



СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY

Л. А. Иртюго, А. А. Шубин

КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

**ИНСТИТУТ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ
И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Сибирский федеральный университет

Л. А. Иртюго, А. А. Шубин

КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Учебное пособие

Красноярск
СФУ
2021

УДК 541(07)
ББК 24.6я73
И846

Рецензенты:

Л. В. Долгушина, кандидат химических наук, заведующий кафедрой судебной экспертизы ФГБОУ ВО «Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России»;

С. А. Новикова, кандидат химических наук, научный сотрудник ИХХТ СО РАН

Иртюго, Л. А.
И846 Кинетика гетерогенных процессов : учеб. пособие / Л. А. Ир-
тюго, А. А. Шубин. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2021. –
132 с.
ISBN 978-5-7638-4282-1

Включает теоретические сведения, примеры решения задач, задачи для самостоятельного решения, а также контрольные вопросы и задания.

Предназначено для студентов старших курсов и магистрантов укрупненной группы 04.00.00 «Химия».

УДК 541(07)
ББК 24.6я73

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	6
1.1. Скорость химических реакций	6
1.2. Температурная зависимость скорости химической реакции.....	13
2. ОСНОВЫ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ.....	20
2.1. Процессы перевода и переноса реагирующих веществ: адсорбция	21
2.2. Процессы перевода и переноса реагирующих веществ: диффузия	38
2.3. Теория подобия диффузии и теплопередачи.....	50
3. МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА ЗАРОДЫШЕЙ.....	58
3.1. Зародышеобразование в жидкой фазе.....	59
3.2. Зародышеобразование в твердой фазе	64
3.3. Обобщенное рассмотрение кинетики зародышеобразования	69
4. АНАЛИЗ КИНЕТИКИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ	76
4.1. Особенности кинетики гетерогенных процессов на движущихся границах раздела. Растворение твердых тел. Испарение.....	77
4.2. Кинетика твердофазных реакций	88
4.3. Кинетика гетерогенных реакций взаимодействия с кислородом. Окисление. Горение	99
Задачи для самостоятельного решения	106
Ответы к задачам	121
Заключение.....	125
Библиографический список.....	127

Введение

Гетерогенные процессы лежат в основе значительного числа технологий добычи, обогащения, производства веществ и материалов. Понимание особенностей реализации гетерогенных процессов в существенной мере определяет, насколько успешным и экономически выгодным будет производство. Поэтому формирование теоретических и практических знаний о данном направлении химической кинетики для современного специалиста является исключительно важным. На сегодняшний день теоретические представления о гетерогенных процессах продолжают развиваться, соответственно обучающиеся должны иметь представление о современных тенденциях этого направления науки.

К сожалению, необходимо отметить ограниченность числа учебных пособий по кинетике гетерогенных процессов, а имеющиеся страдают определенной специализацией и узостью рассматриваемых тем. Изучение в них теоретических вопросов, как правило, не сопровождается разбором решений практических заданий. Поэтому издание учебного пособия по курсу «Кинетика гетерогенных процессов» для слушателей, в том числе СФУ, является актуальным.

Данное пособие написано на основе лекций и практических занятий, которые проводятся для специалистов и магистрантов на кафедре физической и неорганической химии, обучающихся по направлениям и специальностям укрупненной группы 04.00.00 «Химия» ИЦМиМ СФУ.

Пособие предназначено для студентов старших курсов и магистрантов, специализирующихся в области химической кинетики. Предполагается, что учащиеся знакомы с основными понятиями формальной кинетики, теориями химической кинетики, химической термодинамики. Целью учебного пособия является ознакомление с основными положениями теории курса кинетики гетерогенных процессов, методами решения задач, применения теоретических знаний при их решении. Пособие

позволит учащимся более глубоко разобраться в практическом применении теоретического материала при самостоятельном рассмотрении тем в области кинетики гетерогенных процессов.

