепь событий: 1) массоперенос молекул окислителя к поверхности раздела фаз пленка – газ; 2) диссоциация и хемосорбция на поверхности (адсорбция); 3) внедрение хемосорбированных ионов в решетку продукта; 4) диффузия реагентов через слой или слои продуктов реакции; 5) химическая реакция на внутренней или внешней поверхности раздела фаз, приводящая к образованию продукта реакции.

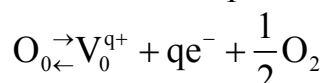
В конкретных случаях каждая из этих стадий может лимитировать скорость взаимодействия металла с газом, однако при образовании плотных окалин, обладающих высоким механическим совершенством, как правило, наиболее медленной стадией является диффузия через пленку. Понятно, что в этом случае скорость реагирования металла с газом тесно связана со строением пленки, ее дефектностью, характером химических связей элементов и др. Наряду с этим, пленка продуктов может растворяться в металле, в результате чего поверхности раздела фаз пленка – металл предшествует диффузионная зона твердых растворов. Все это делает далеко не простым расчет скорости роста пленки и, не случайно, для описания подобных явлений существуют разные подходы.

Модель окисления металлов Вагнера основана на модели полупроводников Шоттки и Френкеля. Согласно гипотезе Вагнера через пленку продуктов диффундируют не нейтральные атомы компонентов, а соответствующие катионы, анионы и электроны, т. е. происходит движение заряженных частиц. «Дви-

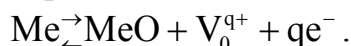
жущей силой диффузии» является градиент химического потенциала неметалла на обеих фазовых границах слоя продукта. Суммарный электрический ток должен быть равен нулю, тогда через слой окислы должны диффундировать эквивалентные количества положительных и отрицательных носителей тока [4].

Состав пленки отличен от стехиометрического. При этом могут реализовываться как предельные случаи дефектности в катионной или анионной подрешетках, так и смешанные случаи. На границах раздела фаз устанавливается термодинамическое равновесие, а движение частиц различного сорта происходит независимо друг от друга.

Схема диффузионного переноса через слой продукта и реакции на границах раздела фаз применительно к случаю анионной дефектности приведена на рис. 5.5. На внешней границе пленки имеет место реакция



т. е. существует равновесие между атомами кислорода, находящимися в нормальных положениях в решетке окисла O_0 , газообразным кислородом и вакансиями в анионной подрешетке V_0^{q+} . Здесь q – валентность иона кислорода, e^- – заряд электрона. На внутренней границе пленки



Кислородные вакансии генерируются на внутренней поверхности пленки и исчезают на внешней. Поток вакансий кислорода направлен с внутренней поверхности пленки наружу, а поток кислорода — с внешней на внутреннюю границу, где и происходит реакция образования окисла. Поток отрицательно заряженных ионов кислорода к внутренней границе пленки представляет собой электрический ток и приводит к появлению внутреннего электрического поля. На внутренней границе пленки концентрация вакансий кислорода максимальна. Ввиду электронейтральности решетки создается максимальное содержание электронов, вследствие чего возникает направленное движение электронов в сторону внешней границы (электронный ток, противоположный ионному). В стационарных условиях количество зарядов одного знака, переносимых ионами кислорода и электронами в противоположных направлениях, одинаково, вследствие чего результирующий ток через пленку равен нулю. Таким образом, в данном случае диффузия ионов кислорода зависит не только от градиента концентрации (химического потенциала), но и градиента электрического поля.

Если C_i – объемная концентрация частиц i -го сорта, то поток частиц в единицу времени определяется соотношением

$$j = C_i v_i = -C_i B_i \left(\frac{d\mu_i}{dx} + z_i e \frac{d\phi}{dx} \right),$$

где v_i – дрейфовая скорость частицы, $\frac{d\mu_i}{dx}$ – градиент химического потенциала i -го компонента, $\frac{d\phi}{dx}$ – градиент электрического поля, z_i – валентность иона, e^- – заряд электрона. Выражая соответствующие градиенты через градиент химического потенциала неметалла и исходя из условия равенства нулю результи-

рующего тока через пленку, Вагнер для скорости образования соединения M_xO_y в грамм-эквивалентах получил

$$\frac{dn_3}{dt} = \frac{K_r}{h},$$

где n_3 – число грамм-эквивалентов соединения, приходящееся на единицу поверхности в единицу времени, h – толщина пленки, t – время.

Величина

$$K_r = (e^2 z_0 y)^{-1} \int_{\mu_0''}^{\mu_0'} \sigma t_e (t_m + t_0) y d\mu_0$$

называется рациональной константой Вагнера. Здесь z_0 – валентность неметалла, μ_0' и μ_0'' – химические потенциалы неметалла на внутренней и внешней границах пленки, σ – электропроводность соединения, t_i – число переносов электронов, катионов и анионов ($t_i = \sigma_i / \sigma$). Скорость роста пленки

$$dh/dt \sim dn_3/dt.$$

Отсюда следует, что механизм Вагнера приводит к параболическому закону роста пленки.

Теория Вагнера применима для описания роста толстых пленок ($h > 10^4 \text{ \AA}$), для которых можно пренебречь влиянием на перенос вещества градиента электрического поля, обусловленного возникновением поверхностного заряда на пленке вследствие хемосорбции.

В качестве замечаний к теории Вагнера можно высказать следующее.

1) Рассматривается лишь объемный механизм диффузии и не учитываются процессы межзеренной и межкристаллитной диффузии. При пониженных температурах подобные механизмы могут конкурировать с объемным механизмом.

2) Принимается, что перемещение ионов и электронов происходит независимо. Явление увлечения ионов электронами, по-видимому, должно внести свои изменения в предлагаемый механизм.

3) Предполагается независимость структурной дефектности пленки от времени. В реальных кристаллах помимо равновесных дефектов могут существовать неравновесные. Учет эффектов, связанных с наличием неравновесных дефектов, может оказаться чрезвычайно существенным для правильного описания диффузионных явлений.

В самой общей своей формулировке теория Вагнера предполагает высокие температуры, идеальные условия равновесия, отсутствие объемных зарядов и гомогенную стационарную диффузию.

Окисление при малых толщинах оксида. Диффузия реагентов к зоне реакции лимитируется переносом через слой окисла заряженных частиц (ионов металла, кислорода, электронов, дырок и т.д.). Образование ионов реагентов происходит при их непосредственном взаимодействии с окисным слоем (например, путем присоединения к нейтральному атому кислорода электрона, вырванного из металла за счет термоэлектронной эмиссии и прошедшего через окисел, получается ион кислорода). Перенос заряженных частиц, прежде всего электронов, приводит к разделению зарядов и, следовательно, возникновению

сильных электрических полей. Мотт и Кабрер теоретически рассмотрели задачу, включающую в себя уравнения переноса различного рода зарядов в неоднородном поле и уравнение Пуассона для потенциала поля. Из нее следует, что существуют два характерных пространственных масштаба, для тонких и относительно толстых оксидных покрытий.

Первый из них, соответствующий тонким пленкам, $h_0 = a_0 eV / (2k_B T)$, указывает расстояние, на котором существенно сильное электрическое поле. Здесь a_0 – постоянная решетки, V – разность потенциалов, возникающая при разделении зарядов. При толщинах окисла $h < h_0$ поле настолько сильно, что линейный закон Ома не выполняется. При комнатных температурах для большинства металлов $h_0 \approx 100 \text{ \AA}$.

Второй из них $h_1 = \sqrt{\epsilon k_B T / (2\pi e^2 n_0)}$, определяемый относительно толстые пленки, является дебаевским радиусом экранирования. Здесь ϵ – диэлектрическая проницаемость окисла, n_0 – концентрация электронов. При толщинах $h > h_1$ электрическое поле не оказывает влияния на перенос реагентов. В типичных условиях $h_1 \approx 1000 \text{ \AA}$.

§5.3. Критерий Пиллинга-Бедворса.

Все металлы условно можно разделить на две группы. Критерий Пиллинга-Бедворса является отношением объема образующегося окисла к объему металла, из которого этот окисел образуется, который рассчитывается (как будет показано ниже) как:

$$P_b = -\frac{\partial V_{\text{ox}}}{\partial V_m} = \frac{v_{\text{ox}} M_{\text{ox}} \rho_m}{v_m M_m \rho_{\text{ox}}}.$$

Для металлов первой группы контакт реагентов осуществляется главным образом диффузией кислорода через очень развитые капилляры пористого покрытия. В результате этого окисления их происходит сравнительно легко и быстро. К таким металлам относятся Li, Na, Mg, K и другие. В этой группе металлов объем образующегося окисла металла меньше объема металла, израсходованного на образование окисла. Отношение этих двух объемов равно критерию Пиллинга-Бедворса: $P_b < 1$. Это часто приводит к неполному покрытию металла и образованию пористого слоя металла. Через эти поры кислород из газовой фазы, хотя и замедленно, но все же проникает к поверхности металла. При этом скорость реакции часто определяется реакциями на границе фаз, что является одной из причин большой скорости горения таких металлов. К данному типу металлов относятся щелочные, щелочноземельные и магний.

В табл.1.1 приведены температуры плавления и кипения летучих металлов: лития, натрия, калия, магния и кальция и их окислов. Несколько важных выводов можно сделать непосредственно из анализа этой таблицы.

1. Все эти металлы имеют давление насыщенной пары при температуре 1000 К около 1 мм рт. ст. или больше. Их температуры кипения значительно

Таблица 5.1. Летучие металлы

Металл	Свойства металла		Оксид металла	Свойства оксида металла		Критерий Пиллинга-Бедворта
	температура плавления, К	температура кипения, К		температура плавления, К	температура кипения, К	
Li	454	1620	Li ₂ O	1700	3200	0.58
Na	371	1156	Na ₂ O	1190	1550 (субл.)	0.55
K	337	1052	K ₂ O	800	1750	0.45
Mg	923	1381	MgO	3075	3350	0.81
Ca	1123	1693	CaO	2873	3800	0.64

ниже температур кипения окислов. Ввиду критерия парофазного горения, считают, что все эти металлы будут гореть диффузионным пламенем. Также вероятно, что в течение некоторое время они будут кипеть в процессе горения.

2. Эти металлы имеют небольшие значения температур плавления по сравнению с температурами пламени реальных компонентов топлив. Следовательно, эти металлы должны гореть в виде жидких капель.

3. Оксиды всех металлов, приведенных в табл.5.1, является пористыми и не способные изолировать поверхность металла от окисления.

Для второй группы металлов (к таким металлам относятся Fe, Al, Ti, Cu и др.) молекулярный объем образующегося оксида металла больше атомного объема металла, лежащего под окислом ($P_b > 1$) (см. табл. 5.2). При этом, как правило, образуются плотно прилегающие к металлу компактные покрытия. При этом скорость реакции определяется диффузией компонент через оксидный слой. При $P_b > 2.5$ окисный слой получает значительные внутренние напряжения, растрескивается, отслаивается. Появление таких изъянов в пленке может обнажать металл или вызывать диффузию газа через поры. Однако такой вид ускоренного окисления носит случайный характер и не является определяющим. Основное значение на скорость окисления данной группы металлов имеет диффузия внутри кристаллической решетки. Диффузия по границам кристаллов играет второстепенную роль.

Важной задачей является выяснение механизма роста окалина (оксидного слоя). Для многих систем наблюдается преимущественно диффузия металла через окалину. Например, Пфайль экспериментально доказал, что в системе Fe|FeO|O₂ происходит преимущественная диффузия ионов железа с поверхности металла через оксидный слой на внешнюю границу фаз, где при соединении с кислородом образуется закись железа FeO. Поэтому постороннее тело, помещенное на поверхность железа, со временем обрастает слоем окалина.

Таблица 5.2. Критерий Пиллинга-Бедворса для различных окислов

W, Mo, B

Окисел	Pb	Окисел	Pb	Окисел	Pb
Li ₂ O	0.58	ZrO ₂	1.56	SnO ₂	1.32
Li ₂ O ₂	0.83	Cr ₂ O ₃	2.07	PbO	1.31
Na ₂ O	0.55	CrO	5.10	Pb ₃ O ₄	1.40
Na ₂ O ₂	0.67	WO ₂	2.08	MnO	1.79
K ₂ O	0.45	WO ₃	3.35	Mn ₃ O ₄	2.15
K ₂ O ₂	0.73	Cu ₂ O	1.64	CoO	1.75
BeO	1.68	CuO	1.72	Co ₃ O ₄	2.00
MgO	0.81	ZnO	1.55	Co ₂ O ₅	2.42
CaO	0.64	CdO	1.21	FeO	1.77
Ti ₂ O ₃	1.46	Al ₂ O ₃ (α)	1.28	Fe ₃ O ₄	2.09
TiO	1.20	Al ₂ O ₃ (β)	1.54	Fe ₂ O ₃	2.14

Но иногда невозможно объяснить окалинообразование диффузией только одного из компонентов химической реакции и необходимо учитывать одновременную диффузию обоих компонент навстречу друг другу через слой оксидной пленки. Так, например, постороннее тело, помещенное на границе раздела фаз Ni|O₂, после окисления оказывалось в середине слоя окалины.

§5.4. Законы окисления металлов.

Теория Вагнера в тех случаях, когда скорость реакции лимитируется диффузией ионов или электронов, позволяет вывести и интерпретировать параболический закон окисления, эмпирически обнаруженный Тамманом и отдельно Пиллингом и Бедворсом, согласно которому скорость реакции обратно пропорциональна толщине оксидной пленки:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{k}{h}, \quad h(t=0) = h_b.$$

где h – толщина оксидного слоя, м, t – время, с, k – константа, м²/с. Эта зависимость соблюдается только при постоянном перепаде концентрации диффундирующего компонента, т.е. концентрации на внутренней и внешней поверхностях слоя окалины можно считать постоянными. Представленное уравнение получения при следующих упрощающих предположениях: 1) слой окисла имеет четко выделенные границы; 2) температура постоянна по всему объему окисла; 3) окисный слой имеет неизменный по толщине стехиометрический состав.

После интегрирования параболический закон представляется в виде

$$h^2 = 2k t + h_b^2,$$

согласно которому квадрат толщины оксидного слоя растет со временем по линейному закону.

Экспериментально значительно труднее следить за увеличением толщины оксидного слоя, чем за увеличением его массы. В связи с этим параболический закон представляют в виде изменения массы на единицы поверхности реакции $\Delta m/S$ (кг/м²):

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_m t,$$

где k_m – константа, кг/(м²с), Δm – увеличение массы в результате реакции окисления, кг; S – площадь поверхности, м²

Вагнер предложил формулу пересчета, связывающую две константы k и k_m :

$$k = \frac{1}{2} \left(\frac{z \cdot \tilde{v}}{A} \right)^2 k_m,$$

где \tilde{v} – эквивалентный объём металла, A – атомная масса неметалла, z – валентность электроотрицательного компонента.

Справедливость параболического закона окисления неоднократно подтверждалась многочисленными измерениями с разными металлами. Экспериментально доказано, что параболический закон окисления наблюдается при толщинах окислы $> 1000 \text{ \AA}$. В этом случае электрические поля граничных слоев не влияют на суммарный процесс переноса металла или неметалла через слой окислы.

Скорость образования окисной пленки для металлов с $P_b < 1$ подчиняется линейному закону окисления:

$$h = k t + h_b \quad \text{или} \quad \frac{\Delta m}{S} = k_m t.$$

В этом случае скорость изменения оксидного слоя определяется реакциями на границах фаз и не зависит от количества уже прореагировавшего газа или металла.

При образовании тонкого слоя, когда скорость реакции определяется переносом электронов и ионов под действием электрических полей в окисле, наблюдаются другие зависимости от времени, например логарифмическая

$$h - h_b = b - k \ln t \quad \text{или} \quad \frac{\Delta m}{S} = b - k_m \ln t$$

или обратная логарифмическая

$$\frac{1}{h - h_b} = b - k \ln t \quad \text{или} \quad \frac{S}{\Delta m} = b - k_m \ln t$$

Часто скорость реакции окисления подчиняется совокупности закономерностей. Это может означать, что окисление происходит одновременно по двум механизмам, один из которых преобладает на начальных стадиях, а другой –

после продолжительного окисления. То есть механизм окисления меняется вследствие изменения природы окарины.

Например, если на начальной стадии низкотемпературного окисления скорость реакции можно охарактеризовать логарифмическим уравнением, а со временем – параболическим законом, тогда в общем окисление можно описать сочетанием логарифмического и параболического уравнений в виде:

$$h - h_b = k_{\text{лог}} (t + t_0) + k_{\text{пар}} \sqrt{t} + c.$$

Реакции, промежуточные между логарифмическими и параболическими, часто в некоторых интервалах времени приближенно описывается кубическим законом

$$h^3 = kt \quad \text{или} \quad \left(\frac{\Delta m}{S} \right)^3 = k_m t.$$

При высоких температурах параболическое окисление часто сочетается с линейным. Скорость реакций на начальной стадии может лимитироваться процессами на поверхностях раздела, а после продолжительного окисления преобладающим механизмом может стать диффузия в газовой фазе. Такой характер окисления описывает соотношение

$$h^2 + k_{\text{лин}} h = k_{\text{пар}} t + c,$$

которое носит название общего параболического закона.

Иногда окисление вначале идет по параболическому закону, а затем скорость реакции постепенно становится линейной. Такое наблюдается при превращении плотного оксида в пористый. Это сочетание параболического и линейного окисления называют “паралинейным” окислением, которое можно выразить соотношением:

$$x = \frac{k_{\text{пар}}}{k_{\text{лин}}} \ln \frac{k_{\text{пар}}}{k_{\text{пар}} - k_{\text{лин}} (x - k_{\text{лин}} t)},$$

где x – количество металла, окислившегося за время t .

Влияние растрескивания окисного слоя производится посредством учета доли площади поверхности металла, обнажаемой трещинами, которая реагирует с окислителем по линейному закону. Часть поверхности металла, покрывается компактным (плотным) окислом и реагирует по параболическому закону. Таким образом, кинетика окисления металла, покрытого растрескивающим окислом, описывается феноменологическим уравнением

$$\frac{dh}{dt} = (1 - \eta) \frac{k_{\text{пар}}}{h} + \eta k_{\text{лин}},$$

где η – отношение площади S_1 – металлической поверхности, обнажаемой трещинами, к полной поверхности образца. При $\eta=0$ выполняется параболический закон; при $\eta=1$ – линейный закон окисления, характерный для открытой металлической поверхности.

Для многочисленных реакций окисления эмпирически показано, что температурная зависимость констант скорости окисления при постоянном давлении кислорода в окружающей среде подчиняется закону Аррениуса вида:

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

где E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, k_0 – предэкспоненциальный множитель, который в пределах экспериментальной ошибки обычно не зависит от температуры. При одновременном образовании нескольких оксидных слоев закон Аррениуса необходимо применять для каждого окисла в отдельности.

В последующих параграфах рассмотрим взаимосвязь массопереноса и кинетики окисления отдельно частиц металлов первой и второй группы, т.е. при образовании на поверхности пористого и плотного оксидов. В качестве примера выберем частицы магния и железа.

§5.5. Взаимовлияние кинетики процессов окисления и испарения частиц летучих металлов на примере магния.

Магний – серебристо-белый блестящий металл, сравнительно мягкий и пластический, хороший проводник тепла и электричества. В периодической системе элементов магний располагается в главной подгруппе II группы; его порядковый номер – 12, атомный вес 24.312. Электронная конфигурация невозбужденного атома – $1s^2 2s^2 p^6 3s^2$. На воздухе он покрывается тонкой оксидной пленкой, которая прибавляет ему матовый цвет и частично препятствует дальнейшему окислению. Оксид MgO имеет кубический решетку типа NaCl с периодом $a = 4.213 \text{ \AA}$ при 25°C . Магний имеет компактную гексагональную решетку, практически не растворяет ни азота, ни кислорода. Магний испаряется со значительной скоростью, начиная с 450°C , особенно в вакууме.

Кривые окисления, полученные Гульбрансен на вакуумных микровесах пластинок магния высокой чистоты (99.95 %) в интервале $400\text{-}500^\circ\text{C}$ при давлении кислорода 2-200 мм рт. ст. и при температуре 475°C и выше, были линейными на протяжении всего времени (от 2 до 4 часов). При температуре 450°C и ниже реакция сначала описывалась линейным законом, а потом, по мере роста толщины пленки, скорость окисления уменьшалась и пленка становилась защитной. При 475°C пленка оксида толщиной 700 \AA пористая и не препятствует испарению магния. При температуре 450°C и ниже, наоборот, любые пленки служат барьером для испарения. Другими словами, пленки, которые защищают от испарения, также защитные и от окисления.

Процесс окисления, которое подчиняется линейному закону, имеет этап, на котором пленка проявляет защитные свойства и во время которого закон Пиллинга и Бедворта не соблюдается. Когда пленка достигает критической толщины, на ней возникают трещины, из-за которых газообразный кислород диффундирует к поверхности металла, реагирует с ним после предварительной адсорбции и образует плохо сцепленный с поверхностью металла оксид.

При более высоких температурах (больше 575°C) из-за интенсивного испарения магния реакция проходит на некотором расстоянии от поверхности ме-

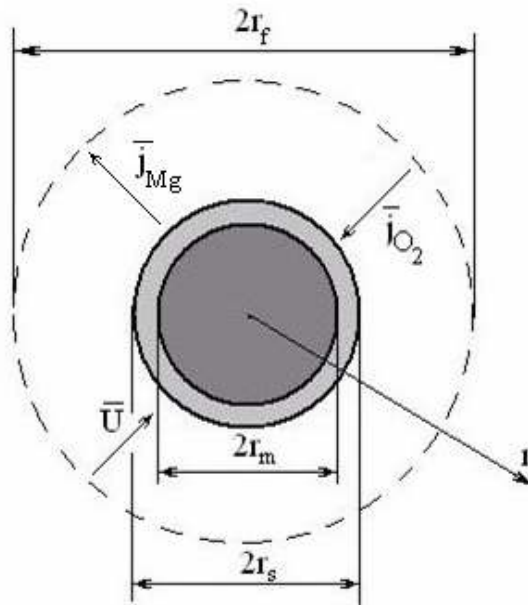


Рис. 5.6. Частица магния, покрытая слоем пористого окисла толщиной h , где $2r_s = 2r_m + 2h$, $2r_s = d$, $2r_m = d_m$.

талла, которое сопровождается воспламенением с образованием дыма, состоящего из MgO .

Грег и Джепсон, обсуждая механизм реакции окисления магния, выдвинули гипотезу, согласно которой при окислении по линейному закону существует равновесие, при котором скорость роста защитной окислительной пленки, хорошо сцепленной с металлом, и скорость образования в ней трещин равны. Влияние влажности, которая увеличивает скорость окисления, объясняется попаданием в защитную оксидную пленку гидроксильных ионов.

Диффузия Mg^{28} в кристаллы MgO в температурном интервале $1400-1600^\circ C$ подчинялись уравнению:

$$D(m^2/c) = 0.249 \cdot 10^{-4} \exp(-39500/T).$$

Примем, что летучий металл израсходуется (рис.5.6) в экзотермической химической реакции с образованием пористого оксида:



Из уравнения химической реакции (5.1) ясно, что изменение масс исходных компонентов и продуктов реакции связаны:

$$-\frac{1}{v_o M_o} \frac{\partial m_o}{\partial t} = -\frac{1}{v_m M_m} \frac{\partial m_m}{\partial t} = \frac{1}{v_{ox} M_{ox}} \frac{\partial m_{ox}}{\partial t}. \quad (5.2)$$

Химическая реакция протекает на внутренней поверхности оксидного слоя частицы, т.е. на поверхности раздела метал-оксид. В этом случае скорость химической реакции по окислителю W_{os} прямо пропорциональна концентрации окислителя:

$$W_{os} = -\frac{1}{4\pi r_m^2} \frac{\partial m_o}{\partial t} = k \rho_{gs} C_{os}, \quad (5.3)$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad \rho_{gs} = \rho_{g0} \frac{T_0}{T}.$$

Используя (5.2) и (5.3) определим скорость химической реакции по металлу W_m и оксида W_{ox} , соответственно:

$$W_m = -\frac{\rho_m}{4\pi r_m^2} \frac{\partial V_m}{\partial t} = \frac{v_m M_m}{v_o M_o} k \rho_{gs} C_{os}, \quad W_{ox} = \frac{\rho_{ox}}{4\pi r_m^2} \frac{\partial V_{ox}}{\partial t} = \frac{v_{ox} M_{ox}}{v_o M_o} k \rho_{gs} C_{os}, \quad (5.4)$$

$$V_m = \frac{4}{3} \pi r_m^3, \quad V_{ox} = \frac{4}{3} \pi \left((r_m + h)^3 - r_m^3 \right).$$

Из (5.4) вытекает, что отношение объема оксида металла, который образуется, к объему металла, израсходованного на образование оксида, равняется известному критерию Пиллинга-Бедвордса:

$$-\frac{\partial V_{ox}}{\partial V_m} = \frac{v_{ox} M_{ox} \rho_m}{v_m M_m \rho_{ox}} = P_b.$$

Здесь A_o, A_m, A_{ox} – окислитель, металл и оксид, соответственно; v_o, v_m, v_{ox} – стехиометричные коэффициенты; M_o, M_m, M_{ox} – молярные массы окислителя, металла и оксида, кг/моль; m_m, m_o, m_{ox} – массы металла, окислителя, оксида, ρ_m, ρ_{ox} – плотности металла и оксида, ρ_{gs} – плотность газа (воздуха) на поверхности частицы, h – толщина оксидного слоя; r_m – радиус металлического ядра, r_s – радиус частицы с окислом; C_{os} – относительная массовая концентрация на поверхности частицы; k – константа химической реакции; E – энергия активации; R – универсальная газовая стала; T – температура частицы, T_{gs} – температура газа у поверхности частицы.

Уменьшение радиуса металлического ядра со временем, определяется общей скоростью израсходования металла в процессах окисления и испарения. Используя (5.4), получим дифференциальное уравнение для уменьшения радиуса металлического ядра:

$$\frac{\partial r_m}{\partial t} = -\left(\Omega_m \frac{\rho_{gs}}{\rho_m} k C_{os} + \frac{W_{ev}}{\rho_m} \right), \quad r_m(t=0) = r_{m,b}, \quad (5.5)$$

$$W_{ev} = -\frac{1}{4\pi r_m^2} \left(\frac{\partial m_m}{\partial t} \right)_{ev}.$$

Здесь величину W_{ev} назовем скоростью испарения, как скорость изменения массы металла за счет испарения с единицы поверхности металлического ядра.

Увеличение толщины оксидного слоя определяется скоростью нарастания оксида в процессе окисления, которая в свою очередь зависит от скорости уменьшения радиуса металлического ядра. Используя (5.4) и (5.5), получим:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \Omega_{ox} \frac{\rho_{gs}}{\rho_{ox}} k C_{os} \left(\frac{r_m^2}{(r_m + h)^2} + \frac{1}{P_b} \left(1 - \frac{r_m^2}{(r_m + h)^2} \right) \right) + \frac{W_{ev}}{\rho_m} \left(1 - \frac{r_m^2}{(r_m + h)^2} \right), \quad (5.6)$$

$$h(t=0) = h_b.$$

Здесь $\Omega_m = \frac{v_m M_m}{v_o M_o}$, $\Omega_{ox} = \frac{v_{ox} M_{ox}}{v_o M_o}$ – массовые стехиометрические коэффициенты;

r_{mb} , h_b – начально размер металлического ядра частицы и толщина оксида. Для относительно тонких пленок $h \ll r_m$ уравнение (5.6) значительно упрощается

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \Omega_{ox} \frac{\rho_{gs}}{\rho_{ox}} k C_{os}, \quad h(t=0) = h_b.$$

Влияние естественной и вынужденной конвекции на тепломассообмен частицы учитывается приведенной пленкой, относительная толщина которой уменьшается с ростом относительной скорости движения газовой фазы

$$\delta = \frac{r_f - r_s}{r_s} = \frac{2}{Nu - 2}.$$

Реакция идет на поверхности жидкой частицы. Пары металла переносятся концентрационной диффузией и стефановским течением. Суммарная плотность массового потока паров равна скорости испарения.

В случае же окисления летающих металлов газообразный окислитель, соединяясь с металлом, превращается в пористый твердый оксид, то есть происходит уменьшения массы газообразного компонента. В тоже время в результате испарения металла на поверхности частицы появляются пары металла. Как следствие процессов испарения и окисления возникает стефановское течения, которое в зависимости от преобладания одного из процессов направлено либо к поверхности частицы, либо от нее.

Для определения скорости стефановского течения необходимо совместно рассмотреть массоперенос всех газообразных компонентов в газе. При высоких температурах за счет испарения металла в окружающем газе содержатся три газообразных компонента: азот, кислород и пары металла, коэффициенты диффузии которых практически равны

$$D_O = D_N = D_m = D_g.$$

Скорость стефановского течения такая, что в любой точке газообразного среды плотность потока инертного компонента равняется нулю. При этом общее давление и сумма относительных концентрация остаются постоянными в любой точке сферической концентрической окружности, лежащей между поверхностями частицы и приведенной пленки:

$$P = \sum p_i = \text{const} \quad \text{и} \quad C_N + C_O + C_m = 1.$$

Так как азот не участвует в реакции, то:

$$j_N = -D_N \rho_g \left. \frac{\partial C_N}{\partial r} \right|_{r_s} - U \rho_g C_N|_{r_s} = 0. \quad (5.7)$$

Это означает, что поток стефановского течения уравновешивается потоком азота в результате концентрационной диффузией.

Плотность массовых потоков газообразных компонентов на поверхности частицы равны скоростям окисления и испарения:

$$j_o = +D_o \rho_g \left. \frac{\partial C_o}{\partial r} \right|_{r_s} + U \rho_g C_o \Big|_{r_s} = W_{O_s}. \quad (5.8)$$

$$j_m = -D_m \rho_g \left. \frac{\partial C_m}{\partial r} \right|_{r_s} - U \rho_g C_m \Big|_{r_s} = W_{ev}. \quad (5.9)$$

Используя условия $D_o = D_N = D_m = D_g$ и $C_N + C_o + C_m = 1$, из (5.7) – (5.9) получим, что скорость стефановского течения определяется скоростями окисления и испарения магния:

$$j_o - j_m - j_N = U_s \rho_{gs} = W_{O_s} - W_{ev} = \frac{W_{ms}}{\Omega_m} - W_{ev}. \quad (5.10)$$

Для определения профилей концентраций газообразных компонентов в газовой фазе и их значений у поверхности металлического ядра необходимо решить задачу диффузии в виде:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D \rho_g \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = -r^2 U \rho_g \frac{\partial C_i}{\partial r}, \quad (5.11)$$

$$C_i(r = r_s) = C_{is}, \quad C_i(r = r_f) = C_{i\infty}$$

совместно с уравнением неразрывности

$$r^2 U \rho_g = r_s^2 U_s \rho_{gs}. \quad (5.12)$$

Профили концентраций газовых компонентов находятся из решения (5.11) и (5.12) в виде зависимости безразмерной концентрации i -го компонента газовой смеси от радиальной координаты:

$$\theta = \frac{C_i - C_{is}}{C_{i\infty} - C_{is}} = \frac{\exp\left(\frac{Nu}{2} \xi\right) - \exp\left(\frac{Nu}{2} \xi_s\right)}{\exp\left(\frac{Nu}{2} \xi_f\right) - \exp\left(\frac{Nu}{2} \xi_s\right)}, \quad (5.13)$$

$$\xi = \frac{U_s \rho_{gs} r_s}{\beta \rho_g r}, \quad \xi_s = \frac{U_s \rho_{gs}}{\beta \rho_g}, \quad \beta = \frac{D_g Nu}{2r_s}.$$

С учетом (5.3) и (5.10) безразмерную скорость стефановского течения представим в виде:

$$\xi_s = \frac{W_{O_s} - W_{ev}}{\beta \rho_g} = Se C_{O_s} - \frac{W_{ev}}{\beta \rho_g}, \quad Se = \frac{k \rho_{gs}}{\beta \rho_g}, \quad (5.14)$$

где Se – число Семенова, или кинетически-диффузионное отношение.

Подставляя (5.13) в (5.7), получим уравнение для определения поверхностной концентрации азота:

$$j_{N_s} = \beta \rho_g \xi_s \frac{C_{N_s} - C_{N\infty} \exp \xi_s}{\exp \xi_s - 1} = 0,$$

решение которого представим в виде

$$C_{N_s} = C_{N\infty} \exp \xi_s. \quad (5.15)$$

Выражение (5.15) при выполнении условий постоянства общей концентрации $C_o + C_N + C_m = 1$ и отсутствия паров металла на расстоянии от частицы

сведем к выражению для определения концентрации окислителя (кислорода) на поверхности частицы

$$C_{Os} = 1 - C_{ms} - (1 - C_{O\infty}) \exp \xi_s. \quad (5.16)$$

Для определения скорости испарения магния подставим радиальную зависимость концентрации магния (5.13) в выражение для массового потока (5.9), что позволит найти выражение для скорости испарения магния с поверхности частицы:

$$W_{ev} = \beta \rho_g C_{ms} \frac{\xi_s}{\exp \xi_s - 1}. \quad (5.17)$$

Концентрация паров магния на поверхности частицы определим согласно уравнению Клаузиуса-Клапейрона:

$$C_{ms} = \frac{M_m}{M_g} \exp \left(\frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_{boil}} - \frac{1}{T} \right) \right).$$

Система уравнений (5.14), (5.16) и (5.17) позволяют определить скорость стефановского течения ξ_s , концентрацию кислорода на поверхности частицы C_{Os} и скорость испарения W_{ev} , как функции диаметра и температуры частицы, которые входят в Se и C_{ms} .

Рассмотрим определенное приближение для нахождения концентрации кислорода и скорости испарения. Для аналитического получения решения в (5.17), примем $\exp \xi_s = 1 + \xi_s + \xi_s^2/2$, что справедливо при $\xi_s \ll 1$. В результате, с учетом (5.17) и приближением $(1 + \xi_s/2)^{-1} \approx 1 - \xi_s/2$, имеем линейное уравнение относительно скорости испарения:

$$\frac{W_{ev}}{\beta \rho_g} = C_{ms} \left(1 - \frac{1}{2} Se C_{Os} + \frac{1}{2} \frac{W_{ev}}{\beta \rho_g} \right).$$

Отсюда
$$W_{ev} \approx \beta \rho_g \left(1 - \frac{1}{2} Se C_{Os} \right) C_{ms} \left(1 + \frac{1}{2} C_{ms} \right). \quad (5.18)$$

Раскладывая экспоненту в (5.16) в ряд и ограничиваясь только двумя членами, получим, используя (5.14), выражение для концентрации окислителя на поверхности частицы:

$$C_{Os} = \frac{C_{O\infty} (1 - f_m) - C_{ms} + f_m}{1 + Se (1 - C_{O\infty}) \left(1 + \frac{1}{2} f_m \right)} = \frac{C_{O\infty} (1 - C_{ms} - 0.5 C_{ms}^2) + 0.5 C_{ms}^2}{1 + Se (1 - C_{O\infty}) \left(1 + 0.5 (C_{ms} + 0.5 C_{ms}^2) \right)},$$

$$f_m = C_{ms} \left(1 + \frac{1}{2} C_{ms} \right)$$

и, в результате, скорость окисления металла W_m :

$$W_{ms} = \Omega_m k \rho_{gs} \frac{C_{O\infty} (1 - f_m) - C_{ms} + f_m}{1 + Se (1 - C_{O\infty}) \left(1 + \frac{1}{2} f_m \right)}. \quad (5.19)$$

Как первое приближение, поскольку $0.5C_{ms}^2 \ll 1$, выражение для концентрации кислорода C_{Os} и скорости окисления летучего металла (5.19) придет к виду:

$$C_{Os} = \frac{C_{O\infty}(1-C_{ms})}{1+Se(1-C_{O\infty})}, \quad W_{ms} = \Omega_m k\rho_{gs} \frac{C_{O\infty}(1-C_{ms})}{1+Se(1-C_{O\infty})}.$$

Без учета испарения металла скорость стефановского течения определяется только скоростью окисления металла ($\xi_s = W_{ox}/\beta\rho_g = SeC_{Os}$). В этом случае выражение (5.16) примет вид

$$1 - C_{Os} = (1 - C_{O\infty}) \exp \xi_s.$$

После разложения экспоненты получим выражения для концентрации кислорода на поверхности и скорости окисления металла без учета испарения летучего металла:

$$C_{Os} = C_{O\infty} \frac{1}{1+Se(1-C_{O\infty})}, \quad W_{ms0} = \Omega_m k\rho_{gs} C_{O\infty} \frac{1}{1+Se(1-C_{O\infty})}. \quad (5.20)$$

В случае отсутствия окисления скорость стефановского течения определяется только скоростью испарения летучего металла ($\xi_s = -W_{ev}/\beta\rho_g$). В этом случае решение (5.9) в пределах приведенной пленки приведет к классическому выражению для скорости испарения:

$$W_{ev0} = \beta\rho_g \ln \left(\frac{1}{1-C_{ms}} \right)$$

или при малости концентрации паров металла у поверхности частицы

$$W_{ev0} \approx \beta\rho_g C_{ms} \left(1 + \frac{C_{ms}}{2} \right). \quad (5.21)$$

В таблицах 5.3, 5.4 приведены значения скорости окисления и скорости испарения магния, которые рассчитаны по полученным формулам (5.18) – (5.21) при разных диаметрах и температурах частицы. Их анализ свидетельствует о существенном взаимовлиянии процессов испарения и окисления на поверхности расплавленной частицы летучего металла. Присутствие кислорода и паров магния у поверхности частицы уменьшает скорость испарения и скорость химической реакции, соответственно.

Расчеты проводились при следующих данных: $v_o = 1$, $v_m = 2$, $E = 189500$ Дж/моль, $L = 132720$ Дж/моль, $k_0 = 0.86 \cdot 10^9$ м/с, $R = 8.31$ Дж/(моль·К), $\rho_{g0} = 1.293$ кг/м³, $c_{g0} = 1005$ Дж/(кг·К), $\lambda_{g0} = 0.024 \cdot \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$, $T_0 = 273$ К, $T_{g\infty} = 293$ К, $T_{boil} = 923$ К, $C_{O\infty} = 0.23$, $Nu = 2$.

Для данных температур и диаметров частиц величина $\xi_s \ll 1$ (табл. 5.4), что позволяет использовать при дальнейшем анализе выражения (5.18) – (5.21). Эффект взаимовлияния процессов окисления и испарения более существенный при значительных значениях диффузионно-кинетического отношения. Уже при значениях диффузионно-кинетического отношения $Se > 0.2$ (табл. 5.5) значение скоростей испарения и окисления за счет окисления и испарения, соответственно, уменьшаются более чем на 1%. При этом существенным образом возрастает

Таблица 5.3. Скорость окисления частицы магния при учете и не учете испарения при $C_{O_\infty} = 0.23$.

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

Таблица 5.4. Скорость испарения частицы магния при учете и не учете окисления при $C_{O_\infty} = 0.23$.

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

Таблица 5.5. Скорость стефановского течения и диффузионно-кинетическое отношение при различных температурах и диаметрах частицы и $C_{O_\infty} = 0.23$.

T, K	d = 30 мкм		d = 300 мкм		d = 3000 мкм	
	ξ_{sf}	Se	ξ_{sf}	Se	ξ_{sf}	Se
923	$-2.2 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	0.022	0.04	0.22
1023	$-9.9 \cdot 10^{-3}$	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

Таблица 5.6. Концентрации кислорода и паров металла у поверхности частицы при различных температурах и диаметрах частицы и $C_{O_\infty} = 0.23$.

T, K	d = 30 мкм		d = 300 мкм		d = 3000 мкм	
	$C_{Os}, \%$	$C_{ms}, \%$	$C_{Os}, \%$	$C_{ms}, \%$	$C_{Os}, \%$	$C_{ms}, \%$
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

скорость стефановского течения ($\xi_s > 0.01$) (табл. 5.5). На поверхности частицы заметно уменьшается концентрация кислорода и становится существенной концентрация паров летучего металла (табл. 5.6).

Величина диффузионно-кинетического отношения определяет кинетический или диффузный режим окисления частицы летучего металла. При низких температурах и малых диаметрах, когда $Se \ll 1$ (кинетический режим), увеличение диаметра частицы в 10 раз (от 30 до 300 мкм) слабо влияет на величину скоро-

сти окисления. По мере увеличения температуры и диаметра протекание реакции окисления смещается из кинетической в диффузную область.

В зависимости от размера частиц стефановское течение направлено по-разному. Для больших частиц (больше 300 мкм) скорость химической реакции по кислороду превышает скорость испарения магния. Стефановское течение направлено к поверхности частицы, приносит дополнительные массы кислорода и мешает парам летучего металла диффундировать от поверхности. Она способствует окислению летучего металла и препятствует его испарению.

Для малых частиц (около 30 мкм) скорость химической реакции меньше, чем скорость испарения. В этом случае стефановское течение направлено от поверхности, относит от поверхности газообразные массы, в частности пары металла и кислород. Поэтому она и замедляет процесс окисления летучего металла и препятствует его испарению.

§5.6. Массообмен и кинетика окисления на поверхности металлической частицы при образовании одного плотного оксида на примере железа.

Железо является очень сложным объектом исследования. Принято ниже точки Кюри ($1042 \pm 0.5\text{K}$) модификацию железа называть α -Fe, а в парамагнитной области до 1183K β -Fe, где происходит фазовый переход в γ -Fe. Фазовый переход из γ -Fe в δ -Fe происходит при 1667K , а δ -Fe плавиться при $T_{\text{smFe}} = 1811\text{K}$.

При окислении железа в кислороде или на воздухе образуется сложная гетерогенная окалина, состоящей из последовательно расположенных слоев:



На рис.5.7 показаны граничащие друг с другом слои FeO (нижний), Fe_3O_4 (средний) и Fe_2O_3 (верхний), возникающие одновременно при окислении железа в кислороде под давлением 1 атм при 973K . Толщина внешнего слоя Fe_2O_3 имеет величину порядка 1 мкм, среднего слоя Fe_3O_4 – порядка 10 мкм, и наконец, внутренний слой FeO занимает 100 мкм.

1. **Вюстит FeO ($\text{FeO}_{1-1,14}$)** – оксид черного цвета. Вюстит представляет собой проводник p–типа с очень большой концентрацией дефектов решетки. Дефекты состоят из вакантных катионных мест и эквивалентного числа электронных дефектов, представляемых химически трехвалентными ионами Fe^{+3} , обуславливает преимущественную диффузию катионов железа через вакантные места. Скорость диффузии настолько велика, что диффузией анионов кислорода можно пренебречь.

2. **Магнетит Fe_3O_4** – оксид черного цвета. Магнетит также является проводником p–типа, но со значительно меньшей концентрацией дефектов решетки. Поэтому через слой диффундируют как катионы, так и анионы.

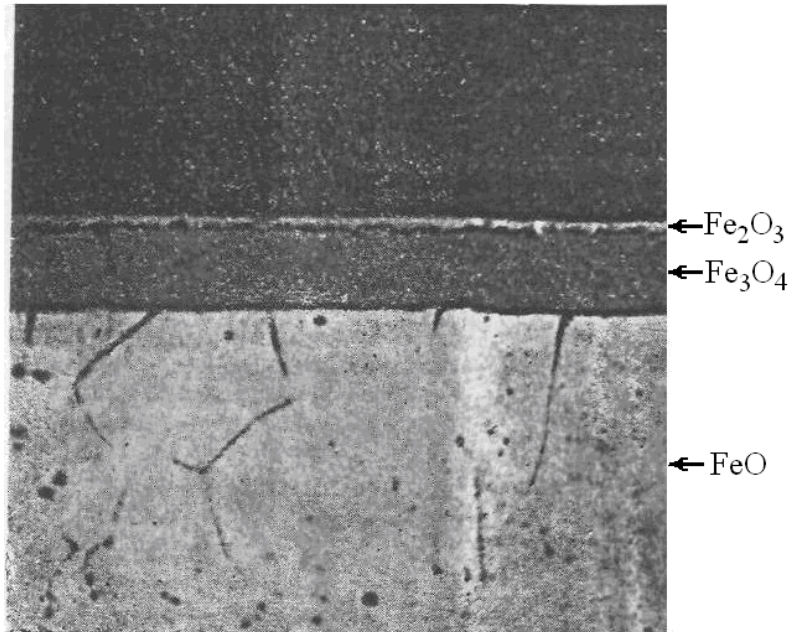


Рис. 5.7 Микроструктура окалины на железе, полученной в атмосфере кислорода ($p = 10^5$ Па) при 973К.