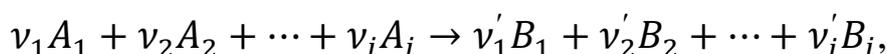
Учебное пособие состоит из четырех глав, в каждой из которых приведены необходимые теоретические сведения, рассмотрены примеры решения задач и даны задачи для самостоятельного решения, а также контрольные вопросы и задания.

1. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

1.1. Скорость химических реакций

Химическая кинетика рассматривает скорости химических реакций и параметры, от которых эти скорости зависят. Наиболее важными параметрами являются концентрация, температура и давление. Одной из целей химической кинетики является установление таких зависимостей методом изучения кинетических кривых прямым или косвенным путем. **Кинетической кривой** называют графическую зависимость концентрации вещества от времени хода реакции.

Для реакций, описываемых стехиометрическим уравнением



истинная скорость реакции v выражается соотношением (1.1):

$$\begin{aligned} v &= -\nu_1^{-1} \frac{dc_{A_1}}{dt} = -\nu_2^{-1} \frac{dc_{A_2}}{dt} = \dots = \\ &= \nu_1'^{-1} \frac{dc_{B_1}}{dt} = \nu_2'^{-1} \frac{dc_{B_2}}{dt} = \nu_i'^{-1} \frac{dc_{B_i}}{dt}, \end{aligned} \quad (1.1)$$

где ν_i , ν_i' – стехиометрические коэффициенты, A – исходные вещества, B – продукты реакции, t – время.

Зависимость скорости реакции от концентрации исходных веществ выражается **законом действующих масс**:

$$v = k c_{A_1}^{n_1} c_{A_2}^{n_2}, \quad (1.2)$$

где k – константа скорости реакции, которая не зависит от концентраций реагирующих веществ и времени, а только от температуры и природы веществ; n_1 , n_2 – числа, указывающие частный порядок реакции

по компоненту A_1 , A_2 соответственно. Полный **порядок реакции n** равен

$$n = n_1 + n_2 . \quad (1.3)$$

В случае простой реакции порядок реакции n совпадает с молекулярностью и может принимать только целые положительные значения, равные 1, 2, 3, которые определяются суммой стехиометрических коэффициентов исходных веществ реакции. Также выделяют реакции, условно называемые реакциями нулевого порядка, что относится к случаям, когда концентрация исходного вещества постоянна во времени, т. е. во время химической реакции осуществляется постоянный подвод реагента в таком количестве, чтобы его концентрация не изменялась. В сложных реакциях порядок и молекулярность обычно не совпадают и n может принимать любое значение, которое устанавливается экспериментально.

Для реакций различного порядка закон действующих масс будет выражаться не одинаково. Выражение, связывающее истинную скорость реакции с законом действующих масс, носит название кинетического уравнения. В табл. 1.1 приведены дифференциальные и интегральные формы кинетических уравнений для реакций различного порядка.

Таблица 1.1

Кинетические уравнения для реакций различного порядка

Порядок реакции n	Дифференциальная форма	Интегральная форма
$n = 0$ $C_A = \text{const}$	$-\frac{dC_A}{dt} = k$	$kt = (C_{A_0} - C_A)$
$n = 1$ $A \rightarrow B_1 + B_2$	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$	$kt = \ln \frac{C_{A_0}}{C_A}$
$n = 2$ $A_1 + A_2 \rightarrow B_1 + B_2$ ($C_{A_1} = C_{A_2}$)	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$	$kt = \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} \right)$
$n = 3$ $A_1 + A_2 + A_3 \rightarrow B_1 + B_2$ ($C_{A_1} = C_{A_2} = C_{A_3}$)	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^3$	$kt = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A_0}^2} \right)$

Существует несколько методов установления порядка реакции на основе экспериментальных данных, к ним относятся метод подбо-

ра кинетического уравнения, интегральный метод (метод Оствальда–Нойеса) и дифференциальный метод (метод Вант-Гоффа).