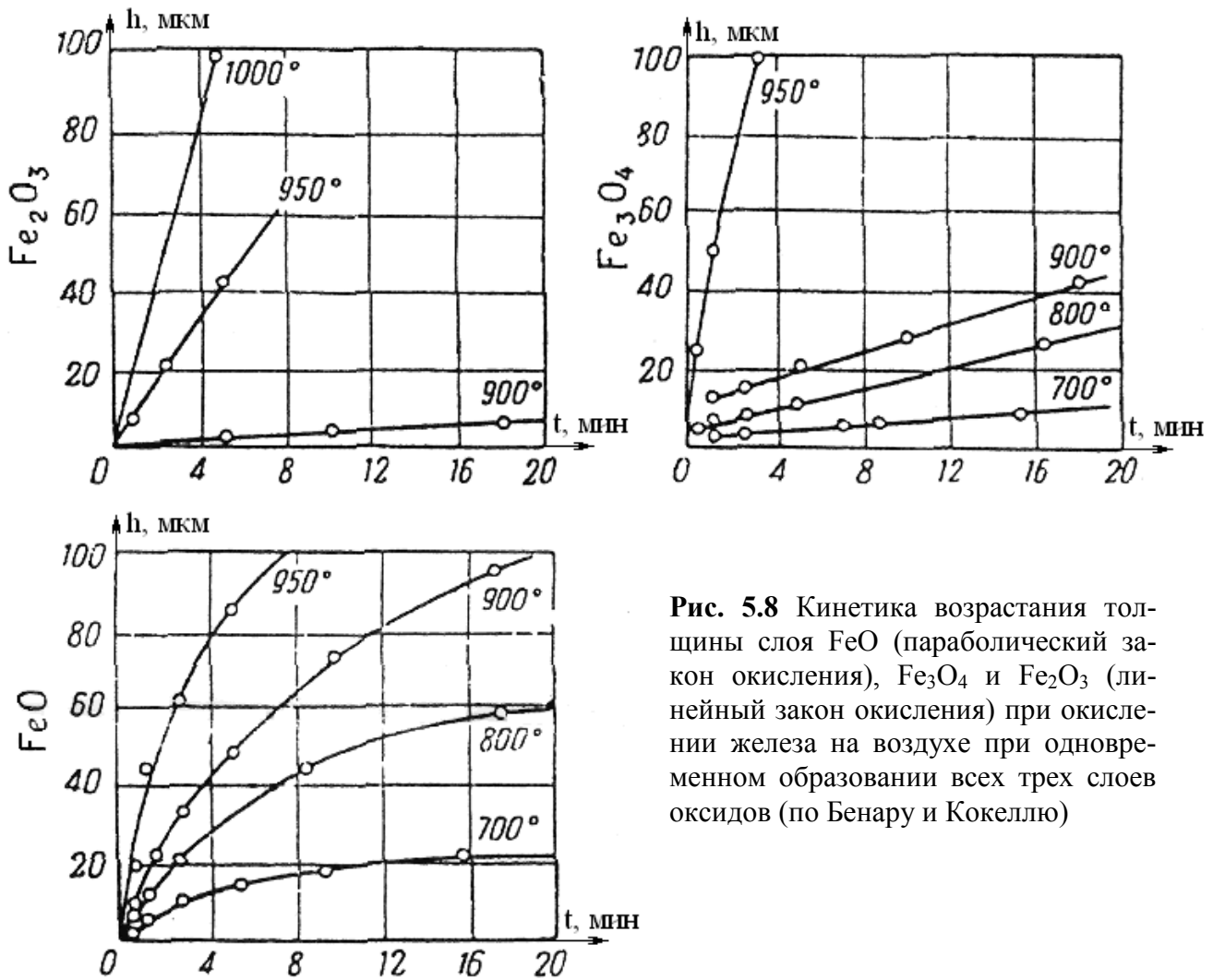


Рис. 5.8 Кинетика возрастания толщины слоя FeO (параболический закон окисления), Fe₃O₄ и Fe₂O₃ (линейный закон окисления) при окислении железа на воздухе при одновременном образовании всех трех слоев оксидов (по Бенару и Кокеллю)

3. **Гематит α – Fe_2O_3** – оксид красно-коричневого цвета. Гематит является проводником n-типа, и в нем диффундируют преимущественно анионы.

В соответствии с диаграммой состояния системы железо-кислород следует различать две температурные области при окислении железа. Закись железа FeO стабильна только при температурах выше 843К. Ниже этой температуры FeO существует только в метастабильном состоянии и при обычной температуре стремится распасться на железо и магнетит:



При температурах ниже 843К почти вся окалина состоит из слоя Fe_3O_4 и только поверх него образуется тонкий слой γ - и α - Fe_2O_3 . Скорость окисления определяется в этом случае только скоростью роста слоя Fe_3O_4 . Хотя слой FeO представляет собой только тонкую пленку на границе фаз железо/окисел, он образуется при понижении температуры вплоть до 473К по параболическому закону, а ниже 353К – по логарифмическому закону окисления. Оксид FeO частично распадается при его охлаждении при повышенных температурах $T < 843\text{К}$. При его охлаждении выделяются микроскопические выделения Fe_3O_4 в слое FeO .

При температурах выше 843К большая часть окалины состоит из FeO и только внешний слой состоит из Fe_3O_4 и Fe_2O_3 . На рис. 5.8 представлены временной ход возрастания толщины отдельных слоев окислов FeO , Fe_3O_4 и Fe_2O_3 . В то время как увеличение слоев Fe_3O_4 и Fe_2O_3 линейно зависит от времени, утолщение слоя FeO протекает по параболическому закону. Найденный линейный рост слоев Fe_3O_4 и Fe_2O_3 является неожиданным, который можно объяснить тем, что данные внешние окислы были в эксперименте Бенара и Кокелля пористыми. Из экспериментальных данных установлено, что лимитирующей стадией роста слоя FeO является диффузия ионов железа через слой оксида FeO . В окисле Fe_3O_4 преобладает диффузия ионов железа, в Fe_2O_3 – ионов кислорода.

Диффузия анионов через оксид предполагает дополнительное место в решетке. Поэтому оксиды полупроводники n-типа могут быть пористыми, несмотря на то, что критерий Пиллинга-Бедворса (близок к 2) говорит о плотности окисла. Поэтому результаты по окислению железа (рис. 5.8) являются вполне приемлемыми и будут лежать в основе дальнейших исследований. Обработка этих результатов позволила получить значения энергий активации реакций окисления плотного окисла FeO (124 – 130 кДж/моль) и пористого Fe_3O_4 (119 кДж/моль). Сравнение полученного значения энергии активации с энергией активационной диффузии (124 кДж/моль) иона железа через слой FeO дал удовлетворительное согласование.

В данной главе исследовано влияния стефановского потока на теплообмен и кинетику окисления металлической частицы с образованием **одного плотного окисла** при учете теплообмена излучением с холодными стенками, окружающие газ и, находящуюся в нем, частицу. Образованием более тонких оксидных слоев для начала пренебрежем в виду их относительной малости.

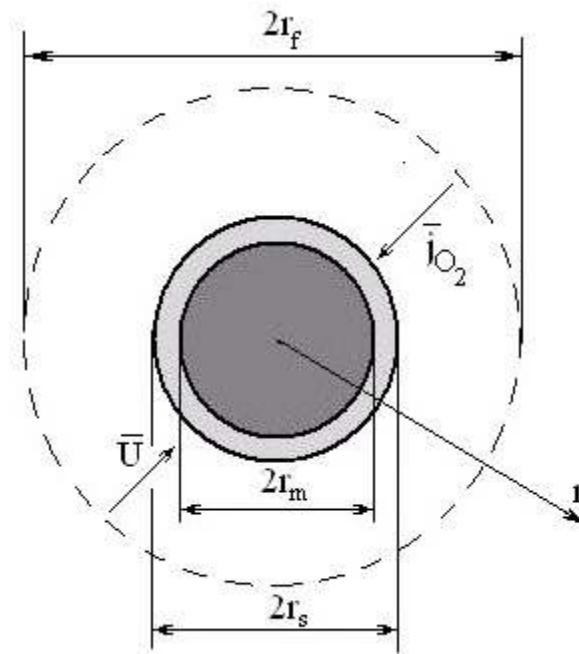
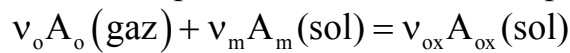


Рис. 5.9 Металлическая частица, покрытая слоем плотно-го окисла, где $2r_s = 2r_m + 2h$, $2r_s = d$, $2r_m = d_m$

Пусть на поверхности металлической частицы (рис.5.9), движущейся в окислительной среде, протекает экзотермическая химическая реакция:



с образованием компактного оксидного слоя, обладающего хорошими защитными свойствами, для которого критерий Пиллинга-Бедворса больше единицы.

Скорость гетерогенной химической реакции по окислителю определим как скорость изменения массы окислителя, рассчитанную на единицу реакционной поверхности. Предполагая, что химическая реакция протекает на внешней поверхности оксидного слоя частицы (т.е. определяется диффузией ионов металла через оксидный слой), и что скорость химической реакции по окислителю W_o прямо пропорциональна концентрации окислителя и обратно пропорциональна толщине окисного слоя, получим:

$$W_o = -\frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial m_o}{\partial t} = \frac{D_v}{h} \rho_{gs} C_{O_{2s}},$$

$$D_v = D_{v0} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad \rho_{gs} = \rho_{g0} \frac{T_0}{T}$$

Здесь D_v – коэффициент диффузии ионов металла через оксидный слой, $\text{м}^2/\text{с}$; ρ_{gs} – плотность газа (воздуха) на поверхности частицы, $\text{кг}/\text{м}^3$; h – толщина оксидного слоя, м ; d – диаметр частицы с окислом, м ; $C_{O_{2s}}$ – относительная массовая концентрация кислорода на поверхности частицы; E – энергия активации, $\text{Дж}/\text{моль}$; R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$; T – температура

частицы, К; T_{gs} – температура газа на поверхности частицы, К; ρ_{g0} – плотность воздуха при температуре T_0 , кг/м³.

Из уравнения химической реакции ясно, массы прореагировавших и образовавшихся компонентов смеси связаны между собой. Так для данной химической реакции массы компонент соотносятся следующим образом:

$$m_o = m_m \frac{v_o M_o}{v_m M_m} \quad \text{и} \quad m_o = m_{ox} \frac{v_o M_o}{v_{ox} M_{ox}}.$$

Следовательно, и между скоростями химической реакции по этим компонентам имеется связь:

$$W_o = W_m \frac{v_o M_o}{v_m M_m} \quad \text{и} \quad W_o = W_{ox} \frac{v_o M_o}{v_{ox} M_{ox}},$$

$$W_m = -\frac{\rho_m}{\pi d^2} \frac{\partial V_m}{\partial t} = \frac{v_m M_m}{v_o M_o} \frac{D_v}{h} \rho_{gs} C_{O_2s}, \quad W_{ox} = \frac{\rho_{ox}}{\pi d^2} \frac{\partial V_{ox}}{\partial t} = \frac{v_{ox} M_{ox}}{v_o M_o} \frac{D_v}{h} \rho_{gs} C_{O_2s}, \quad (5.22)$$

$$V_m = \frac{4\pi r_m^3}{3}, \quad V_{ox} = \frac{4\pi}{3} (r^3 - r_m^3).$$

Здесь A_o , A_m , A_{ox} – окислитель, металл и окисел, соответственно; W_m , W_{ox} – скорости химической реакции по металлу и оксиду; v_o , v_m , v_{ox} – стехиометрические коэффициенты; M_o , M_m , M_{ox} – молярные массы окислителя, металла и соединения оксидного слоя, кг/моль; m_m , m_{ox} , m_o – массы металла, оксида, окислителя, кг, ρ_m , ρ_{ox} – плотности металла и оксида, кг/м³.

Для случая тонких оксидных пленок ($h \ll r_s$) из (5.22) следуют следующие уравнения для скоростей изменения со временем диаметра металлического ядра:

$$\frac{\partial r_m}{\partial t} = -\frac{v_m M_m}{v_o M_o} \frac{\rho_{gs}}{\rho_m} \frac{D_v}{h} C_{O_2s}, \quad r_m(t=0) = r_b - h_b; \quad (5.23)$$

толщины оксидного слоя

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{v_{ox} M_{ox}}{v_o M_o} \frac{\rho_{gs}}{\rho_{ox}} \frac{D_v}{h} C_{O_2s}, \quad h(t=0) = h_b; \quad (5.24)$$

диаметра всей частицы

$$\frac{\partial r_s}{\partial t} = \frac{v_m M_m}{v_o M_o} (P_B - 1) \frac{\rho_{gs}}{\rho_m} \frac{D_v}{h} C_{O_2s}, \quad r_s(t=0) = r_b. \quad (5.25)$$

Здесь r_b , h_b – начальные диаметр частицы и толщина оксида.

Концентрация окислителя на поверхности частицы C_s определяется плотностью массового потока окислителя на поверхности частицы. Стефановский поток в данном случае уменьшает диффузионное сопротивление. Влияние естественной и вынужденной конвекции на тепловые и массовые потоки в системе учитывается приведенной пленкой, толщина которой уменьшается с ростом относительной скорости движения частицы, которая определяется критерием Нуссельта.

Для нахождения профилей концентрации окислителя и плотностей массовых потоков газообразных компонентов у поверхности частицы необходимо решить уравнения диффузии для газовой фазы с учетом стефановского течения:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_i \rho_g \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = - \frac{\partial}{\partial r} (r^2 C_i U \rho_g), \quad (5.26)$$

с граничными условиями на поверхности частицы ($r = r_s$) и на границе приведенной пленки ($r = r_f$), где свойства среды такие, как и на бесконечном удалении от частицы:

$$C_i(r = r_s) = C_{is}, \quad C_i(r = r_f) = C_{i\infty}.$$

Любой газообразный компонент газа переносится к поверхности частицы за счет концентрационной диффузии и стефановского течения:

$$\mathbf{j}_{is} = -D_i \rho_{gs} \mathbf{grad} C_i \Big|_s + \rho_{gs} \mathbf{U}_s C_{is}$$

где \mathbf{j}_{is} – плотность массового потока i – го компонента, кг/(м²с).

Предположим, что окислительной средой является воздух и, следовательно, ее можно рассматривать как смесь двух газов: азота и кислорода, коэффициенты диффузии которых практически равны ($D_{O_2} = D_{N_2} = D_g = D$).

Исчезновение газовых масс в результате химической реакции на поверхности металлической частицы является причиной возникновения стефановского течения, направленного к поверхности частицы. Скорость стефановского течения такова, что в любой точке газообразной среды общее давление и концентрация остаются постоянными:

$$p = \sum p_i = \text{const} \quad \text{и} \quad \sum C_i = 1. \quad (5.27)$$

Общая плотность массового потока азота на поверхности частицы равна нулю, т.к. на поверхности не образуются и не исчезают азотсодержащие соединения:

$$j_{N_2s} = -D_g \rho_{gs} \frac{\partial C_{N_2}}{\partial r} \Big|_s - \rho_{gs} U_s C_{N_2s} = 0. \quad (5.28)$$

Поверхностная концентрация кислорода определяется дополнительно кинетикой химической реакции. Поток окислителя к поверхности частицы равен массовой скорости его потребления в химической реакции:

$$j_{O_2s} = D_g \rho_{gs} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} \Big|_s + \rho_{gs} U_s C_{O_2s} = \frac{D_v}{h} \rho_{gs} C_{O_2s} = W_o, \quad (5.29)$$

Используя (5.27) поочередно к уравнению диффузии (5.26) и выражениям (5.28), (5.29), нетрудно получить уравнение неразрывности для газовой фазы:

$$\frac{\partial}{\partial r} (r^2 U \rho_g) = 0 \quad \text{или} \quad r^2 U \rho_g = r_s^2 U_s \rho_{gs}.$$

Тогда выражение для скорости стефановского течения на поверхности частицы примет вид:

$$U_s = \frac{D_v}{h} C_{O_2s}. \quad (5.30)$$

Для решения уравнений диффузии в газовой фазе (5.26) и (2.8) введем следующие безразмерные величины:

$$\xi = \frac{U_s r_s^2 \rho_{gs}}{D_g r \rho_g} \frac{2}{Nu} = \xi_s \frac{r_s}{r}, \quad \theta = \frac{T_g - T_{gs}}{T_{g\infty} - T_{gs}}, \quad \tilde{C}_i = \frac{C_i - C_{is}}{C_{i\infty} - C_{is}}.$$

Величина $\xi_s = \xi(r = r_s) = \frac{U_s \rho_{gs}}{\beta \rho_g}$ есть не что иное, как безразмерная скорость

стефановского течения. Здесь коэффициент массообмена $\beta = \frac{D_g Nu}{2r_s}$.

В результате концентрация i -го компонента вдоль приведенной пленки определяется выражением

$$\tilde{C}_i = \frac{C_i - C_{is}}{C_{i\infty} - C_{is}} = \frac{\exp\left(\frac{Nu}{2} \xi\right) - \exp\left(\frac{Nu}{2} \xi_s\right)}{\exp\left(\frac{Nu}{2} \xi_f\right) - \exp\left(\frac{Nu}{2} \xi_s\right)}. \quad (5.31)$$

Подставив (5.31) в (5.28), получим выражение для плотности массового потока азота на поверхности частицы, и учитывая, что $\xi_f = \xi_s \left(1 - \frac{2}{Nu}\right)$ в виде

$$j_{N_2s} = \beta \rho_g \xi_s \frac{C_{N_2s} \exp(-\xi_s) - C_{N_2\infty}}{1 - \exp(-\xi_s)}.$$

Так как общая плотность массового потока азота равна нулю, то концентрация азота на поверхности частицы

$$C_{N_2s} = C_{N_2\infty} \exp(\xi_s). \quad (5.32)$$

Концентрация окислителя (кислорода) на поверхности частицы, применяя (5.29), найдется из уравнения:

$$\beta \rho_g \xi_s \frac{C_{O_2\infty} - C_{O_2s} \exp(-\xi_s)}{1 - \exp(-\xi_s)} = \frac{D_v}{h} \rho_{gs} C_{O_2s} = U_s \rho_{gs} \quad \text{или} \quad C_{O_2s} = 1 - (1 - C_{O_2\infty}) \exp \xi_s.$$

Величина ξ_s сама зависит от концентрации кислорода на поверхности. Поэтому для ее приближенного расчета примем, что $\xi_s \ll 1$ (обычно выполняется при не слишком высоких температурах и не крупных частиц) и $\exp(\xi_s) \approx 1 + \xi_s$. Тогда

$$C_{O_2s} = C_{O_2\infty} \frac{\beta \rho_g}{\beta \rho_g + \left(\frac{D_v}{h} - U_{sk}\right) \rho_{gs}}, \quad (5.33)$$

где $U_{sk} = \frac{D_v}{h} C_{O_2\infty}$ – скорость стефановского течения на поверхности частицы при кинетическом режиме окисления.

§5.7. Массообмен и кинетика окисления на поверхности металлической частицы при параллельно-последовательном образовании трех оксидов.

Как уже упоминалось, экспериментальные исследования свидетельствуют, что на поверхности частицы железа могут образовываться три конденсированных окисла (рис.5.7). Плотный и пористый оксиды, FeO и Fe₃O₄, соответственно, образуются на границе раздела окислов FeO|Fe₃O₄. Плотный оксид FeO образуется вследствие диффузии ионов металла через плотный слой вюстита FeO (критерий Пиллинга-Бедворта $P_{b1} = 1.78$). Пористый оксид Fe₃O₄ образуется вследствие диффузии ионы кислорода через пористый слой магнетита Fe₃O₄ ($P_{b2} = 2.09$) и в результате доокисления плотного окисла вюстита FeO. Пористый оксид Fe₂O₃ образуется вследствие доокисления оксида Fe₃O₄ в результате диффузии кислорода через слой гематита Fe₂O₃ ($P_{b3} = 2.14$). В этом случае скорости образования каждого из трех оксидов по окислителю представим в виде:

$$W_{o1} = \frac{D_v}{h_1} \rho_{gs} C_{O_2s}, \quad W_{o2} = k_2 \rho_{gs} C_{O_2s}, \quad W_{o3} = k_3 \rho_{gs} C_{O_2s}. \quad (5.34)$$

$$k_1 = \frac{D_v}{h_1} = \frac{D_{v0}}{h_1} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad k_2 = k_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right), \quad k_3 = k_{30} \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right).$$

Формально уравнения химических реакций образования окислов представим в виде:

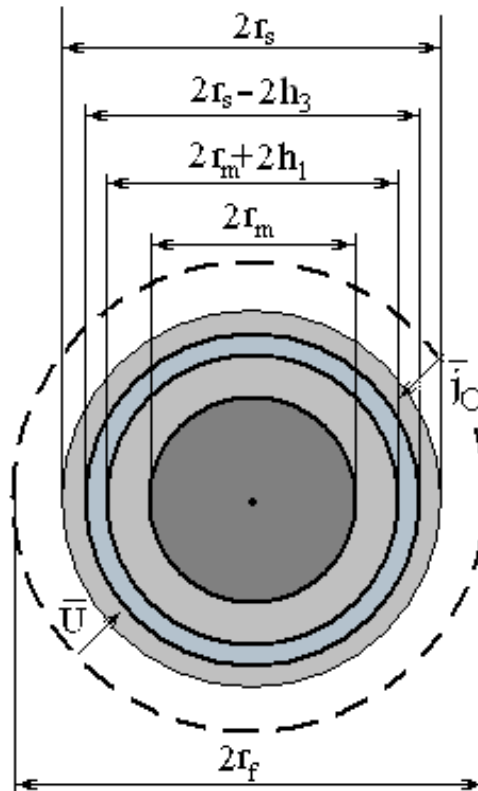
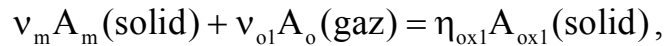
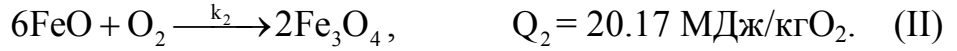


Рис. 5.10. Металлическая частица, покрытая тремя слоями окисла, где r_m – диаметр металлического ядра, r_s – диаметр окисленной частицы, r_f – диаметр приведенной пленки.

$$v_{ox1}A_{ox1}(\text{solid}) + v_{o2}A_o(\text{gaz}) = \eta_{ox2}A_{ox2}(\text{solid}),$$

$$v_{ox2}A_{ox2}(\text{solid}) + v_{o3}A_o(\text{gaz}) = \eta_{ox3}A_{ox3}(\text{solid}).$$

или



Скорость гетерогенной химической реакции по окислителю определим как скорость изменения массы окислителя, рассчитанную на единицу реакционной поверхности, которая разделяет плотный и пористый окисел $\text{FeO}|\text{Fe}_3\text{O}_4$. Суммарная скорость химической реакции по окислителю W_o прямо пропорциональна поверхностной концентрации окислителя:

$$W_o = -\frac{1}{S_{ox}} \frac{\partial m_o}{\partial t} = W_{o1} + W_{o2} + W_{o3}, \quad (5.35)$$

$$W_{o1} + W_{o2} + W_{o3} = \left(\frac{D_v}{h_1} + k_2 + k_3 \right) \rho_{gs} C_{O_2s}.$$

На основе стехиометрических уравнений (I) выразим скорость реакций по металлу W_m через скорость химических реакций по окислителю W_{o1} (5.35):

$$W_m = \frac{v_m M_m}{v_{o1} M_o} W_{o1},$$

$$W_m = -\frac{\rho_m}{S_{ox}} \frac{\partial V_m}{\partial t} = \frac{v_m M_m}{v_{o1} M_o} \frac{D_v}{h_1} \rho_{gs} C_{O_2s}, \quad V_m = \frac{4\pi}{3} r_m^3$$

Скорости образования плотного и пористых оксидов получим в виде:

$$W_{ox1} = W_{o1} \frac{\eta_{ox1} M_{ox1}}{v_{o1} M_o} - W_{o2} \frac{v_{ox1} M_{ox1}}{v_{o2} M_o}, \quad W_{ox2} = W_{o2} \frac{\eta_{ox2} M_{ox2}}{v_{o2} M_o} - W_{o3} \frac{v_{ox2} M_{ox2}}{v_{o3} M_o},$$

$$W_{ox3} = \frac{\eta_{ox3} M_{ox3}}{v_{o3} M_o} W_{o3}$$

$$W_{ox1} = \frac{\rho_{ox1}}{S_{ox}} \frac{\partial V_{ox1}}{\partial t}, \quad W_{ox2} = \frac{\rho_{ox2}}{S_{ox}} \frac{\partial V_{ox2}}{\partial t}, \quad W_{ox3} = \frac{\rho_{ox3}}{S_{ox}} \frac{\partial V_{ox3}}{\partial t}.$$

Здесь предполагается, что объем третьего Fe_2O_3 и второго Fe_3O_4 оксидов ввиду малости толщины Fe_2O_3 по сравнению с толщиной окисла FeO и тем более с диаметром частицы. Для случая тонких оксидных пленок их объемы приближенно равны

$$V_{ox1} = 4\pi r_s^2 h_1, \quad V_{ox2} = 4\pi r_s^2 h_2,$$

$$r = r_m + h_1 + h_2 + h_3, \quad V_{ox3} = 4\pi r_s^2 h_3,$$

$$S_{ox} = 4\pi (r_m + h_1)^2 \approx 4\pi r_s^2 - \text{площадь поверхности раздела окислов FeO и Fe}_3\text{O}_4.$$

Таким образом, диаметр металлического ядра частицы уменьшается со временем при реагировании в первой реакции согласно

$$-\frac{\partial r_m}{\partial t} = \frac{v_m M_m}{v_{o1} M_o \rho_m} W_{o1}. \quad (5.36)$$

Увеличение толщины первого окисла FeO определяются скоростью его образования в первой реакции и исчезновением во второй:

$$\frac{\partial h_1}{\partial t} = \frac{\eta_{ox1} M_{ox1}}{v_{o1} M_o \rho_{ox1}} W_{o1} - \frac{v_{ox1} M_{ox1}}{v_{o2} M_o \rho_{ox1}} W_{o2}, \quad h_1(t=0) = h_{b1}. \quad (5.37)$$

Изменение толщины второго окисла Fe₃O₄ определяются скоростью его образования во второй реакции и скоростью исчезновения в третьей:

$$\frac{\partial h_2}{\partial t} = \frac{\eta_{ox2} M_{ox2}}{v_{o2} M_o \rho_{ox2}} W_{o2} - \frac{v_{ox2} M_{ox2}}{v_{o3} M_o \rho_{ox2}} W_{o3}, \quad h_2(t=0) = h_{b2} \quad (5.38)$$

Увеличение толщины третьего окисла Fe₂O₃ определяются скоростью его образования в третьей реакции:

$$\frac{\partial h_3}{\partial t} = \frac{\eta_{ox3} M_{ox3}}{v_{o3} M_o \rho_{ox3}} W_{o3}. \quad (5.39)$$

Определение скорости стефановского течения. Поверхностная концентрация газообразного окислителя определяется массопереносом его к поверхности частицы, который в данном случае усиливается стефановским течением. Стефановское течение возникает в результате химических реакций (I), (II) и (III), в которых газообразный окислитель превращается в конденсированные оксиды.

Потоки кислорода диффузией и стефановским течением через произвольную поверхность радиуса r , лежащую внутри приведенной пленки, равен суммарной скорости реакции по кислороду:

$$I_O = 4\pi r^2 \left(D\rho_g \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} + U\rho_g C_{O_2} \right) = (k_1 + k_2 + k_3) \rho_{gs} S_{ox} C_{O_2s} = \\ = (W_{o1} + W_{o2} + W_{o3}) S_{ox}. \quad (5.40)$$

Поток азота (инертного компонента) от поверхности частицы компенсируется стефановским течением, т.е. суммарный поток инертного вещества на поверхности частицы и внутри приведенной пленки равен нулю:

$$I_N = 4\pi r^2 \left(-D\rho_g \frac{\partial C_{N_2}}{\partial r} - U\rho_g C_{N_2} \right) = 0. \quad (5.41)$$

Учитывая, что в любой точке газовой фазы выполняется $C_{O_2} + C_{N_2} = 1$, из (5.40), (5.41) получим, что массовая скорость стефановского течения определяется алгебраической суммой потоков кислорода и азота:

$$I_{O_2} - I_{N_2} = 4\pi r^2 U\rho_g = 4\pi r_s^2 U_s \rho_{gs} = (W_{o1} + W_{o2} + W_{o3}) S_{ox}. \quad (5.42)$$

С учетом (5.34), получаем, что величина скорости стефановского течения определяется поверхностной концентрацией окислителя:

$$U_s = \left(\frac{D}{h_1} + k_2 + k_3 \right) C_{O_2s}.$$

Для определения концентрации окислителя на поверхности частиц уравнение (5.40), используя (5.42), представим в виде:

$$4\pi r^2 D \rho_g \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} = 4\pi r_s^2 U_s \rho_{gs} (1 - C_{O_2}). \quad (5.43)$$

При граничных условиях на поверхности частицы и приведенной пленки:

$$C_{O_2}(r = r_s) = C_{O_{2s}}, \quad C_{O_2}(r = r_f) = C_{O_{2\infty}},$$

из (5.43) найдется уравнение для определения концентрации окислителя на поверхности частицы:

$$1 - C_{O_{2s}} = (1 - C_{O_{2\infty}}) \exp \xi_s, \quad (5.44)$$

$$\xi_s = \frac{U_s \rho_{gs}}{\beta \rho_g} = \frac{U_s \rho_{gs} 2r_s}{D Nu \rho_g}, \quad \frac{r_f}{r_s} = \frac{Nu}{Nu - 2}.$$

где ξ_s – безразмерная скорость стефановского течения, β – коэффициент массопереноса окислителя. Для практически важных значений диаметра, температуры частицы величина безразмерной скорости стефановского течения мала. Ограничиваясь двумя членами разложения экспоненты в (5.44), получим, что поверхностная концентрация кислорода связана с концентрацией в газовой среде $C_{O_{2\infty}}$ посредством диффузионно-кинетического отношения

$$Se = \frac{k_1 + k_2 + k_3 - U_{sk}}{D \cdot Nu} \frac{\rho_{gs}}{\rho_g} 2r_s, \quad U_{sk} = \left(\frac{D_v}{h_1} + k_2 + k_3 \right) C_{O_{2\infty}}$$

в виде:

$$C_{O_{2s}} = \frac{C_{O_{2\infty}}}{1 + Se}. \quad (5.45)$$

При протекании реакции в кинетической области $Se \ll 1$ из (5.45) следует

$$C_{O_{2s}} = C_{O_{2\infty}}. \quad \text{Для диффузионной области } Se \gg 1 \text{ имеем } C_{O_{2s}} = \frac{C_{O_{2\infty}}}{Se}.$$

VI. ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ К ХИМИЧЕСКИ-РЕАГИРУЮЩИМ СИСТЕМАМ С УЧЕТОМ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ.

§6.1. Тепловой эффект реакции. Закон Гесса.

Первое начало термодинамики: теплота, сообщаемая системе, расходуется на изменение ее внутренней энергии и на совершение ею работы против внешних сил. В дифференциальной форме закон записывается в виде:

$$\delta\tilde{Q} = dU + \delta A, \quad (6.1)$$

где dU (полный дифференциал) – бесконечно малое изменение внутренней энергии системы, δA – элементарная работа, $\delta\tilde{Q}$ – бесконечно малое количество теплоты. δA и $\delta\tilde{Q}$ не являются полными дифференциалами. Дело в том, что внутренняя энергия является однозначной функцией состояния системы. Т.е., при совершении системой произвольного процесса, в результате которого она возвращается в исходное состояние, полное изменение внутренней энергии системы равно нулю ($\oint dU = 0$). Ни работа, ни теплота не являются функциями состояния системы, а являются функциями процесса.

Внутренняя энергия системы определяется химической и тепловой частями:

$$dU = dU_{ch} + dU_h.$$

Химическая часть внутренней энергии dU_{ch} связана с химическим превращением при постоянной температуре. Тепловая часть внутренней энергии dU_h определяется изменением температуры системы.

Все величины входящие в первое начало термодинамики могут быть как положительными, так и отрицательными. Если к системе подводится тепло, то $\delta\tilde{Q} > 0$; если от системы отводится тепло, то $\delta\tilde{Q} < 0$.

Если система совершает работу над внешними телами, то $\delta A > 0$, если ж над ней совершают работу, то $\delta A < 0$; dU считается положительной, если внутренняя энергия системы возрастает, и отрицательной если убывает.

В интегральной форме первое начало термодинамики записывается в виде

$$\tilde{Q} = \Delta U + \Delta A. \quad (6.2)$$

При постоянном объеме $V = \text{const}$ уравнения (6.1) и (6.2) можно записать:

$$\delta\tilde{Q}_v = dU \quad \text{или} \quad \tilde{Q}_v = \Delta U.$$

При постоянном давлении $P = \text{const}$ уравнения (6.1) и (6.2) можно записать:

$$\delta\tilde{Q}_p = d(U + PV)$$

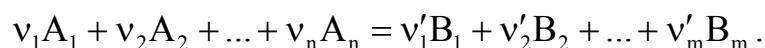
где $U + PV = H$ – энтальпия.

Поэтому

$$\delta\tilde{Q}_p = dH \quad \text{или} \quad \tilde{Q}_p = \Delta H.$$

При рассмотрении химических реакций часто пользуются понятием теплового эффекта реакции при постоянном объеме или давлении.

Представим уравнение химической реакции в виде:



Тепловым эффектом реакции при условиях $T, V = \text{const}$ называется количество теплоты, равное изменению внутренней энергии сложной системы при процессе перераспределения массы при данных условиях:

$$Q_v = -\Delta U. \quad (6.3)$$

Тепловым эффектом реакции при условиях $T, P = \text{const}$ называется количество теплоты, равное изменению энтальпии сложной системы при процессе перераспределения массы при данных условиях:

$$Q_p = -\Delta H. \quad (6.4)$$

Иначе, тепловым эффектом химической реакции называют теплоту, выделенную или поглощенную в процессе, протекающем необратимо при постоянстве объема или давления, причем продукты реакции имеют ту же температуру, что и исходные вещества.

Следовательно, теплота, которая передается в систему от окружающих тел или отводится из нее при условии $T, V = \text{const}$ или $T, P = \text{const}$, равна взятому с противоположным знаком тепловому эффекту реакции:

$$\tilde{Q}_v = -Q_v, \quad \tilde{Q}_p = -Q_p.$$

Химические реакции, которые сопровождаются выделением теплоты ($\Delta U < 0$ или $\Delta H < 0$), т.е. при которых теплота должна быть отведена от системы, для того, чтобы конечные продукты имели ту же температуру, что и начальные, называются экзотермическими. Реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты, называют эндотермическими.

Тепловые эффекты реакций часто называют в соответствии с типом реакции. Например, тепловой эффект образования, сгорания, диссоциации и т.п.

Связь между тепловыми эффектами при условии $T, V = \text{const}$ или $T, P = \text{const}$ нетрудно получить, рассматривая реагирующие газы и газообразные продукты реакции как идеальные. Используя связь энтальпии и внутренней энергии, можно для их изменений в системе при химической реакции записать

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV),$$

которое справедливо для обоих случаев, ведь для идеальных газов энтальпия и внутренняя энергия зависят только от температуры. При каждом из процессов температура смеси газов постоянна, поэтому, используя уравнение состояния для данной смеси $PV = \nu RT$, имеет место равенство:

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta\nu, \quad (6.5)$$

где $\Delta\nu = \sum \nu_{\text{прод}} - \sum \nu_{\text{исх}}$ – изменение числа молей газообразных веществ в процессе реакции.

Тогда, тепловые эффекты реакции при постоянном объеме и давлении, если учесть (6.6) и (6.7), связаны как

$$Q_p = Q_v - RT\Delta\nu.$$

В общем случае, когда реагирующие газы не могут рассматриваться как идеальные, связь между изменениями энтальпии и внутренней энергией при условии $T, P = \text{const}$ или $T, V = \text{const}$ имеет более сложный вид:

$$\Delta H = \Delta U + \int_{V_1}^{V_2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right] dV$$

или

$$\Delta H = \Delta U + \int_{V_1}^{V_2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV.$$

Соотношения (6.3) и (6.4) показывают, что при постоянной температуре в изохорных процессах тепловой эффект Q_v , а в изобарных процессах Q_p не зависят от пути процесса и однозначно определяются начальным и конечным состоянием системы. Это и есть **закон Гесса**.

Из **закона Гесса** вытекают ряд важных положений:

1. Тепловой эффект разложения химического соединения до определенных продуктов равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту образования этого соединения из тех же продуктов. То есть, тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции.
2. Разность между тепловыми эффектами превращения двух различных химических систем в одинаковые продукты реакции равна тепловому эффекту перехода одной системы в другую.
3. Разность между тепловыми эффектами превращения двух одинаковых химических систем в различные продукты реакции равна тепловому эффекту перехода одних продуктов реакции в другие.

На основании закона Гесса термохимические уравнения можно складывать и вычитать подобно алгебраическим (Термохимическим уравнением называется запись химической реакции с указанием теплового эффекта реакции). Практическое значение закона Гесса состоит в том, что он позволяет вычислить тепловые эффекты таких реакций, для которых они непосредственно не могут быть измерены.

Для расчетов на основе закона Гесса большое значение имеют тепловые эффекты образования и сгорания, с помощью которых может быть найден тепловой эффект любой реакции.

Тепловым эффектом образования химического соединения называется тепловой эффект реакции образования 1 моля данного соединения из элементов при условии $T, V = \text{const}$ (ΔU) или $T, P = \text{const}$ (ΔH). Определение тепловых эффектов образования веществ осуществляется для стандартных состояний (стабильное состояние при температуре 298 К и давлении $p = 0.1012$ МПа) участвующих в реакции веществ. Поэтому изменение энтальпии или внутренней энергии при стандартных условиях записывают в виде ΔH_{298}^0 и ΔU_{298}^0 .

Принято считать, что энтальпии всех элементов равны нулю при стандартных условиях. Поэтому теплота образования соединения равна энтальпии соединения.

Из закона Гесса следует, что тепловой эффект реакции равен разности между тепловыми эффектами образования всех веществ в правой части уравнения химической реакции и тепловыми эффектами образования всех веществ в левой

части уравнения, взятых с коэффициентами, равными стехиометрическим коэффициентам:

$$\Delta H^0 = \sum_{j=1}^m (v_j \Delta H_{j, \text{обр}}^0)_{\text{прод}} - \sum_{i=1}^n (v_i \Delta H_{i, \text{обр}}^0)_{\text{исх}}, \quad (6.6)$$

где $\Delta H_{\text{обр}}^0$ – теплота образования, рассчитанного на 1 моль выбранного вещества, при стандартных условиях.

Полученное значение относится к v_i молям i – го вещества, принимаемого участие в реакции. Для получения теплового эффекта на 1 моль определенного вещества реакции, то необходимо разделить полученный результат на стехиометрический коэффициент v_i этого вещества в уравнении реакции. Поэтому для простоты обычно уравнение химической реакции записывается так, что стехиометрический коэффициент, по крайней мере, одного из веществ в нем равен единице.

Жидкие и газообразные органические топлива зачастую представляют собою сложные углеводороды и их производные, в результате полного сгорания которых образуются углекислый газ и вода. При горении в атмосферном воздухе, состав которого в объемных и молярных долях в % составляет 21% кислорода и 79% азота, в продуктах сгорания топлива содержится азот. Если количество воздуха, больше чем необходимо для полного сгорания, то в продуктах реакции появится кислород, если воздуха меньше, – топливо, если оно находится в газообразном состоянии.

Из закона Гесса следует также, что тепловой эффект реакции равен разности между тепловыми эффектами сгорания веществ, стоящих в левой части уравнения, и тепловыми эффектами сгорания веществ, стоящих в правой части уравнения реакции, взятых с коэффициентами, соответствующими стехиометрическим коэффициентам:

$$\Delta H = \sum_{i=1}^n (v_i \Delta H_{i, \text{сгор}})_{\text{исх}} - \sum_{j=1}^m (v_j \Delta H_{j, \text{сгор}})_{\text{прод}}. \quad (6.7)$$

Таким образом, используя следствия из закона Гесса, можно определять тепловые эффекты химических реакций. Необходимо помнить, что при суммировании тепловые эффекты сгорания следует относить к одинаковым условиям (температура, давление или объем). Следует отметить, что стандартные теплоты образования и сгорания веществ приводятся в справочных таблицах.

У топлив, содержащих водород и влагу, различают так называемую **высшую теплоту сгорания и низшую**. Если все водяные пары, образованные при сгорании такого топлива, будут сконденсированы при достижении ими исходной температуры, то они возвратят теплоту, пошедшую на испарение. Тепловой эффект при этом называется высшей теплотой сгорания. Если водяные пары не сконденсируются при достижении ими исходной температуры, то они не возвратят теплоту, затраченную на испарение, и тепловой эффект называется низшей теплотой сгорания.

Если величины тепловых эффектов образования или сгорания веществ, участвующих в реакции, в справочнике отсутствуют, то их можно вычислить, ис-

пользуя термодинамические закономерности. Так, можно рассчитать тепловой эффект реакции образования газообразного вещества на основании энергий разрыва связей:

$$\Delta H = \sum_{i=1}^n x_i \varepsilon_{i, \text{исх}} + \sum_{i=1}^n S_i Q_{i, \text{исх}} - \sum_{j=1}^m y_j \varepsilon_{j, \text{прод}} \quad (6.8)$$

где x_i, y_j – число связей данного вида в исходных веществах и в продуктах реакции; ε_i – энергия разрыва связи; S_i – число различных атомов твердых элементов; $Q_{i, \text{исх}}$ – теплота возгонки твердых исходных веществ.

§6.2. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Закон Кирхгофа.

Используем определение теплоемкости. Теплоемкость газа при постоянном давлении определяется в виде:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Тогда изменение теплового эффекта химической реакции в зависимости от температуры выражается законом Кирхгофа в дифференциальной форме:

$$\Delta \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p, \quad (6.9)$$

где $\Delta C_p = \sum_{j=1}^m \nu_j' C_{p, j, \text{прод}} - \sum_{i=1}^n \nu_i C_{p, i, \text{исх}}$ – изменение теплоемкости сложной системы,

сопровождающее химическую реакцию, т.е. разность сумм молярных изобарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов.

После интегрирования уравнения (6.9) закон Кирхгофа в общем виде получим:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT, \quad (6.10)$$

где $\Delta H_{T_0}^0$ – тепловой эффект реакции при стандартных условиях, т.е. при $T_0 = 298 \text{ К}$ и $P = 0.102 \text{ МПа}$.

Закон (6.10) дает возможность вычислять тепловые эффекты реакций при любых температурах, если известны зависимости теплоемкостей всех исходных веществ и продуктов реакции от температуры и тепловой эффект реакции при температуре $T_0 = 298 \text{ К}$.

Если в температурном интервале, в котором производим интегрирование уравнения (6.10), происходит фазовое превращение, то интегрирование следует произвести от температуры T_0 до температуры фазового превращения, затем прибавить тепловой эффект фазового превращения при этой температуре и далее взять интеграл от температуры фазового превращения до заданной температуры T .

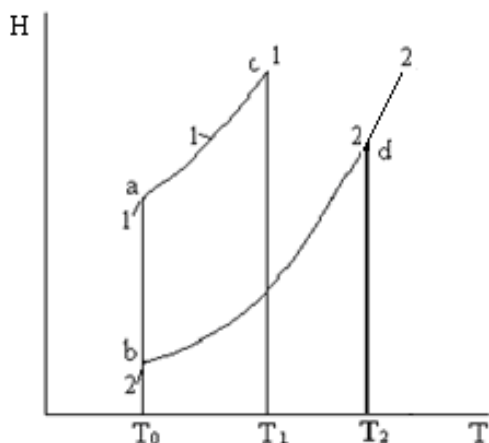


Рис. 6.1. К определению теплового эффекта химической реакции. 1 – реагенты, 2 – продукты реакции.