Метод подбора заключается в апробации интегральных форм кинетических уравнений соответствующих порядков. Если значения константы скорости k , рассчитанные по кинетическому уравнению, в течение реакции (при разных t) не изменяются, кинетическое уравнение, следовательно и порядок реакции, выбраны верно.

Определение порядка реакции методом Оствальда–Нойеса проводится по формуле (1.4):

$$n = 1 + \frac{\ln(t_{1/2}^1 / t_{1/2}^2)}{\ln(c_{A_0}^2 / c_{A_0}^1)}, \quad (1.4)$$

где $t_{1/2}^1$ – период полураспада, соответствующий начальной концентрации $c_{A_0}^1$; $t_{1/2}^2$ – период полураспада, соответствующий начальной концентрации $c_{A_0}^2$. При расчетах вместо времени полураспада можно брать любое время, за которое превращается одинаковая часть реагента при разных начальных концентрациях, например 1/3, 1/4 часть и т. д.

Дифференциальный метод основан на линейном виде кинетического уравнения, в котором порядок реакции рассчитывается по уравнению Вант-Гоффа (1.5):

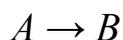
$$n = \frac{\ln(v^1 / v^2)}{\ln(c_{A^1} / c_{A^2})}, \quad (1.5)$$

где v^i – истинные скорости реакции, соответствующие концентрациям c_{A^i} , в которых эти скорости были рассчитаны. Такими концентрациями могут быть различные начальные концентрации реагента, а также концентрации на одной кинетической кривой.

Примеры решения задач

Пример 1.1.1

Для химической реакции



константа скорости $k = 0,75 \cdot 10^{-2}$ усл. ед. Определите концентрацию реагента при $t = 30$ мин, если реакция протекает: а) по первому порядку; б) по второму порядку; в) по третьему порядку.

Решение

Примем начальную концентрацию реагента $C_{A_0} = 1$. Кинетические уравнения целого порядка в интегральной форме приведены в табл. 1.1:

а) для первого порядка:

$$kt = \ln \frac{C_{A_0}}{C_A} \Rightarrow 0,75 \times 10^{-2} \cdot 30 = \ln \frac{1}{C_A} \Rightarrow C_A = 0,799;$$

б) для второго порядка:

$$kt = \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} \right) \Rightarrow 0,75 \cdot 10^{-2} \cdot 30 = \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{1} \right) \Rightarrow C_A = 0,816;$$

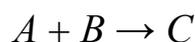
в) для третьего порядка:

$$kt = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A_0}^2} \right) \Rightarrow 0,75 \cdot 10^{-2} \cdot 30 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{1^2} \right) \Rightarrow C_A = 0,830.$$

Ответ: а) $C_A = 0,799$; б) $C_A = 0,816$; в) $C_A = 0,830$.

Пример 1.1.2

В реакции



через 1 ч прореагировало 60 % вещества A . Сколько вещества A останется через 1,5 ч, если реакция протекает: а) по нулевому порядку вещества A и нулевому порядку вещества B ; б) по второму порядку вещества A и нулевому порядку вещества B ?

Решение

а) Найдем k в случае суммарного порядка реакции, равном 0, интегральную форму кинетического уравнения возьмем из табл. 1.1. Если 60 % вещества A прореагировало, то текущая концентрация составляет $C_A = 40$ %.

$$kt = (C_{A_0} - C_A) \implies k = \frac{1}{1}(100 - 40) \implies k = 60 \text{ ч}^{-1}.$$

Зная значение k , можно рассчитать текущую концентрацию веществ в любой момент времени реакции:

$$kt = (C_{A_0} - C_A) \implies C_A = C_{A_0} - kt \implies C_A = 100 - 60 \cdot 1,5 \implies C_A = 10 \text{ \%}.$$

б) Найдем k в случае суммарного порядка реакции, равном 2:

$$kt = \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} \right) \implies k = \frac{1}{1} \left(\frac{1}{40} - \frac{1}{100} \right) \implies k = 0,015 \text{ ч}^{-1}.$$

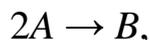
Рассчитаем значение C_A для реакции второго порядка:

$$kt = \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} \right) \implies 0,015 \cdot 1,5 = \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{100} \right) \implies C_A = 30,8 \text{ \%}.$$

Ответ: а) $C_A = 10 \text{ \%}$; б) $C_A = 30,8 \text{ \%}$.