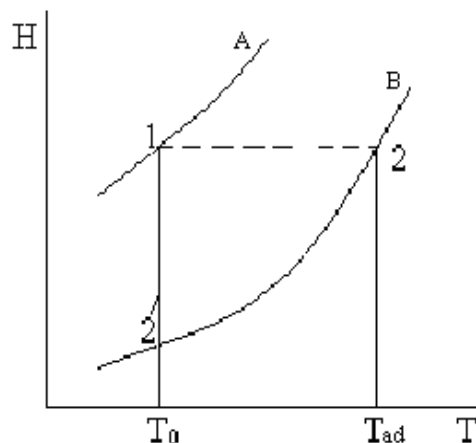


Рис. 6.2. К определению адиабатической температуры химической реакции. 1 – реагенты, 2 – продукты реакции.

Аналогично, учитывая, что $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$ зависимость изменения внутренней энергии при условии $T, V = \text{const}$ от температуры может быть записана в виде

$$\Delta U_T = \Delta U_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_v dT.$$

Формула (6.10) применяется для случая, когда температура исходных веществ и продуктов реакции равна. Однако, чаще бывает, когда исходные компоненты и продукты реакции находятся при различных температурах. Тепловой эффект реакции при постоянном давлении (или объеме), в которой исходные вещества находятся при температуре T_1 , а продукты – при температуре T_2 , все равно определяется только начальным и конечным состояниями и не зависит от пути перехода. Поэтому характер перехода системы можно выбрать произвольный. Наиболее простой переход 1–1'–2'–2 представлен на H – T - диаграмме (рис. 6.1). Процесс 1'–2' является экзотермической химической реакцией при стандартных условиях, когда исходные вещества и продукты реакции находятся при температуре 298 К. Два других представляют собой процессы теплообмена между системой постоянного состава (либо из исходных веществ, либо из продуктов реакции), протекающем при постоянном давлении (или объеме).

Поэтому общее изменение энтальпии при химической реакции в этом случае, исходя из закона Гесса, можно определить как

$$\Delta H = \Delta H_{1-1'} + \Delta H_{1'-2'} + \Delta H_{2'-2},$$

или

$$\Delta H = - \int_{T_0}^{T_1} \sum_i v_i C_{p,i,\text{исх}} dT + \Delta H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^{T_2} \sum_j v'_j C_{p,j,\text{прод}} dT. \quad (6.11)$$

При наличии в системе инертных веществ, не участвующих в химической реакции, они должны быть включены в соответствующие члены уравнения.

§6.3. Максимальная адиабатическая температура экзотермической химической реакции.

В отсутствие теплообмена между системой и окружающей средой $\delta\tilde{Q} = 0$ (адиабатная реакция) изменение энтальпии системы равно нулю $\Delta H = 0$ (процесс 1 – 2, рис. 6.2), если реакция протекает при постоянном давлении ($P = \text{const}$). В реакции сгорания конечная температура называется **адиабатической температурой сгорания**.

Она может быть найдена из выражения для изменения энтальпии на основе рассмотрения эквивалентного пути 1–2'–2, т.е.:

$$\int_1^2 \delta\tilde{Q} = \Delta H = 0, \quad \Delta H = \Delta H_{1-2'}^0 + \Delta H_{2'-2}$$

$$0 = \Delta H = \Delta H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^{T_{\text{ad}}} \sum_j v'_j C_{P,j,\text{прод}} dT. \quad (6.12)$$

Так, как теплоемкость продуктов реакции зависит от температуры, поэтому для нахождения адиабатической температуры необходимо вычислить интеграл в (6.12). Однако, в случае, когда известны средние значения теплоемкости на некотором интервале температур, выражение (1.12) можно представить как

$$-\Delta H_{T_0}^0 = \sum_j v'_j \bar{C}_{P,j,\text{прод}} \cdot (T_{\text{ad}} - T_0),$$

Так, как $Q_p = -\Delta H_{298}^0$,

$$Q_p = \sum_j v'_j \bar{C}_{P,j,\text{прод}} \cdot (T_{\text{ad}} - T_0).$$

В этом случае адиабатическая температура сгорания рассчитывается по простой формуле

$$T_{\text{ad}} = T_0 + \frac{Q_p}{\sum_j v'_j \bar{C}_{P,j,\text{прод}}}, \quad (6.13)$$

где $T_0 = 298\text{K}$ – начальная температура исходных веществ.

Реальная температура продуктов сгорания ниже теоретической адиабатной температуры, так как, во-первых, практически реакция протекает не при строго адиабатных условиях и часть теплоты отдается в окружающую среду; во-вторых, теоретически рассчитанного количества воздуха недостаточно для полного сгорания и реакция протекает при избытке воздуха. В этих условиях часть теплоты, выделяющейся при реакции сгорания, расходуется на нагревание избыточного воздуха и конечная температура оказывается ниже той, которая имела бы место, если бы полное сгорание проходило при теоретически необходимом количестве воздуха. Возможен и «недожог» — неполное сгорание топлива.

Максимальная температура будет, очевидно, иметь место, если горение происходит в теоретически необходимом количестве чистого кислорода. Например, при полном сгорании метана в таких условиях максимальная температура

достигает 4000 К. Присутствие азота в воздухе снижает температуру до 2000 К. Это объясняется расходом энергии реакции на нагрев $3 \cdot \frac{79}{21}$ молей азота.

Кроме того, при горении углеводородов имеют место реакции диссоциации водяных паров (на H_2 и O_2) и особенно диоксида углерода CO_2 (на CO и O_2), что сопровождается поглощением значительных количеств теплоты. Зная константы равновесия реакций диссоциации и их изменение с температурой, можно определить так называемую равновесную температуру сгорания.

Теоретические температуры сгорания различных газов в теоретически необходимом количестве воздуха существенно не отличаются, несмотря на большую разницу в теплоте сгорания этих газов. Это объясняется тем, что газы с большей теплотой сгорания требуют соответственно большего количества воздуха для сгорания.

Адиабатная температура сгорания может быть увеличена при обогащении воздуха кислородом, а также предварительным подогревом продуктов горения. Влияние предварительного подогрева реагирующих газов может быть рассмотрено с помощью $H-T$ -диаграммы (рис. 6.2).

Эта реакция выражается линией 1 – 2. При этом реагенты входят в систему при температуре $T_1 > T_0$, а продукты реакции, покидают ее при температуре $T_2 > T_0$. Изменение энтальпии системы во всем процессе ΔH , которое из-за адиабатного процесса равно нулю, определяем на основе рассмотрения эквивалентного пути 1–1'–2'–2:

$$\int_1^2 \delta \tilde{Q} = \Delta H = 0, \quad \Delta H = \Delta H_{1-1'} + \Delta H_{1'-2'} + \Delta H_{2'-2},$$

или

$$-\Delta H_{T_0}^0 = -\int_{T_0}^{T_1} \sum_i v_i C_{p,i,исх} dT + \int_{T_0}^{T_2} \sum_j v'_j C_{p,j,прод} dT. \quad (6.14)$$

При известных средних значениях теплоемкостей исходных веществ и продуктов реакции, адиабатическую температуру горения можно рассчитать

$$T_{ad} = T_0 + \frac{Q_p + \sum_i v_i \bar{C}_{p,i,исх} \cdot (T_1 - T_0)}{\sum_j v'_j \bar{C}_{p,j,прод}}. \quad (6.15)$$

Используя выражения (6.14) и (6.15), можно определить адиабатную температуру T_2 сгорания при известных значениях стандартного теплового эффекта ΔH^0 , зависимости теплоемкости C_p от температуры для всех продуктов горения и начальной температуре T_1 .

§6.4. Температура и давление взрыва.

Взрыв имеет место при адиабатической реакции сгорания, протекающей при постоянном объеме. Методика определения температуры взрыва аналогично рассмотренному выше нахождению адиабатической температуре, только в данном случае необходимо учитывать, что объем системы постоянен. С учетом выше сказанного температуру взрыва можно найти из условия

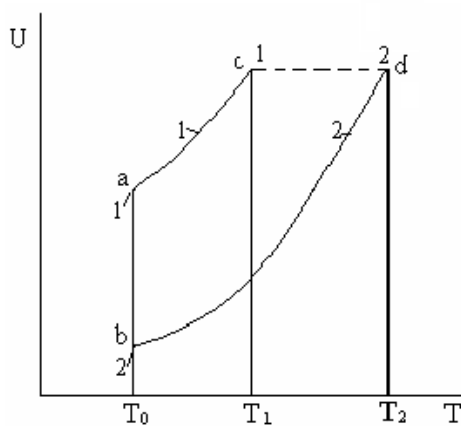


Рис.Б

Рис. 6.3. К определению температуры взрыва: 1 – реагенты; 2 – продукты реакции.

$$\int_1^2 \delta \tilde{Q} = \Delta U = 0.$$

Будем считать, что начальная температура газовой смеси $T_1 > T_0$ (рис. 6.3). Для определения температуры взрыва используем переход $1-1'$, затем $1'-2'$, и наконец, $2'-2$. Переход $1-1'$ означает охлаждение исходных газовых смесей от T_1 до T_0 . В результате перехода $1'-2'$ происходит превращение исходных веществ в продукты реакции при T_0 . И наконец, выделившаяся энергия идет на нагревание газовой смеси продуктов реакции от T_0 до T_1 . Таким образом,

$$-\Delta U_{T_0}^0 = -\int_{T_0}^{T_1} \sum_i v_i C_{v,i,исх} dT + \int_{T_0}^{T_1} \sum_j v'_j C_{v,j,прод} dT.$$

Используя средние теплоемкости для компонентов реакции получим выражение для температуры взрыва

$$T_{взр} = T_0 + \frac{Q_v + \sum_i v_i \bar{C}_{v,i,исх} \cdot (T_1 - T_0)}{\sum_j v'_j \bar{C}_{v,j,прод}},$$

где T_1 – начальная температура исходных веществ.

Зная максимальную температуру взрыва можно оценить давление взрыва, используя закон Менделеева-Клапейрона для смеси газов:

$$PV = \sum v RT.$$

Учитывая, что объем постоянен, и применяя уравнение Менделеева-Клапейрона для газообразных исходных веществ и продуктов реакции, получим соотношение:

$$\left(\frac{p}{\sum_i v_i T} \right)_{исх} = \left(\frac{p}{\sum_j v_j T} \right)_{прод}.$$

Считая, что число молей веществ пропорционально стехиометрическим коэффициентам, и конечная температура продуктов реакции равна температуре взрыва, получим окончательное выражение для давления взрыва:

$$P_{прод} = P_{исх} \frac{\sum_i v_i T_{прод}}{\sum_i v'_i T_{исх}}.$$

Давление, найденное таким образом, является максимальным и называется давлением взрыва.

§6.5. Экспериментальное определение тепловых эффектов.

При химических реакциях изменяется состояние электронов в атомах и молекулах реагирующих веществ, разрываются старые химические связи и возникают новые, поэтому происходит изменение внутренней энергии системы. Из первого закона термодинамики следует, что это изменение должно проявляться в виде тепла и работы.

Тепло, которое выделяется при экзотермических или поглощается при эндотермических реакциях, может быть с высокой точностью измерено в приборе, который называется калориметром.

Простейший калориметр (рис.6.4) включает камеру, в которой тем или иным способом вызывают реакцию, например поджигают электрической искрой смесь горючего вещества и кислорода. Камера погружена в сосуд с перемешиваемой водой, температура которой измеряется. Зная теплоемкость всей системы C и изменение температуры ΔT , вызванное реакцией, находят количество выделившегося или поглощенного тепла ($Q = C\Delta T$).

Современная калориметрическая техника достигла высокого совершенства и тепловые эффекты определяют с высокой точностью (до 10^{-4} %). Благодаря применению электрических методов измерения температуры удается определять теплоты процессов как при очень низких, так и при высоких температурах, используемых в металлургии.

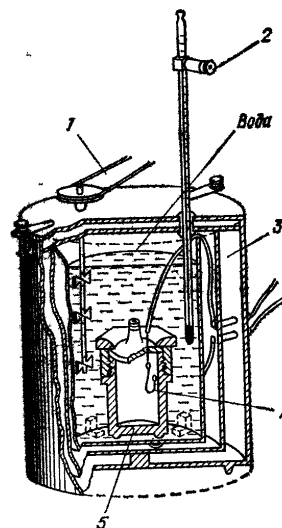
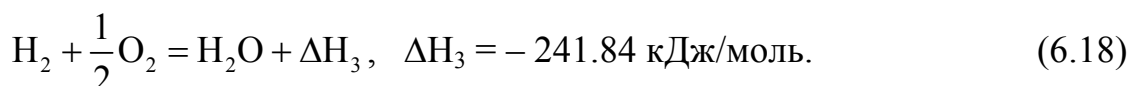
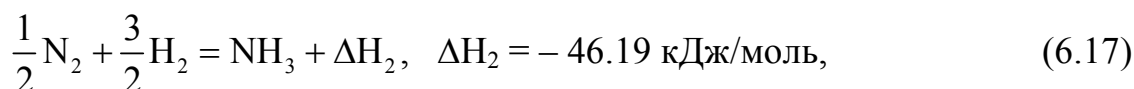
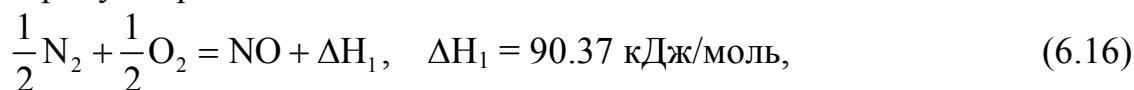


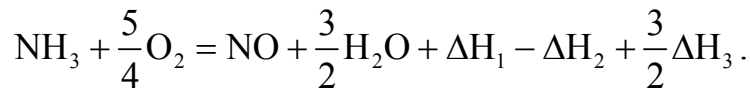
Рис. 6.4. Калориметр: 1 — ременной привод для механической мешалки; 2 — лупа для снятия показаний термометра; 3 — пространство, заполненное воздухом; 4 — нить накаливания для воспламенения, 5 — бомба (реакционная)

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ.

Задача 1. Определить при стандартных условиях тепловой эффект химической реакции $\text{NH}_3 + \frac{5}{4}\text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$, рассчитанный на единицу массы NH_3 , если известны тепловые эффекты следующих реакций образования, рассчитанные на один моль продукта реакции



Решение. Исходя из закона Гесса термохимические уравнения можно складывать и вычитать подобно алгебраическим. Умножив уравнение (6.17) на (-1) , а уравнение (6.18) на $\frac{3}{2}$, прибавим все уравнения. В результате получим:



Сравнивая полученное уравнение с исходным получим, что изменение энтальпии при данной реакции равно:

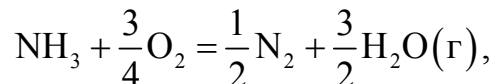
$$\Delta H = \frac{3}{2}\Delta H_3 - \Delta H_2 + \Delta H_1 = -226.2 \text{ кДж/моль}$$

Тепловой эффект реакции, рассчитанный на 1 моль NH_3 или NO , при постоянном давлении и температуре по определению $Q_p = -\Delta H_{298}^0$. Следовательно, $Q_p = +226.2 \text{ кДж/моль}$.

Определим тепловой эффект реакции, рассчитанный на единицу массы NH_3 , из соотношения $Q_{\text{NH}_3} = \frac{Q_p}{M_{\text{NH}_3}}$, где молярная масса аммиака $M_{\text{NH}_3} = 17 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$. В результате $Q_{\text{NH}_3} = 13.3 \frac{\text{МДж}}{\text{кгNH}_3}$.

Ответ: $Q_{\text{NH}_3} = 13.3 \frac{\text{МДж}}{\text{кгNH}_3}$.

Задача 2. Определить при стандартных условиях тепловой эффект реакции



если даны стандартные тепловые эффекты образования реагирующих веществ:

$$\Delta H(\text{NH}_3) = -46.19 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \quad \Delta H(\text{H}_2\text{O}) = -241.84 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \quad \Delta H(\text{O}_2) = \Delta H(\text{N}_2) = 0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Решение. Из закона Гесса следует, что тепловой эффект реакции равен разности между тепловыми эффектами образования исходных веществ и продуктов реакции:

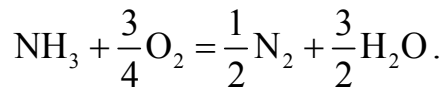
$$\Delta H^0 = \sum_j (v_j \Delta H_j^0)_{\text{пр}} - \sum_i (v_i \Delta H_i^0)_{\text{исх}}.$$

$$\text{Следовательно, } \Delta H = \frac{3}{2} \cdot (-241.84) + \frac{1}{2} \cdot 0 + 46.19 + \frac{3}{4} \cdot 241.84 = -316.57 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Тепловой эффект реакции по определению: $Q_p = -\Delta H^0$, $Q_p = 316.57 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

Ответ: $Q_p = 316.57 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

Задача 3. Найти зависимость теплового эффекта от температуры реакции



Решение. Воспользуемся формулой Кирхгофа для температурной зависимости теплового эффект от температуры:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT,$$

где $\Delta C_p = \sum_j (v_j C_{pj})_{\text{пр}} - \sum_i (v_j C_{pi})_{\text{исх}}$. Зависимость теплоемкости газообразных

веществ от температуры определяется как $C_p(T) = a + bT + \frac{c}{T^2}$. Из литературных данных известно, что

$$\begin{aligned} C_p(\text{N}_2) &= 27.87 + 4.27 \cdot 10^{-3} T; \\ C_p(\text{O}_2) &= 31.46 + 3.39 \cdot 10^{-3} T - 3.68 \cdot 10^5 / T^2; \\ C_p(\text{H}_2\text{O}) &= 30.00 + 10.71 \cdot 10^{-3} T + 0.33 \cdot 10^5 / T^2; \\ C_p(\text{NH}_3) &= 29.80 + 25.48 \cdot 10^{-3} T - 1.67 \cdot 10^5 / T^2; \end{aligned}$$

Очевидно, что $\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \frac{\Delta c}{T^2}$, где

$$\Delta a = \sum_j (v_j a_j)_{\text{пр}} - \sum_i (v_j a_i)_{\text{исх}}, \quad \Delta b = \sum_j (v_j b_j)_{\text{пр}} - \sum_i (v_j b_i)_{\text{исх}},$$

$$\Delta c = \sum_j (v_j c_j)_{\text{пр}} - \sum_i (v_j c_i)_{\text{исх}}.$$

$$\text{Вычислим } \Delta a: \Delta a = \frac{1}{2} \cdot 27.87 + \frac{3}{2} \cdot 30 - 29.8 - \frac{3}{4} \cdot 31.46 = 5.55.$$

$$\text{Аналогично } \Delta b = 9.82 \cdot 10^{-3} \text{ и } \Delta c = 4.99 \cdot 10^6.$$

$$\text{То есть } \Delta C_p = 5.54 - 9.8 \cdot 10^{-3} T + 4.99 \cdot 10^6 \frac{1}{T^2}.$$

Подставив общее выражение для изменения теплоемкости в уравнение Кирхгофа, получим

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - T_0) + \frac{1}{2} \Delta b(T^2 - T_0^2) - \Delta c \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right),$$

$$\Delta H_T^0 = 316.6 \cdot 10^3 + 5.54(T - T_0) - 9.8 \cdot 10^{-3}(T^2 - T_0^2) - 4.99 \cdot 10^6 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right).$$

$$\text{Ответ: } \Delta H_T^0 = 316.6 \cdot 10^3 + 5.54(T - T_0) - 9.8 \cdot 10^{-3}(T^2 - T_0^2) - 4.99 \cdot 10^6 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right).$$

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ.

Для определенного выбранного соединения:

- 1) Определить тепловой эффект реакции и удельную теплоту сгорания горючего вещества (использовать табл. № 1 и табл. №2, см. **Приложения**) при стандартных условиях в воздухе.
- 2) Исследовать зависимость теплового эффекта реакции от температуры. При расчетах использовать табл. № 3 (см. **Приложения**) для средних значений теплоемкостей.
- 3) Определить теоретически необходимое количество воздуха для полного сгорания (масса, объем) единицы количества горючего вещества (массы, объема).
- 4) Вычислить максимальную адиабатическую температуру сгорания смеси горючего вещества с теоретически необходимым количеством воздуха. При расчетах использовать табл. № 4.
- 5) Вычислить тепловой эффект при постоянном объеме.
- 6) Определить давление взрыва в реакционном сосуде постоянного объема. *Указание:* для оценки теплоемкостей веществ при постоянном объеме предположите, что для газов выполняется соотношение Майера.
- 7) Вычислить максимальную адиабатическую температуру сгорания смеси горючего вещества с 20%-ным избытком воздуха. Использовать табл. № 4, см. **Приложения**.

Варианты:

№	Вещество	Формула	№	Вещество	Формула	№	Вещество	Формула
1	Водород	H ₂	7	Ацетилен	C ₂ H ₂	13	Бензол	C ₆ H ₆ (г)
2	Аммиак	NH ₃	8	Сернистый ангидрид	SO ₂	14	Метанол	CH ₃ OH (г)
3	Оксид углерода	CO	9	Пропан	C ₃ H ₈ (г)	15	Этанол	C ₂ H ₅ OH (г)
4	Метан	CH ₄	10	Бутан	C ₄ H ₁₀ (г)	16	Ацетон	(CH ₃) ₂ CO (г)
5	Этан	C ₂ H ₆ (г)	11	Пентан	C ₅ H ₁₂ (г)	17	Сероводород	H ₂ S (г)
6	Этилен	C ₂ H ₄	12	Пропилен	C ₃ H ₆	18	Диэтиловый эфир	(C ₂ H ₅) ₂ O (г)

VII. ПРИМЕНЕНИЕ ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ К ХИМИЧЕСКИ-РЕАГИРУЮЩИМ СИСТЕМАМ С УЧЕТОМ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ.

§7.1. Определение направления химической реакции по изменению энергии Гиббса или Гельмгольца.

Из уравнения цикла Карно Клаузиус вывел понятие об энтропии S как функции состояния.

Энтропией системы называется термодинамическая функция состояния системы, дифференциал которой в элементарном обратимом процессе равен отношению бесконечно малого количества теплоты (δQ), которым система обменивается с окружающей средой, к термодинамической температуре источника теплоты. В обратимом процессе при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 изменение энтропии определяется уравнением

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}, \quad (7.1)$$

После интегрирования (7.1) получим

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}, \quad (7.2)$$

где $\delta Q_{\text{обр}}$ – элементарное количество теплоты, поглощенной или выделенной при обратимом процессе.