Пример 1.1.3

Кинетику реакции



протекающей в жидкой фазе, изучали спектрофотометрически и получили следующие данные:

t, мин	0	10	20	30	40	∞
C_A , моль/л	1	0,911	0,847	0,800	0,745	0,688

Определите порядок реакции, рассчитайте значение константы скорости реакции.

Решение

Для определения порядка реакции воспользуемся методом подбора кинетического уравнения. Рассчитаем значение k по уравнению первого порядка для $t = 10, 20, 40$ мин.

$$(t = 10 \text{ мин}) \quad kt = \ln \frac{C_{A_0}}{C_A} \quad k = \frac{1}{10} \ln \frac{1}{0,911} = 9,32 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$$

$$(t = 20 \text{ мин}) \quad kt = \ln \frac{C_{A_0}}{C_A} \quad k = \frac{1}{20} \ln \frac{1}{0,847} = 8,30 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$$

$$(t = 40 \text{ мин}) \quad kt = \ln \frac{C_{A_0}}{C_A} \quad k = \frac{1}{40} \ln \frac{1}{0,745} = 7,35 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$$

Значения k меняются во времени, следовательно, данная реакция не протекает по первому порядку. Проведем аналогичные вычисления для второго порядка:

$$(t = 10 \text{ мин}) \quad k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} \right) \quad k = \frac{1}{10} \left(\frac{1}{0,911} - \frac{1}{1} \right) = 9,76 \cdot 10^{-3} \text{ мин} \cdot \text{моль/л}$$

$$(t = 20 \text{ мин}) \quad k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} \right) \quad k = \frac{1}{20} \left(\frac{1}{0,847} - \frac{1}{1} \right) = 9,03 \cdot 10^{-3} \text{ мин} \cdot \text{моль/л}$$

$$(t = 40 \text{ мин}) \quad k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} \right) \quad k = \frac{1}{40} \left(\frac{1}{0,745} - \frac{1}{1} \right) = 8,56 \cdot 10^{-3} \text{ мин} \cdot \text{моль/л}$$

Для третьего порядка:

$$(t = 10 \text{ мин}) \quad k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A_0}^2} \right) \quad k = \frac{1}{10} \left(\frac{1}{0,911^2} - \frac{1}{1^2} \right) = 0,02 \text{ мин} \cdot \text{моль}^2/\text{л}^2$$

$$(t = 20 \text{ мин}) \quad k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A_0}^2} \right) \quad k = \frac{1}{20} \left(\frac{1}{0,847^2} - \frac{1}{1^2} \right) = 0,02 \text{ мин} \cdot \text{моль}^2/\text{л}^2$$

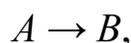
$$(t = 40 \text{ мин}) \quad k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A_0}^2} \right) \quad k = \frac{1}{40} \left(\frac{1}{0,745^2} - \frac{1}{1^2} \right) = 0,02 \text{ мин} \cdot \text{моль}^2/\text{л}^2$$

В случае кинетического уравнения третьего порядка значения константы скорости остаются близкими в ходе реакции, следовательно, она протекает по третьему порядку. Значение k рассчитывается как среднее значение из вычисленных величин.

Ответ: $n = 3$, $k = 0,02 \text{ мин} \cdot \text{моль}^2/\text{л}^2$.

Пример 1.1.4

Определите порядок реакции



если известно, что при изменении начальной концентрации A от 0,021 моль/л до 0,004 моль/л скорость реакции уменьшилась от $7,5 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·ч) до $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·ч).