В необратимом процессе количество теплоты, которое действительно сообщается системе, меньше передаваемой, вследствие диссипации энергии. Поэтому для необратимых процессов выполняется **неравенство Клаузиуса**:

$$dS > \frac{\delta Q}{T}, \text{ т.е. } \delta Q_{\text{обр}} > \delta Q,$$

где δQ – количество теплоты, сообщаемое термодинамической системе теплопроводностью, конвекцией или излучением.

Утраченное количество теплоты идет на совершение немеханической энергии. Выражая теплоту из уравнения первого закона термодинамики и подставляя ее в аналитическое выражение второго закона термодинамики, получим обобщенное выражение первого и второго законов термодинамики

$$TdS = dU + pdV + \delta A_{\text{немех}}.$$

Изменение энтропии в зависимости от процесса будет различно. Если система нагревается от T_1 до T_2 при постоянном давлении, то изменение энтропии выражается уравнениями:

$$\Delta S_V = \int_{T_2}^{T_1} C_V \frac{dT}{T}, \quad \text{и} \quad \Delta S_P = \int_{T_2}^{T_1} C_P \frac{dT}{T}, \quad (7.3)$$

где C_V и C_P – теплоемкости системы соответственно при постоянных объеме $V = \text{const}$ и давлении $P = \text{const}$.

При постоянных температуре и давлении

$$\Delta S = \frac{Q}{T}.$$

Так, для изотермического испарения 1 кмоль жидкости $Q = \Delta H_{\text{исп}}$, следовательно,

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}}.$$

Для изотермического расширения 1 кмоль идеального газа от V_1 до V_2

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{или} \quad \Delta S = R \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

Если система состоит из n , кмоль, идеального газа и если изменяется одновременно несколько параметров системы, то изменение энтропии следует рассчитывать по уравнениям

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \text{или} \quad \Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

Следует помнить, что знак изменения энтропии в процессе еще не указывает на направленность процесса. Для определения направленности процесса необходимо определить знак изменения энтропии в изолированной системе, т. е. необходимо найти общее изменение энтропии системы. **Изолированной системой** называется тело или совокупность тел, не взаимодействующих с окружающими телами, то есть отсутствует обмен теплом и массой с окружающей средой.

Согласно **постулату Планка** энтропия чистых твердых веществ, образующих идеальные кристаллы, при абсолютном нуле равна нулю. Воспользовавшись этим постулатом, можно определить абсолютное значение энтропии химически чистого вещества в любом агрегатном состоянии при любых температурах.

Пусть первоначально тело находится в твердом состоянии. Энтропия тела при любой температуре может быть вычислена по уравнению

$$S_T = \int_0^{T_{1-2}} \frac{(C_p)_1^{\text{ТВ}}}{T} dT + \frac{\Delta H_{1-2}}{T_{1-2}} + \int_{T_{1-2}}^{T_{\text{пл}}} \frac{(C_p)_2^{\text{ТВ}}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_p^{\text{ж}}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_p^{\text{г}}}{T} dT \quad (7.4)$$

где, ΔH_{1-2} – теплота фазового перехода II рода из первой модификации твердого вещества во вторую 2 – вторая модификация твердого вещества.

Иначе можно записать уравнение (7.4) так:

$$S_T = \sum \int_0^T \frac{C_p dT}{T} + \sum \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}}},$$

где первая сумма выражает изменение энтропии в процессе нагревания, вторая сумма выражает изменение энтропии при фазовых переходах.

Для практических расчетов пользуются абсолютными значениями энтропии в стандартном состоянии, вычисленными на основании постулата Планка и

сведенными в таблицы. От этих значений энтропии легко перейти к абсолютным значениям при любой температуре. **Стандартным состоянием вещества** называют состояние, в котором это вещество находится под давлением $1.0133 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ (1 атм). Стандартное значение энтропии при 298^0К обозначают символом S_{298}^0 , стандартное значение энтропии при температуре T – символом S_T^0 .

Термодинамическими потенциалами являются внутренняя энергия U , энтальпия H , свободная энергия или **энергия Гельмгольца F** , **энергия Гиббса G** .

Свободная энергия F (изохорно-изотермический потенциал) и энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) G определяются уравнениями:

$$F = U - T \cdot S;$$

$$G = H - T \cdot S.$$

Убыль этих функций в равновесном процессе, протекающем при постоянстве значений определенной пары термодинамических параметров (S и V , S и P , T и V , T и P), равна максимальной полезной работе, произведенной системой. Изменение состояния системы выражается через ΔG и ΔF :

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S = -A_{\text{немех}}; \quad (7.5)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -A_{\text{немех}}. \quad (7.6)$$

Т.е. изменение энергии Гиббса (энергии Гельмгольца) равно максимальной немеханической работе, совершаемой телом, при постоянных давлении (объеме) и температуре.

Величины F и G являются функциями состояния, изменение которых позволяет решить вопрос о направлении самопроизвольного процесса, протекающего при постоянных объеме и температуре или при постоянных давлении и температуре соответственно. Так для любого процесса $\Delta G < 0$, если при постоянных давлении и температуре процесс идет самопроизвольно в прямом направлении; $\Delta G > 0$, если при тех же условиях процесс идет самопроизвольно в обратном направлении, и $\Delta G = 0$, если система находится в равновесии. Аналогичные соотношения справедливы и для изменения свободной энергии, т.е при постоянном объеме и температуре системы.

Зависимость ΔF и ΔG от температуры выражается уравнениями Гиббса – Гельмгольца:

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V, \quad (7.7)$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P. \quad (7.8)$$

Зависимость изобарного потенциала для 1 кмоль идеального газа от давления при постоянной температуре

$$G_T = G_{T_0} + R \cdot T \cdot \ln P, \quad (7.9)$$

где G_T – изобарный потенциал газа при температуре T и давлении P ; $G_{T_0} = G_{298}^0$ – стандартный изобарный потенциал при температуре $T_0 = 298 \text{ К}$ и $P = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

В соответствии с уравнением (7.9) изменение изобарного потенциала реакции, в которой участвуют газообразные вещества, выражается уравнением

$$\Delta G_T = \Delta G_{298}^0 + R \cdot T \cdot \Delta \ln P, \quad (7.10)$$

где $\Delta \ln P$ – разность логарифмов произвольно выбранных давлений продуктов реакции и исходных веществ в начальный момент реакции. ΔG_{298}^0 относится к данной реакции в стандартных условиях.

Стандартные значения ΔG_{298}^0 для реакций образования 1 моль вещества из простых веществ при $T_0 = 298\text{K}$ берутся из справочников.

§7.2. Константа равновесия химической реакции.

Закон действующих масс.

Скорость химического процесса является функцией концентраций компонентов реакционной смеси. Эта функция называется кинетическим уравнением химического процесса. В общем случае кинетическое уравнение может иметь довольно сложный вид. Но часто, если скорость является степенной функцией концентраций исходных веществ, кинетическое уравнение записывается в виде

$$W = k c_{A_1}^{v_1} c_{A_2}^{v_2} \dots c_{A_i}^{v_i}, \quad (7.11)$$

где v_i – постоянные (не зависящие от молярных концентраций c_{A_i}) показатели степени; k – коэффициент пропорциональности, который называется константой скорости химической реакции. В этом случае говорят, что реакция имеет порядок n_i по компоненту A_i . Сумма порядков по отдельным компонентам называется порядком реакции. Если порядок реакции равен единице, то реакцию называют реакцией первого порядка, если он равен двум – реакцией второго порядка и т. д.

Например, скорость реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ в определенных условиях описывается кинетическим уравнением

$$W = k c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2},$$

т. е. реакция йода с водородом является реакцией второго порядка или реакцией первого порядка по каждому из реагентов.

Уравнение (7.11) строго выполняется для простых реакций, протекающих в одну стадию. В этом случае порядок реакции по каждому компоненту равен стехиометрическому коэффициенту этого компонента в стехиометрическом уравнении реакции (7.11).

Зависимость (7.11) была впервые установлена норвежскими учеными Гульдбергом и Вааге (в 1864 г.) на основе кинетического рассмотрения идеальных газов. Именно это выражение позволяет установить количественное соотношение между веществами в момент равновесия и носит название закона действующих масс.

Химическим равновесием называется такое состояние обратимого процесса $v_1 A_1 + v_2 A_2 \rightleftharpoons v'_1 B_1 + v'_2 B_2$ при котором скорость прямой реакции $v_1 A_1 + v_2 A_2 \rightarrow v'_1 B_1 + v'_2 B_2$ равна скорости обратной реакции $v'_1 B_1 + v'_2 B_2 \rightarrow v_1 A_1 + v_2 A_2$. При химическом равновесии отношение произведения молярных

концентраций веществ, получающихся при реакции $c_{B_1}^{v_1'} c_{B_2}^{v_2'}$ к произведению мольных концентраций исходных веществ $c_{A_1}^{v_1} c_{A_2}^{v_2}$ есть постоянная величина для данного химического процесса при заданных условиях протекания реакции. Эта постоянная величина K_c называется константой химического равновесия:

$$K_c = \frac{c_{B_1}^{v_1'} c_{B_2}^{v_2'}}{c_{A_1}^{v_1} c_{A_2}^{v_2}}, \quad (7.12)$$

где $c_{A_1}^{v_1}, c_{A_2}^{v_2}, c_{B_1}^{v_1'}, c_{B_2}^{v_2}'$ – равновесные концентрации, т. е. концентрации веществ в состоянии равновесия.

Числовое значение константы равновесия зависит от того, как написано уравнение реакции. Например, если реакцию синтеза аммиака написать $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, то выражение константы равновесия примет вид

$$K_c = \frac{c_{NH_3}^2}{c_{N_2} c_{H_2}^3}.$$

Если ту же реакцию написать $\frac{1}{2}N + \frac{3}{2}H_2 \rightleftharpoons NH_3$ то

$$K_c' = K_c = \frac{c_{NH_3}}{c_{N_2}^{1/2} c_{H_2}^{3/2}}, \quad \text{а} \quad K_c \neq K_c', \quad K_c = (K_c')^2.$$

При записи уравнения реакции в обратном направлении константа равновесия реакции будет равна K_c^{-1} .

Если при вычислении константы равновесия пользоваться не концентрациями, а величинами, им пропорциональными, то численное значение константы равновесия будет уже иным. В частности, для расчета констант равновесия реакций, идущих в газовой фазе, удобно применять парциальные давления реагирующих веществ. Для ранее написанной реакции в общем виде выражение константы равновесия через парциальные давления K_p примет вид

$$K_p = \frac{p_{B_1}^{v_1'} p_{B_2}^{v_2'}}{p_{A_1}^{v_1} p_{A_2}^{v_2}}, \quad (7.13)$$

где $p_{A_1}^{v_1}, p_{A_2}^{v_2}, p_{B_1}^{v_1'}, p_{B_2}^{v_2}'$ — равновесные давления реагирующих веществ.

Связь между величинами K_p и K_c можно установить, воспользовавшись уравнением состояния идеального газа Менделеева – Клапейрона $c_i = \frac{P_i}{RT}$ откуда

$$K_c = K_p [RT]^{-\Delta v},$$

где Δv – разность чисел молей газообразных веществ продуктов реакции и исходных компонент, $\Delta v = v_1' + v_2' - v_1 - v_2$.

Так как для идеальных газов парциальные давления p_i связаны с общим давлением P и мольной долей выражением $p_i = P x_i$, то константу равновесия

можно выразить через мольные доли компонентов x_i в равновесной смеси реагирующих веществ

$$\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} P^{\Delta v} = K_p, \quad K_p = \frac{k_1}{k_2}, \quad (7.14)$$

$$K_p P^{-\Delta v} = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} = K_x.$$

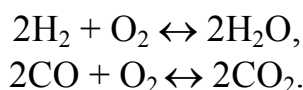
Если реакция протекает в гетерогенной среде, то концентрации в газовой фазе твердых или жидких веществ практически не зависят от количества конденсированной фазы. Поэтому концентрации твердых или жидких веществ остаются постоянными и их можно внести в выражение константы равновесия.

§7.3. Принцип Ле Шателье-Брауна в химической кинетике.

Химические реакции идут в обе стороны, т. е. одновременно идет образование продуктов по прямой реакции и исходных веществ по обратной реакции. Если компоненты реагирующей смеси находятся в контакте достаточное время, то устанавливается динамическое равновесие. В зависимости от условий (температуры, давления) равновесие может быть, например, сильно смещено в сторону продуктов реакции. Может казаться, что реакция протекает только в одну сторону. При других условиях равновесие, напротив, может быть сильно сдвинуто в сторону исходных веществ, реакция как будто бы вовсе не протекает. Могут быть и любые промежуточные случаи.

Наблюдения над химическими реакциями и иными процессами привели к установлению правила, носящего название принципа Ле Шателье – Брауна. Этот принцип утверждает, что при изменении внешних условий равновесие в разного рода процессах, в том числе и равновесие в химических реакциях, смещается так, чтобы противодействовать изменению внешних условий. Например, если прямая реакция экзотермическая (протекает с выделением теплоты), как это будет для реакций горения, а, следовательно, обратная реакция эндотермическая (идет с поглощением теплоты), то при повышении температуры равновесие смещается в сторону исходных веществ, тепловыделение уменьшается. При понижении температуры равновесие в рассматриваемом случае смещается в сторону продуктов реакции. При не слишком высоких температурах эти смещения для реакций горения мало заметны.

Давление воздействует на положение равновесия в том случае, если реакция протекает с изменением объема газов. Давление не влияет на равновесие реакций, не сопровождающихся изменением объема. Для реакций с изменением объема при повышении давления равновесие смещается в сторону уменьшения объема, а при понижении давления – в сторону увеличения объема. Примерами могут служить реакции:



С ростом давления равновесная полнота реагирования водорода или окиси углерода с кислородом повышается. При уменьшении давления увеличивается равновесный распад водяного пара или углекислого газа.

Принцип Ле Шателье-Брауна только указывает направление смещения равновесия, но не дает возможности провести количественные расчеты. Соотношения, позволяющие проводить расчеты, можно получить, используя термодинамические методы.

Существенно подчеркнуть, что константа равновесия по парциальным давлениям K_p для данной реакции зависит только от температуры, но не зависит от давления. Для выяснения зависимости равновесия от давления нужно рассмотреть константу равновесия можно выразить через мольные доли компонентов (7.14).

Соотношения (7.13) и (7.14), конечно, удовлетворяют принципу Ле Шателье – Брауна как в отношении влияния температуры на равновесие, так и в отношении влияния давления. В частном случае $\Delta v = 0$ (реакция без изменения объема) давление не влияет на равновесие.

Необходимо обратить внимание на то, что при равновесии скорость прямой и обратной реакций одинакова. Однако при термодинамическом расчете равновесия (при выводе закона действующих масс) не требуется детально знать механизм реакций, определяющий ее скорость. Достаточно иметь итоговое стехиометрическое соотношение для реакции, определяющее только баланс масс участвующих в реакции веществ. В частности, соотношение (7.14) применимо для расчета равновесия реакций представленных выше и других аналогичных реакций, хотя механизм этих реакций очень сложен. Реакции горения водорода и окиси углерода протекают по цепному механизму, проходя ряд промежуточных стадий. Как будет видно из дальнейшего, детали этого механизма крайне существенны при вычислении скоростей реакций. Однако эти детали не играют роли при расчете равновесия.

Кроме перечисленных факторов (температуры и давления) на равновесие химической реакции влияет избыток (относительно стехиометрии) исходных веществ или продуктов реакции, а также присутствие в газовой смеси инертного (не принимающего участие в данной реакции) компонента. Избыток исходных веществ сдвигает равновесие в сторону продуктов реакции, а избыток продуктов реакции – в сторону исходных веществ (в соответствии с принципом Ле Шателье – Брауна). При введении добавочного количества исходных веществ или продуктов реакции соответственно изменяются молярные доли компонентов в смеси. Введение инертного компонента будет влиять на положение равновесия в том случае, если реакция протекает с изменением объема. Добавление инертного компонента уменьшает молярные доли участвующих в реакции компонентов. При сохранении общего давления равновесие смещается так же, как если бы давление уменьшалось.

§7.4. Уравнение изотермы химической реакции.

Величину изменения изобарного потенциала при термодинамически обратимом протекании химической реакции $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu'_1 B_1 + \nu'_2 B_2$ можно вычислить по уравнению изотермы

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{p_{B_1}^{\nu'_1} p_{B_2}^{\nu'_2}}{p_{A_1}^{\nu_1} p_{A_2}^{\nu_2}} - \ln K_p \right). \quad (7.15)$$

При изохорном протекании химической реакции величина изменения изохорного потенциала также может быть вычислена по уравнению

$$\Delta F = RT \left(\ln \frac{n_{B_1}^{\nu'_1} n_{B_2}^{\nu'_2}}{n_{A_1}^{\nu_1} n_{A_2}^{\nu_2}} - \ln K_c \right). \quad (7.16)$$

В данном случае парциальные давления и концентрации относятся к начальным, или в более общем случае к текущим, значениям. Знак минус перед ΔG или ΔF говорит о возможности прямого направления самопроизвольного протекания химической реакции, знак плюс свидетельствует о том, что реакция может самопроизвольно протекать только в обратном направлении. Если ΔG и ΔF равны нулю, система находится в равновесии.

Способность различных химических реакций к самопроизвольному их протеканию сопоставляют друг с другом при стандартных условиях исходной смеси. За стандартные принимают условия, когда концентрация исходных веществ и конечных продуктов в начале реакции равны 1 кмоль/м³ или парциальное давление каждого компонента равно 1 атм. В таком случае уравнение изотермы химической реакции может быть представлено

$$\Delta F_T^\circ = -RT \ln K_c.$$

При условии, если K_p выражено в атмосферах,

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p \quad \text{или} \quad K_p = \exp \left(-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} \right). \quad (7.17)$$

Если же последовательно придерживаться системы единиц СИ, выражать парциальные давления и K_p в Па, то

$$\Delta G_T^\circ = \Delta \nu \cdot RT \ln(1.0133 \cdot 10^5) - RT \ln K_p, \quad (7.18)$$

где $\Delta \nu$ – изменение числа молей газообразных конечных и начальных продуктов реакции

Уравнение (7.18) может быть записано в конечном виде

$$\Delta G_T^\circ = 95.828 \Delta \nu \cdot T - RT \ln K_p. \quad (7.19)$$

Изменение изобарного (или изохорного) потенциала при протекании химической реакции равно разности между алгебраическими суммами ΔG (или ΔF) образования конечных продуктов и начальных веществ:

$$\Delta G_{298}^\circ = \sum_1^i (\nu_i \Delta G_{298}^\circ)_{\text{обр.к}} - \sum_1^i (\nu_i \Delta G_{298}^\circ)_{\text{обр.н}},$$

$$\Delta F_{298}^\circ = \sum_1^i (\nu_i \Delta F_{298}^\circ)_{\text{обр.к}} - \sum_1^i (\nu_i \Delta F_{298}^\circ)_{\text{обр.н}}.$$

Зная изменение изобарного или изохорного потенциала реакции в стандартных условиях, можно определить константу химического равновесия по уравнениям (7.17) и (7.19).

§7.5. Зависимость константы химического равновесия от температуры. Закон Аррениуса.

Зависимость константы равновесия химической реакции от температуры описывается уравнениями изобары или изохоры в дифференциальном виде

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}. \quad (7.20)$$

После разделения переменных получим:

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT. \quad (7.21)$$

В простейшем случае можно принять, что в небольшом интервале температур величина теплового эффекта реакции не зависит от температуры. Тогда, интегрируя уравнение (7.21), получим:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + B, \quad (7.22)$$

где B – постоянная интегрирования.

Если известен тепловой эффект реакции и константа равновесия при какой-либо температуре, то можно определить константу равновесия при другой температуре.

Если же интегрирование приходится производить в значительном интервале температур, то необходимо по закону Кирхгофа вывести уравнение зависимости теплового эффекта реакции от температуры, подставить это уравнение вместо ΔH или ΔU в уравнение (7.20) и произвести интегрирование; в результате получается, например, для K_p

$$\ln K_{pT} = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{1}{2} \frac{\Delta b T}{R} + \frac{1}{6} \frac{\Delta c T^2}{R} - \frac{\Delta c'}{2TR^2} + B.$$

Это уравнение можно представить в общем виде

$$\lg K_{pT} = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C \lg T + DT + ET^2 + F.$$

Важнейшим достижением химической кинетики на заре ее зарождения было установление законов температурного изменения константы скорости реакции – **закона Аррениуса**. Из опыта следовало, что скорости реакций очень сильно возрастали с температурой. Для объяснения такого рода сильной зависимости скорости реакции от температуры Вант Гофф основывался на законах, установленных им для состояния равновесия. Выше приводилось выражение для зависимости константы равновесия от температуры (7.22):

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{или} \quad \frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{Q_p}{RT^2}$$

Но константа равновесия для обратных реакций равна

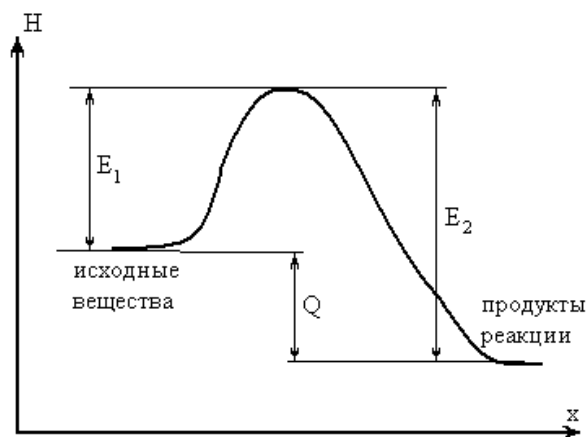


Рис.7.2 Соотношение между тепловым эффектом реакции и энергиями активации

$$K_p = \frac{k_1}{k_2}.$$

Поэтому

$$\frac{d}{dT} \ln k_1 - \frac{d}{dT} \ln k_2 = -\frac{Q_p}{RT^2}.$$

Возникла мысль, что величина Q является разностью двух величин E_2 и E_1 (рис.7.2),

$$Q = E_2 - E_1,$$

каждая из которых связана с константами прямой и обратной реакций k_1 и k_2 аналогичным образом, как и константа равновесия K :

$$\frac{d}{dT} \ln k_1 = \frac{E_1}{RT^2} + \text{const}; \quad \frac{d}{dT} \ln k_2 = \frac{E_2}{RT^2} + \text{const}$$

Аррениус на основании опытных данных действительно нашел (в 1889 г.), что для констант скоростей реакций в общем случае справедливо уравнение:

$$\frac{d}{dT} \ln k = \frac{E}{RT^2} \quad \text{или} \quad \ln k = -\frac{E}{RT} + \text{const}.$$

или, окончательно:

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

Закон в таком виде известен как **закон Аррениуса** для температурной зависимости константы скорости реакции.

§7.6. Расчет констант равновесия. Метод Темкина-Шварцмана.

Имеется несколько методов вычисления констант химического равновесия. Одним из таких методов является расчет на основании спектроскопических и калориметрических данных.

При давлении $1.0133 \cdot 10^5$ Па и абсолютном нуле температуры (см. (6.5) и (7.8))

$$\Delta H_0^\circ = \Delta U_0^\circ, \quad (7.23)$$

$$\Delta G_0^\circ = \Delta G_0^\circ + (-\Delta H_0^\circ + \Delta H_0^\circ) \quad (7.24)$$

или при делении на T

$$\frac{\Delta G_0^\circ}{T} = \Delta \left(\frac{G_0^\circ - H_0^\circ}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^\circ}{T}. \quad (7.25)$$

Из уравнения (7.18)

$$\frac{\Delta G_0^\circ}{T} = -R \ln K_p,$$

откуда

$$R \ln K_p = - \left[\Delta \left(\frac{G_0^\circ - H_0^\circ}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^\circ}{T} \right], \quad (7.26)$$

где K_p выражено в атм.

Для расчета K_p необходимо знать величины $\frac{G_0^\circ - H_0^\circ}{T}$ для всех реагирующих веществ данной химической реакции и значение теплового эффекта этой реакции при стандартном давлении и абсолютном нуле. Значения $\frac{G_0^\circ - H_0^\circ}{T}$ определяют на основании спектроскопических данных по рассчитанным величинам статистических сумм по состояниям системы. Значения H_0° определяют на основании калориметрических измерений при нормальных условиях, сочетая их со спектроскопическими данными. Имеются таблицы, в которых даются значения этих функций для большого количества веществ.

Согласно уравнению Гиббса – Гельмгольца

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ \quad \text{или} \quad \Delta F_T^\circ = \Delta U_T^\circ - T \Delta S_T^\circ. \quad (7.27)$$

При известных значениях абсолютных энтропии веществ можно вычислить изменение энтропии в ходе химической реакции. Подставляя значения теплового эффекта и изменения энтропии, определяют значение ΔG_T° или ΔF_T° и из последних K_p или K_c .

В справочных таблицах приводятся обычно значения ΔG_{298}° при температуре 298 К, но в большинстве случаев нужно рассчитывать константу равновесия равновесие для других температур. Удобно пользоваться таблицами зависимости ΔG_{298}° от температуры.

Уравнение (7.27) можно записать, как

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (7.28)$$

Подставляя зависимость ΔC_p от температуры, выраженную уравнением

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2,$$

в уравнение (7.28), после интегрирования получим:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ - T(M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \Delta c).$$

Для $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - T(M_0\Delta a + M_1\Delta b).$$

Для $\Delta C_p = \Delta a = \text{const}$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - TM_0\Delta a.$$

Данный метод наиболее часто используется для определения констант равновесия.

Для того, чтобы определить теплоту образования соединения и энтропию для жидкой или газообразной фазы, когда при стандартном давлении для жидкого соединения преобладающей фазой является твердая, (поэтому в таблицах величины приводятся для твердой фазы), необходимо в расчетах использовать следующие соотношения:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_{T_0}^{T_{пл}} c_{p,тв} dT + \Delta H_{пл} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} c_{p,ж} dT + \Delta H_{исп} + \int_{T_{кип}}^T c_{p,г} dT,$$

$$S = S_{T_0} + \int_{T_0}^{T_{пл}} \frac{c_{p,тв}}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{c_{p,ж}}{T} dT + \frac{\Delta H_{исп}}{T_{исп}} + \int_{T_{кип}}^T \frac{c_{p,г}}{T} dT.$$

Здесь T_0 – стандартная температура, ΔH_0 , S_0 – теплота образования и энтропия при стандартных температуре и давлении; $T_{пл}$ и $T_{кип}$ – температуры плавления и кипения при стандартном давлении; $\Delta H_{пл}$ и $\Delta H_{кип}$ – соответствующие значения теплоты фазовых переходов; $c_{p,тв}$, $c_{p,ж}$, $c_{p,г}$ – молярные теплоемкости при стандартном давлении берутся с учетом зависимости от температуры для твердой, жидкой и газообразной фаз.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ.

Задача 1. В одном из сосудов одинаковой емкости 3 м^3 находится **28 кг** азота, а в другом **32 кг** кислорода. В обоих сосудах температура одинакова. Найти изменение энтропии при диффузии в результате соприкосновения содержимого этих сосудов. Считать, что кислород и азот являются идеальными газами.

Решение. Хотя процесс диффузии необратим, но для расчета ΔS мысленно проводим его обратимо (находим для расширения одного газа ΔS_1 , а для другого ΔS_2). Тогда в силу изотермичности процесса по уравнению (6) получим:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V}{V_2}, \quad n_1 = \frac{m_{N_2}}{M_{N_2}}, \quad n_2 = \frac{m_{O_2}}{M_{O_2}}$$

$$\Delta S = 8.31 \cdot 10^3 (\ln 2 + \ln 2) = 11.52 \cdot 10^3 \text{ (Дж/кмоль} \cdot \text{К)}.$$

Ответ: $11.52 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{К}$.

Задача 2. Определите изменение энтропии при смешении 1 кмоль аргона, взятого при $T_{Ar} = 293 \text{ К}$ и $P_{0Ar} = 1.0133 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$, с 2 кмоль азота находящимся при $P_{0N_2} = 1.0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и $T_{N_2} = 323 \text{ К}$. Давление смеси равно $P_{см} = 1.0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Принять аргон и азот идеальными газами, а теплоемкость каждого газа – вели-

чиной, постоянной в указанном интервале температур и равной для азота: $C_V = 20.935 \cdot 10^3$ Дж/кмоль·К, для аргона $C_V = 12.561 \cdot 10^3$ Дж/кмоль·К.

Решение. Изменение энтропии ΔS в этом процессе будет равно изменению энтропии аргона и энтропии азота:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{Ar}} + \Delta S_{\text{N}_2}.$$

Обозначим через p_{Ar} и p_{N_2} парциальные давления компонентов после смешения газов.

Для решения задачи необходимо найти температуру смеси, которая определяется по уравнению

$$\begin{aligned} C_V^{\text{Ar}} n_{\text{Ar}} (T_{\text{см}} - T_{\text{Ar}}) &= C_V^{\text{N}_2} n_{\text{N}_2} (T_{\text{N}_2} - T_{\text{см}}) = \\ &= 12.561 \cdot 10^3 (T_{\text{см}} - 293) = 20.935 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot (323 - T_{\text{см}}) \end{aligned}$$

$$T_{\text{см}} = 316.07 \text{ К}, \quad \Delta S_{\text{Ar}} = C_p^{\text{Ar}} \ln \frac{T_{\text{см}}}{T_{\text{Ar}}} - R \ln \frac{p_{\text{Ar}}}{p_{\text{Ar}}^0},$$

$$\Delta S_{\text{N}_2} = 2 \cdot \left(C_p \ln \frac{T_{\text{см}}}{T_{\text{N}_2}} - R \ln \frac{p_{\text{N}_2}}{p_{\text{N}_2}^0} \right),$$

$$C_p = C_V + R.$$

Парциальное давление каждого газа определяем по закону Дальтона:

$$p_{\text{Ar}} = P_{\text{см}} \cdot N_{\text{Ar}} = 1.0133 \cdot 10^5 \cdot 0.333 = 0.3374 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$p_{\text{N}_2} = P_{\text{см}} - p_{\text{Ar}} = (1.0133 - 0.3374) \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$\Delta S_{\text{Ar}} = 20.876 \cdot 10^3 \cdot 2.303 \lg \frac{316.07}{293} - 8.315 \cdot 10^3 \cdot 2.303 \lg \frac{1}{3} = 10.239 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta S_{\text{N}_2} = (29.250 \cdot 10^3 \cdot 2.303 \lg \frac{316.07}{323} - 8.315 \cdot 10^3 \cdot 2.303 \lg \frac{2}{3}) \cdot 2 = 5.072 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta S = (10.239 + 5.072) \cdot 10^3 = 15.341 \text{ Дж/К}.$$

Задача 3. Пользуясь термодинамическими таблицами, вычислить константу равновесия реакции $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ для температуры 2000 К.

Решение. Газы O_2 и CO_2 будем считать идеальными. Уравнение равновесия для рассматриваемой реакции имеет вид $\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{O}_2}} = K_p \equiv \exp \frac{\Delta S}{R} \exp \left(-\frac{\Delta H}{RT} \right)$. Со-

гласно данным температурной зависимости теплоемкости O_2 и CO_2 для диапазона температуры 298 – 2000 К можно принять:

$$C_{p\text{O}_2} = 26.38 + 11.72 \cdot 10^{-3} T - 29.95 \cdot 10^{-7} T^2 \text{ (Дж/моль)};$$

$$C_{p\text{CO}_2} = 24.65 + 4.58 \cdot 10^{-2} T - 14.07 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ (Дж/моль)}.$$

Для углерода можно принять (в среднем для рассматриваемого температурного диапазона) $c_{p\text{C}} = 8.4$ кДж/(кмоль·К). По данным термодинамических таблиц имеем:

$$\Delta H_{O_2,298} = 0; \Delta H_{CO_2,298} = -395 \text{ кДж/моль} = -395 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}; \Delta H_{C,298} = 0;$$

$$S_{O_2,298} = 205.8 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{K)}; S_{CO_2,298} = 214.2 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{K)};$$

$$S_{C,298} = 5.72 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{K)}.$$

Используя выражения C_{pO_2} и C_{pCO_2} для молярных теплоемкостей формулы

$$\Delta H = \Delta H_{T_{cr}} + \int_{T_{cr}}^{T_{пл}} c_{p_{ТВ}} dT + \Delta h_{пл} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} c_{p_{рж}} dT + \Delta h_{исп} + \int_{T_{кип}}^T c_{p_{г}} dT;$$

$$S = S_{T_{cr}} + \int_{T_{cr}}^{T_{пл}} \frac{c_{p_{ТВ}}}{T} dT + \frac{\Delta h_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{c_{p_{рж}}}{T} dT + \frac{\Delta h_{исп}}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^T \frac{c_{p_{г}}}{T} dT.$$

Для ΔH и S , для температуры 2000 К находим

$$\Delta H_{O_2} = 67.79 \cdot 10^3 \text{ кДж/кмоль}, \Delta H_{CO_2} = -263.63 \cdot 10^3 \text{ кДж/кмоль};$$

$$\Delta H_C = 13 \cdot 10^3 \text{ кДж/кмоль}; S_{O_2} = 270.1 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{K)};$$

$$S_{CO_2} = 311.8 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{K)}; S_C = 16 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{K)}.$$

Далее определяем величины

$$\Delta H = \Delta H_{CO_2} - \Delta H_{O_2} - \Delta H_C = 345.7 \cdot 10^3 \text{ кДж/кмоль};$$

$$\Delta S = S_{CO_2} - S_{O_2} - S_C = 25.7 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{K)}.$$

Теперь, используя формулу

$$\frac{p_{CO_2}}{p_{O_2}} = K_p \equiv \exp \frac{\Delta S}{R} \exp \left(-\frac{\Delta H}{RT} \right),$$

определяем константу равновесия K_p для рассматриваемой реакции при температуре 2000 К:

$$K_p = \exp \frac{6.12}{1.99} \exp \frac{82.31 \cdot 10^3}{1.99 \cdot 2 \cdot 10^3} = 2.17 \cdot 10 \cdot 0.959 \cdot 10^9 = 2.08 \cdot 10^{10} \approx 2.1 \cdot 10^{10}.$$

Для уточнения значения K_p необходимо в расчетах учесть зависимость молярной теплоемкости углерода c_{pC} от температуры, а также более точно учесть зависимости от температуры теплоемкостей O_2 и CO_2 .

Задача 4. Определить константу равновесия K_p реакции $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 = SO_3$ при температуре 700К, если известно, что при $T = 500\text{К}$, $K_p = 588.9 \text{ Па}$, а тепловой эффект реакции в этом температурном интервале равен $\Delta H = 99,48 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}$.

Решение. Пользуясь уравнением изобары химической реакции, запишем:

$$\ln 588.9 = \frac{-99.48 \cdot 10^6}{8314.7 \cdot 500} + B, \quad \ln K_{p700} = \frac{-99.48 \cdot 10^6}{8314.7 \cdot 700} + B,$$

$$\lg K_{p700} = \lg 588.9 + \frac{-99.48 \cdot 10^6 (700 - 500)}{2.3 \cdot 8314.7 \cdot 500 \cdot 700} = 2.770 - 2.937 = -0.167$$

$$K_p = 0.681 (\text{Па}^{\frac{1}{2}}).$$

Ответ: $K_p = 0.681(\text{Па}^{\frac{1}{2}})$

Задача 5. Для реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ определить K_p при 600К, если при 298 К константа равновесия этой реакции равна $1.0133 \cdot 10^5$.

Решение. Так как температурный интервал велик, пренебрегать зависимостью теплового эффекта от температуры нельзя. Эту зависимость можно получить, применяя закон Кирхгофа

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT.$$

Зависимости теплоемкостей веществ, участвующих в реакции, от температуры находим по справочнику термодинамических или физико-химических величин.

Аналогично, как в задаче 3 (в разделе 1), находим, что

$$\Delta C_p = 15.49 \cdot 10^3 - 5.44T - 2.01 \cdot 10^{-3}T^2 - \frac{8.54 \cdot 10^8}{T^2},$$

$$\Delta H_T^0 = -48.42 \cdot 10^6 + 15.49 \cdot 10^3 T - 2.72T^2 - 0.67 \cdot 10^{-3}T^3 + \frac{8.54 \cdot 10^8}{T}.$$

Воспользуемся формулой для определения константы равновесия в виде

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = -\frac{\Delta H}{RT^2}.$$

В результате подстановки выражения для теплового эффекта и интегрирования получим:

$$\ln K_p = \frac{48.42 \cdot 10^6}{RT} + \frac{15.49 \cdot 10^{-3}}{R} \ln T - \frac{2.72}{2R} T - \frac{0.67 \cdot 10^{-3}}{R} T^2 - \frac{8.54 \cdot 10^8}{2RT^2} + B.$$

Постоянную интегрирования B можно найти по известному значению константы равновесия при 298 К:

$$5.00 = 8.37 + 4.59 - 0.042 - 0.018 - 0.251 + B, \quad B = -7.65.$$

Подставив значение константы интегрирования в ранее полученное нами уравнение зависимости $\ln K_p$ от температуры, получим:

$$\ln K_p = \frac{48.42 \cdot 10^6}{RT} + \frac{15.49 \cdot 10^{-3}}{R} \ln T - \frac{2.72}{2R} T - \frac{0.67 \cdot 10^{-3}}{R} T^2 - \frac{8.54 \cdot 10^8}{2RT^2} - 7.65.$$

Это уравнение зависимости константы равновесия реакции от температуры справедливо лишь в самом минимальном из температурных интервалов, для которых справедливы уравнения зависимости теплоемкости от температуры. В нашем случае температурный интервал будет 298 – 1500 К.

По уравнению находим значение K_p при 600 К:

$$\ln K_p = 4.17 + 4.46 - 0.085 - 0.018 - 0.251 - 7.65 = 0.62, \quad K_p = 4.17.$$

Задача 6. Константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$ может быть выражена уравнением $\lg K_p = \frac{9586}{T} - 0.44 \lg T + 2.16$. Определить тепловой эффект и изменение теплоемкости в этой реакции при $T=1000\text{K}$.

Решение. Так как константа равновесия K_p связана с тепловым эффектом согласно уравнению

$$\frac{d \lg K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{2.3RT^2},$$

то для определения теплового эффекта необходимо продифференцировать уравнение $\ln K_p = f(T)$ по температуре и полученную производную умножить на $2.3RT^2$:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{9586}{T^2} - \frac{0.44}{T}, \quad \Delta H = -2.3R \cdot 9586 - 0.44RT.$$

Уравнение $\Delta H = \varphi(T)$ приобретает вид $\Delta H = -183.3 \cdot 10^6 - 3.66 \cdot 10^3 T$.

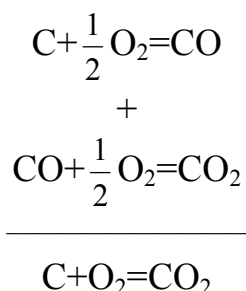
Тогда при $T=1000\text{K}$ $\Delta H = -187 \cdot 10^6$ Дж/кмоль. ΔC_p вычисляем по уравнению $\Delta C_p = \frac{d\Delta H}{dT}$

Для этого дифференцируем найденное уравнение зависимости энтальпии реакции от температуры и находим: $\Delta C_p = 3.66$ Дж/кмоль·К.

Задача 7. Рассчитать, используя данные таблицы с константами равновесия для реакций горения, константу равновесия для реакции $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$.

Т, К	K_p			
	$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$	$\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$	$\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$	$\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}$
300	$5,50 \cdot 10^{44}$	10^{69}	$2 \cdot 10^{-21}$	10^{24}
500	$1,02 \cdot 10^{25}$	—	—	—
1000	$1,58 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{20}$	2	$3,16 \cdot 10^{10}$
1500	$1,97 \cdot 10^5$	—	—	—
2000	$7,30 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^4$	$3,16 \cdot 10^7$
2500	$2,62 \cdot 10^1$	—	—	—
3000	2,92	$8 \cdot 10^{60}$	10^6	$2,76 \cdot 10^6$
3500	$6,21 \cdot 10^{-1}$	—	—	—
4000	$1,97 \cdot 10^{-1}$	—	—	—
5000	$4,02 \cdot 10^{-2}$	—	—	—
6000	$1,43 \cdot 10^{-2}$	—	—	—

Решение: Реакцию $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ можно представить как сумму реакций $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}$ и $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$



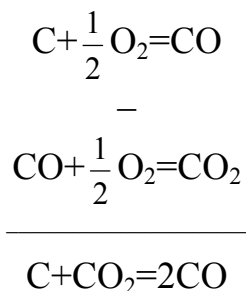
Следовательно, величина K_p для рассматриваемой реакции найдется как произведение значений констант равновесия для реакций $\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}$ и $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2$. Результаты расчетов помещаем в таблицу:

T, K.....	300	1000	2000	3000
K_p для реакций				
$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	$5 \cdot 10^{68}$	$5 \cdot 10^{20}$	$2.3 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^6$
$\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$	$1.8 \cdot 10^{-21}$	2	$4.3 \cdot 10^4$	$9.5 \cdot 10^5$

Видно, что равновесие реакции $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2$ сильно смещено в сторону образования CO_2 .

Задача 8. Рассчитать, используя данные таблицы предыдущей задачи, константу равновесия для восстановительной реакции $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$.

Решение. Представим разность реакций $\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}$ и $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2$



Таким образом, величина K_p для восстановительной реакции определяется как частное от деления K_p для реакции $\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}$ на K_p для реакции $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2$. Равновесие в восстановительной реакции с ростом температуры смещается в сторону образования CO с поглощением теплоты.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ.

На основе данных из табл. 5 (см. Приложение) определить константу равновесия реакции, рассчитав изменение энергии Гиббса ΔG , при температуре $T_0 = 298 \text{ K}$, и, пользуясь методом Темкина-Шварцмана, при T_1 (см. табл. ниже).

№ варианта	Реакция	$T_1, \text{ K}$	№ варианта	Реакция	$T_1, \text{ K}$
1	$\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	1500	6	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	700
2	$\text{CO} + 0.5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$	1000	7	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$	800
3	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	1200	8	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$	600
4	$\text{SO}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$	1000	9	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$	1000
5	$\text{C(гр.)} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$	1500	10	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8$	800

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Определение профиля концентрации кислорода внутри пористой частицы.

Уравнение диффузии кислорода внутри пор частицы в безразмерном виде описывается как

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial C_{O_2}}{\partial \xi} \right) - Se_v^2 C_{O_2} = 0. \quad (\text{П1.1})$$

Граничные условия имеют вид: $\xi^2 \frac{\partial C_{O_2}}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = 0$, $C_{O_2}(\xi=1) = C_{O_2,s}$.

Сделаем замену $C_{O_2}^* = C_{O_2} \xi$ и проведем ряд преобразований

$$\xi^2 \frac{\partial C_{O_2}}{\partial \xi} = \xi^2 \frac{\partial \left(\frac{C_{O_2}^*}{\xi} \right)}{\partial \xi} = \xi \frac{\partial C_{O_2}^*}{\partial \xi} - C_{O_2}^*.$$

Дальше проинтегрируем данное выражение по ξ :

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial C_{O_2}}{\partial \xi} \right) = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial C_{O_2}^*}{\partial \xi} - C_{O_2}^* \right) = \frac{\partial C_{O_2}^*}{\partial \xi} + \xi \frac{\partial^2 C_{O_2}^*}{\partial \xi^2} - \frac{\partial C_{O_2}^*}{\partial \xi} = \xi \frac{\partial^2 C_{O_2}^*}{\partial \xi^2}.$$

Умножив полученное выражение на ξ , выражение (П1.1) представим, как

$$\frac{\partial^2 C_{O_2}^*}{\partial \xi^2} - Se_v^2 C_{O_2}^* = 0.$$

Решение данного дифференциального уравнения имеет вид:

$$C_{O_2}^* = a_1 \exp(Se_v \xi) + a_2 \exp(-Se_v \xi).$$

Делая обратную замену и используя первое граничное условие, получим:

$$\xi^2 \frac{\partial C_{O_2}}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = -(a_1 \exp(Se_v \xi) + a_2 \exp(-Se_v \xi)) + \xi (a_1 \exp(Se_v \xi) - a_2 \exp(-Se_v \xi)) = 0,$$

откуда $a_1 = -a_2$.

Используя второе граничное условие

$$C_{O_2} \Big|_{\xi=1} = \frac{1}{\xi} [a_1 \exp(Se_v \xi) - a_1 \exp(-Se_v \xi)] \Big|_{\xi=1} = 2a_1 \text{sh}(Se_v) = C_{O_2,s},$$

получим значение неизвестной константы: $a_1 = \frac{C_{O_2,s}}{2\text{sh}(Se_v)}$.

В результате приведенных преобразований найдем концентрацию кислорода внутри пористой частицы:

$$C_{O_2}(\xi) = \frac{1}{\xi} \frac{C_{O_2,s}}{2\text{sh}(Se_v)} [\exp(Se_v \xi) + \exp(-Se_v \xi)] = \frac{1}{\xi} C_{O_2,s} \frac{\text{sh}(Se_v \xi)}{\text{sh}(Se_v)}$$

$$\text{или } C_{O_2} \left(\frac{r}{r_s} \right) = C_{O_2,s} \frac{r_s}{r} \frac{\text{sh}(Se_v \frac{r}{r_s})}{\text{sh} Se_v}.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Определение профилей концентраций газообразных компонентов в газе в пределах приведенной пленки

Зависимости $C_{O_2}(r)$, $C_{CO_2}(r)$, $C_{CO}(r)$, $C_{N_2}(r)$ в пределах приведенной пленки $r_s < r < r_f$, (где r_f – радиус приведенной пленки) находятся из решения уравнений диффузии и неразрывности для соответствующих газообразных компонентов:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_g \rho_g \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \rho_g U C_i) \quad (\text{П2.1})$$

с такими граничными условиями: $C_i(r = r_s) = C_{is}$, $C_i(r = r_f) = C_{i\infty}$.

Решение уравнения диффузии имеет вид:

$$\frac{r^2 D_g \rho_g}{r_s^2 U_s \rho_{gs}} \frac{\partial C_i}{\partial r} = C_i - a_1,$$

где a_1 – некоторая постоянная, которую найдем позднее.

Проведя замену переменных:

$$\xi_s = \frac{U_s \rho_{gs}}{\beta \rho_g} = \frac{U_s \rho_{gs} 2r_s}{D_g \text{Nu} \rho_g}, \quad \xi = \xi_s \frac{r_s}{r}, \quad \xi_f = \xi_s \frac{r_s}{r_f} = \xi_s \left(1 - \frac{2}{\text{Nu}} \right), \quad \beta = \frac{D_g \text{Nu}}{2r_s};$$

и учтя, что $\frac{\partial C_i}{\partial r} = \frac{\partial C_i}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial r} = -\frac{\partial C_i}{\partial \xi} \frac{r_s}{r^2} \xi_s$, уравнение (П2.1) можно свести к виду:

$$-\frac{\partial C_i}{\partial \xi} - \frac{\text{Nu}}{2} C_i = a_1 \frac{\text{Nu}}{2} \quad (\text{П2.2})$$

с граничными условиями $C_i(\xi_s) = C_{is}$, $C_i(\xi_f) = C_{i\infty}$. Решение уравнения (П2.2)

имеет такой вид $C_i = a_1 + a_2 \exp\left(-\frac{\text{Nu}}{2} \xi\right)$, и учитывая граничные условия, имеем:

$$\begin{cases} C_{is} = a_1 + a_2 \exp\left(-\frac{\text{Nu}}{2} \xi_s\right) \\ C_{i\infty} = a_1 + a_2 \exp\left(-\frac{\text{Nu}}{2} \xi_f\right) \end{cases}.$$

Дальше находим постоянные интегрирования :

$$C_{i\infty} - C_{is} = a_2 \left(\exp\left(-\frac{\text{Nu}}{2} \xi_f\right) - \exp\left(-\frac{\text{Nu}}{2} \xi_s\right) \right) = a_2 e^{\frac{\text{Nu} \xi_f}{2}} (1 - \exp(-\xi_s)).$$

Поскольку $\exp\left(-\frac{\text{Nu}}{2} (\xi_s - \xi_f)\right) = \exp(-\xi_s)$, то $a_2 = \frac{C_{i\infty} - C_{is}}{\exp\left(-\frac{\text{Nu}}{2} \xi_f\right) (1 - \exp(-\xi_s))}$.

Подставляя значение постоянной a_2 в систему, найдем неизвестную постоянную a_1 : $a_1 = C_{is} - \frac{C_{i\infty} - C_{is}}{(1 - \exp(-\xi_s))} \exp(-\xi_s)$. В результате, получаем конечное выражение:

$$C_i = C_{is} + (C_{i\infty} - C_{is}) \frac{\exp(-\xi_s) - \exp\left(-\frac{Nu}{2}(\xi - \xi_f)\right)}{\exp(-\xi_s) - 1},$$

которое сводим к виду:

$$\frac{C_i - C_{is}}{C_{i\infty} - C_{is}} = \frac{\exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi\right) - \exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_s\right)}{\exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_f\right) - \exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_s\right)},$$

Здесь C_{if} – концентрация соответствующих газообразных компонентов на границе приведенной пленки; C_{is} – концентрация соответствующих газообразных компонентов на поверхности углеродной частицы; ξ – безразмерная координата; β – коэффициент массообмена частицы, м/с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Определение радиуса приведенной пленки

Запишем уравнение для определения коэффициента массообмена:

$$\beta \rho_g (C_{is} - C_{i\infty}) = -D_i \rho_{gs} \left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_s, \quad (\text{ПЗ.1})$$

где β – коэффициент массообмена, м/с.

Введем безразмерный критерий Нуссельта (диффузионный)

$$\text{Nu}_D = \text{Sh} = \frac{\beta \cdot 2r_s}{D_i}.$$

Запишем стационарное уравнение диффузии в газовой фазе:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_i r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = 0$$

и дополним его граничными условиями $C_i(r = r_s) = C_{is}$ и $C_i(r = r_f) = C_{i\infty}$.

Решая это уравнение, найдем явное выражение для концентрации:

$$C_i(r) = C_{is} + \frac{C_{is} - C_{i\infty}}{\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_s}} \cdot \frac{1}{r} + \frac{C_{is} - C_{i\infty}}{\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_s}} \cdot \frac{1}{r_s}. \quad (\text{ПЗ.2})$$

Используя (ПЗ.2), найдем градиент концентрации и подставим его в уравнение (ПЗ.1). Тогда получим:

$$\frac{\text{Nu}_D D_i}{2r_s} (C_{is} - C_{i\infty}) = -D_i \frac{(C_{is} - C_{i\infty})}{\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_s}} \cdot \frac{1}{r_s^2},$$

откуда после сокращений в конечном выражении получим:

$$\frac{r_s}{r_f} = 1 - \frac{2}{\text{Nu}_D} \quad \text{или} \quad \frac{r_f}{r_s} = \frac{\text{Nu}_D}{\text{Nu}_D - 2}.$$

С помощью приведенной пленки можно учесть влияние относительной скорости движения частицы на кинетику химических реакций и массообмен. В случае отсутствия вынужденной и естественной конвекции (частица неподвижная относительно газа, $\text{Nu}_D = 2$) радиус приведенной пленки r_f равняется бесконечности. С ростом интенсивности вынужденной и естественной конвекции ($\text{Nu}_D \rightarrow \infty$) r_f уменьшается, приближаясь к радиусу частицы r_s .

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Определение концентраций газовых компонентов на поверхности углеродной частицы

Найдем концентрацию кислорода на поверхности частицы C_{O_2s} из равенства массового потока кислорода на поверхности частицы и массы кислорода, который реагирует на внешней поверхности частицы и на поверхности пор:

$$4\pi r_s^2 D_{O_2} \rho_{gs} \left. \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} \right|_s - 4\pi r_s^2 \rho_{gs} U_s C_{O_2s} = 4\pi r_s^2 (k_1 + k_2) \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) \rho_{gs} C_{O_2s} \quad (\text{П4.1})$$

Найдем производную концентрации кислорода по координате, используя уравнение (4.20):

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_s = \frac{\partial C_i}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial r} = (C_{i\infty} - C_{is}) \frac{\exp\left(-\frac{Nu}{2} \xi\right)}{\exp\left(-\frac{Nu}{2} \xi_f\right) + \exp\left(-\frac{Nu}{2} \xi_s\right)} \frac{Nu}{2} \xi \frac{r_s}{r^2} \Bigg|_s$$

Учтя, что $\frac{\exp\left(-\frac{Nu}{2} \xi\right)}{\exp\left(-\frac{Nu}{2} \xi_f\right) + \exp\left(-\frac{Nu}{2} \xi_s\right)} = \frac{1}{\exp \xi_s + 1}$, уравнение (П4.1) примет вид:

$$\frac{U_s}{\exp \xi_s - 1} (C_{O_2\infty} - C_{O_2s}) - C_{O_2s} U_s = (k_1 + k_2 + k_v) C_{O_2s}$$

Разделяя переменные, представим это уравнение в виде:

$$C_{O_2\infty} = \left[(k_1 + k_2 + k_v + U_s) \frac{\exp \xi_s - 1}{U_s} + 1 \right] C_{O_2s}$$

Учтя, что $Se_{s1} = \frac{k_1 \rho_{gs}}{\beta \rho_g}$, $Se_{s2} = \frac{k_2 \rho_{gs}}{\beta \rho_g}$, $Se_{sv} = \frac{k_v \rho_{gs}}{\beta \rho_g}$, $Se_{sf} = \frac{U_s \rho_{gs}}{\beta \rho_g}$, то для поверхностной концентрации кислорода имеем:

$$C_{O_2s} = \frac{1}{(Se_{s1} + Se_{s2} + Se_{sv} + Se_{sf})(\exp \xi_s - 1) \xi_s^{-1} + 1} C_{O_2\infty}$$

Поскольку $\xi_s \ll 1$, то экспоненту можно разложить в ряд Маклорена и ограничившись первым членом, получим $\exp \xi_s \cong 1 + \xi_s$. Тогда можно записать

$$(\exp \xi_s - 1) \xi_s^{-1} \approx 1.$$

В результате мы получили конечный вид для поверхностной концентрации кислорода:

$$C_{O_2s} = \frac{1}{1 + Se_{s1} + Se_{s2} + Se_{sv} + Se_{sf}} C_{O_2\infty}$$

Чтобы найти концентрацию углекислого газа на поверхности углеродной частицы, используем равенство массового потока углекислого газа на поверх-

ности и суммарной скорости внешнего и внутреннего реагирования для химической реакции (I):

$$-4\pi r_s^2 D_{CO_2} \rho_{gs} \left. \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial r} \right|_{r_s} + 4\pi r_s^2 \rho_{gs} U_s C_{CO_2s} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} 4\pi r_s^2 k_1 \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) \rho_{gs} C_{O_2s} .$$

Аналогичным образом находим производную концентрации углекислого газа от координаты, используя уравнение (4.20). После подстановки, получим:

$$-(C_{CO_2\infty} - C_{CO_2s}) \frac{\rho_{gs} U_s}{\exp \xi_s - 1} + \rho_{gs} U_s C_{CO_2s} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} k_1 \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} C_{O_2s}$$

Поскольку $C_{CO_2\infty} = 0$, то в конечном результате получим:

$$C_{CO_2s} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} \frac{k_1 \rho_{gs}}{U_s \rho_{gs}} \frac{1}{\frac{1}{\exp \xi_s - 1} + 1} \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) C_{O_2s} . \quad (П4.2)$$

Аналогично найдем концентрацию угарного газа на поверхности частицы:

$$C_{COs} = \frac{M_{CO}}{M_{O_2}} \frac{2k_2 \rho_{gs}}{U_s \rho_{gs}} \frac{1}{\frac{1}{\exp \xi_s - 1} + 1} \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) C_{O_2s} . \quad (П4.3)$$

Используя приближение $\xi_s \ll 1$ для выражений (П4.2) и (П4.3), получим:

$$C_{CO_2s} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} \frac{Se_{s1}}{1 + Se_{sf}} \left(1 + \frac{Se_{sv}}{Se_{s1} + Se_{s2}} \right) C_{O_2s} ,$$

$$C_{COs} = \frac{M_{CO}}{M_{O_2}} \frac{2Se_{s2}}{1 + Se_{sf}} \left(1 + \frac{Se_{sv}}{Se_{s1} + Se_{s2}} \right) C_{O_2s} .$$

**ПРИЛОЖЕНИЕ 5.
СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ**

**Таблица №1 Значения теплоты сгорания некоторых
горючих веществ при 298 К.**

№	Соединение	Химическая формула	$-\Delta H_c$, кДж/моль	$-\Delta H_c$, кДж/г	$-\Delta H_{c.air}$, кДж/г воздуха	$-\Delta H_{c.o_2}$, кДж/г O ₂
1	Оксид углерода	CO	283	10.10	4.10	17.69
2	Метан	CH ₄	800	50.00	2.91	12.54
3	Этан	C ₂ H ₆	1423	47.45	2.96	11.21
4	Этилен	C ₂ H ₄	1411	50.35	3.42	14.74
5	Ацетилен	C ₂ H ₂	1253	48.20	3.65	15.73
6	Пропан	C ₃ H ₈	2044	46.45	2.97	12.80
7	n-Бутан	n-C ₄ H ₁₀	2650	45.69	2.97	12.80
8	n-Пентан	n-C ₅ H ₁₂	3259	45.27	2.97	12.80
9	Пропилен	C ₃ H ₆	2058	-	-	-
10	c-Гексан	c-C ₆ H ₁₂	3680	43.81	2.97	12.80
11	Бензол	C ₆ H ₆	3120	40.00	3.03	13.06
12	Метанол	CH ₃ OH	635	19.83	3.07	13.22
13	Этанол	C ₂ H ₅ OH	1232	26.78	2.99	12.88
14	Ацетон	(CH ₃) ₂ CO	1786	30.79	3.25	14.00
15	Стеариновая кислота (свеча)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	11346	-	-	-
16	Гексаметиленetetрамин (уротропин)	(CH ₂) ₆ N ₄	4212(Q _v)	-	-	-
17	Диэтиловый эфир	(C ₂ H ₅) ₂ O	2726.7	-	-	-
18	Гексанол	C ₄ H ₁₄ O		-	-	-
19	Октан	C ₁₀ H ₂₂	5450.5	-	-	-

**Таблица № 2 Стандартные значения теплоты образования
некоторых распространенных газов**

№	Соединение	Химическая формула	ΔH_f . кДж/моль
1	Пары воды (г)	H ₂ O	-241.83
2	Вода (г)	H ₂ O	-285.84
3	Оксид углерода	CO	-110.52
4	Диоксид углерода	CO ₂	-393.51
5	Аммиак	NH ₃	-46.19
6	Окись азота	NO	90.37
7	Метан	CH ₄	-74.75
8	Пропан	C ₃ H ₈	-103.6
9	Этилен	C ₂ H ₄	+52.6
10	Пропилен	C ₃ H ₆	+20.7
11	Ацетилен	C ₂ H ₂	+226.9
12	Сероводород	H ₂ S	-20.15
13	Гексаметиленetetрамин (уротропин)	(CH ₂) ₆ N ₄	-99.2
14	Октан(г)	C ₁₀ H ₂₂	+208.45

**Таблица № 3 Средние теплоемкости веществ при постоянном давлении
в интервале температур 298К до Т**

Вещество	$\overline{C_p}$, Дж/моль К								
	500 К	600 К	700 К	800 К	900 К	1000 К	1200 К	1500 К	2000 К
H ₂ O(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 ₂ S	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 ₂ H ₆	65.79	71.78	77.36	82.57	87.46	92.00	100.0	110.2	-
C ₂ H ₄	53.85	58.36	62.48	66.28	69.77	72.98	78.63	85.54	-
C ₂ H ₂	49.29	51.42	53.30	54.98	56.44	57.82	60.12	63.10	-
C ₃ H ₈	94.04	103.0	111.2	118.8	125.8	132.2	143.6	157.2	-
n-C ₄ H ₁₀	124.6	136.0	146.3	155.9	164.7	172.8	187.0	204.2	-
n-C ₅ H ₁₂	154.4	168.2	180.9	192.6	203.2	213.0	230.2	251.1	-
C ₃ H ₆	79.86	86.92	93.41	99.41	104.9	110.0	119.0	130.0	-
c-C ₆ H ₁₂	149.9	169.1	186.7	202.9	217.5	230.6	-	-	-
C ₆ H ₆	110.7	122.7	133.5	143.2	151.8	159.2	172.5	187.8	-
CH ₃ OH	52.21	56.03	59.64	63.04	66.23	69.22	-	-	-
C ₂ H ₅ OH	87.76	94.06	99.88	105.2	110.1	114.6	122.6	132.5	-
(CH ₃) ₂ CO	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.

Таблица № 4 Температурная зависимость теплоемкости некоторых веществ.

Вещество	$C_p = a+b\cdot T+c'/T^2$, Дж/(моль·К)			Температурный интервал, К
	a	$b\cdot 10^3$	$c'\cdot 10^{-5}$	
H ₂ O(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 ₂ S (г)	29.37	15.40	–	298–1800

Вещество	$C_p = a+b\cdot T+c\cdot T^2$, Дж/(моль·К)			Температурный интервал, К
	a	$b\cdot 10^3$	$c\cdot 10^5$	
CH ₄ (г)	17.45	60.46	–1.117	298–1500
C ₂ H ₂ (г)	23.46	85.77	–58.34	298–1500
C ₂ H ₄ (г)	4.19	154.59	–81.09	298–1500
C ₂ H ₆ (г)	4.49	182.26	–74.86	298–1500
C ₃ H ₈ (г)	–4.80	307.3	–160.16	298–1500
C ₆ H ₆ (г)	–33.93	471.87	–298.34	298–1500
CH ₃ OH(г)	15.28	105.2	–31.04	298–1500
C ₂ H ₅ OH(г)	19.07	212.7	–108.7	298–1500
(CH ₃) ₂ CO(г)	22.47	201.8	–63.5	298–1500

Таблица 5. Теплоемкости и термодинамические величины при стандартных условиях

Вещество	$C_p = a + bT$, Дж/(моль·К)		$\Delta H_{утв,298}^0$, кДж/моль	ΔS_{298}^0 , 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 ₂ O (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 ₃ H ₆ (г)	3.30	235.86	20.40	226.9
C ₃ H ₈ (г)	–4.80	307.3	–103.9	269.9
CH ₃ OH (г)	15.28	105.2	–201.2	239.7

Таблица 6. Физические свойства магния и его оксида.

	Mg	MgO (жженая магнезия)
	серебристо-белый блестящий металл	Бесцветный
Критерий Р _б		0.81
М, 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]
ΔH _{плав} , кДж/моль	9.2 8.95	77.4
T _{кип} , К	1380 1393	3873
ΔH _{исп} , кДж/моль	131.8	
с, 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·10 ⁻³ ·T + c·10 ⁻⁵ ·T ² , Дж/(моль·К) (298÷1100)		a = 42.59 b = 7.28 c = - 6.19
ΔH _{обр} ⁰ , 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)

Таблица 7. Физические свойства железа и его оксидов.

	Fe	FeO (вюстит) черный нестабилен при T<843К	Fe ₃ O ₄ (магнетит) черный	Fe ₂ O ₃ (гематит) красно-коричневый
Критерий Р _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} , К	1812, 1808 1811	≈1633 1650	1813 разлаг 1730 разлаг	1838 разлаг 1864, 1873
ΔH _{плав} , кДж/моль	13.8			138
T _{фаз.перех.} , К, ΔH _{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} , К	3143			
ΔH _{исп} , 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
ΔH _{обор} , 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)			

Таблица 8. Физические свойства вольфрама и его оксидов.

	W	WO ₂ (диоксид вольфрама)	WO ₃ (триоксид вольфрама)
	светло-серый ме- талл	коричневый	желтый или оранжево- желтый
Критерий 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
ΔH _{плав} , кДж/моль	61.5 35.2		73.43 62.8
T _{фаз.перех} , К, ΔH _{фаз.перех} , кДж/моль			α→β: 291 β→γ: 603 γ→δ: 1013
T _{кип} , К	≈ 5953 5803	≈ 1973	1943 2073
ΔH _{исп} , 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·10 ⁻³ ·T + c·10 ⁵ /T ² , Дж/(моль·К) (298÷1000)			
ΔH _{обр} ⁰ , 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.)		

Литература

1. **Физическая химия:** Учебник для вузов – 4-е изд., пераб. и доп. - Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. М: Металлургия, 1987. 688с.
2. Исаев С.И. **Курс химической термодинамики:** Учеб. пособие для машиностроит. спец. вузов.-2-е изд., пераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1986.- 272с.
3. **Основы практической теории горения:** Учеб. пособие для вузов / В.В Померанцев, К.М. Арефьев, Д.Б. Ахмедов и др.; под ред. В.В. Померанцева.-2-е изд., пераб. и доп. – Энергоатомиздат. Ленингр. отд-ние, 1986.-312с.
4. Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В., **Сборник примеров и задач по физической химии.** Учеб. пособие для Химко-технологич. вузов. М., высшая школа, 1969.- 474 с.
5. Панченков Г.М., Лебедев В.П. **Химическая кинетика и катализ.** Учеб. пособие для университетов и химко-технологических вузов. М., Изд-во МГУ, 1961. – 552с.
6. Филиппов Ю.В., Попович М.П. **Физическая химия.** М., Изд-во МГУ, 1980. – 400с.
7. Калинин 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.
8. Калинин 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.
9. Калинин В.В., Черненко А.С. Высокотемпературный теплообмен и стефановское течение на поверхности предварительно нагретой металлической частицы в холодном воздухе // Теплофизика высоких температур. – 2009. – Т.47, № 3. – С. 1–10.
10. Калинин В.В., Черненко А.С., Зуй О.Н., Зуев А.А., Огороднюк В.А. Горение и самопроизвольное потухание пористых углеродных частиц в азотно-кислородных смесях при различных начальных температурах // Физика аэродисперсных систем. – 2009. – № 46. – С. 80-94.
11. Калинин В.В., Черненко А.С., Рачинский Б.Е. Особенности взаимовлияния высокотемпературных процессов окисления и испарения частиц летучих металлов // Физика аэродисперсных систем. – 2008. – № 45. – С. 10-19.
12. Калинин В.В., Черненко А.С. Влияние образования двух оксидов на характеристики высокотемпературного теплообмена металлической частицы с учетом стефановского течения. // Современные проблемы химической и радиационной физики. – Москва, Черноголовка: ОИХФ РАН. – 2009. – С. 225-228.