Решение

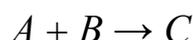
Воспользуемся дифференциальным методом Вант-Гоффа:

$$n = \frac{\ln(v^1 / v^2)}{\ln(c_{A^1} / c_{A^2})} \implies n = \frac{\ln(7,5 \cdot 10^{-3} / 1,3 \cdot 10^{-3})}{\ln(0,021 / 0,004)} = 1,057 \approx 1.$$

Ответ: $n = 1$.

Пример 1.1.5

Для реакции



проведены два опыта, в которых начальные концентрации веществ A и B равны 24,96 моль/л и 21,00 моль/л соответственно. Установлено, что в первом случае через 29 мин концентрация исходных веществ уменьшилась до 8,33 моль/л, а во втором опыте через 35 мин уменьшилась до 7,00 моль/л. Определите порядок реакции.

Решение

Так как реакция протекала при одинаковых начальных концентрациях реагентов и к концу обоих опытов уменьшилась в 3 раза ($24,96/8,33 = 3$; $21,00/7,00 = 3$), порядок этой реакции можно определить методом Оствальда–Нойеса, взяв за характеристическое время время превращения на $2/3$:

$$n = 1 + \frac{\ln(t_{2/3}^1 / t_{2/3}^2)}{\ln(c_{A_0^2} / c_{A_0^1})}; n = 1 + \frac{\ln(29 / 35)}{\ln(21,00 / 24,96)} = 2,08 \approx 2.$$

Ответ: $n = 2$.

Контрольные вопросы и задания

1. Сформулируйте цели химической кинетики.
2. Что называется кинетической кривой?
3. Как определить скорость химической реакции?
4. Объясните различия между истинной и средней скоростью химической реакции.

5. Запишите выражения для закона действующих масс.
6. Что такое константа скорости реакции, от каких параметров она зависит?
7. Какова размерность константы скорости реакции?
8. Что такое порядок реакции? Полный порядок реакции?
9. Какие численные значения может принимать порядок реакции?
10. Что описывает кинетическое уравнение?
11. Приведите интегральные формы кинетических уравнений разного порядка.
12. Используя интегральные формы кинетических уравнений, выведите уравнения периода полураспада для реакций первого, второго и третьего порядков.
13. Перечислите методы установления порядка реакции.
14. Объясните графический способ определения порядка реакции методом подбора.
15. Сформулируйте уравнение Оствальда–Нойеса.
16. Выведите уравнение Вант-Гоффа для определения порядка реакции.

1.2. Температурная зависимость скорости химической реакции

Экспериментально установлено, что с повышением температуры скорость большинства реакций увеличивается. Однако в связи с тем, что концентрации компонентов, участвующих в реакции, при повышении температуры не изменяются, изменение скорости реакции согласно (1.2) может быть обусловлено лишь изменением значения константы скорости реакции.

Зависимость константы скорости от температуры в химической кинетике описывается **уравнением Аррениуса**:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (1.6)$$

где E_a – энергия активации, а A – предэкспоненциальный множитель. Термодинамическое обоснование экспериментально полученного уравнения Аррениуса вытекает из изобары или изохоры Вант-Гоффа. Без индексов, характеризующих условия протекания процесса, уравнения изохоры и изобары запишутся одинаково:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta Q}{RT^2}, \quad (1.7)$$

где K – константа химического равновесия; Q – теплота химической реакции.

Если кинетическое уравнение для реакции идеальных газов записать через концентрации, то константы скорости для прямой (k_1) и обратной (k_{-1}) реакций связаны с константой равновесия соотношением:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}},$$

подставив которое в (1.7) и записав теплоту реакции как разность двух величин

$$\Delta Q = E_1 - E_2,$$

получим:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{Q_1}{RT^2} - \frac{Q_2}{RT^2}.$$

Можно считать, что слагаемые правой и левой части этого уравнения равны попарно и, следовательно:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}. \quad (1.8)$$

Уравнение (1.8) является **дифференциальным видом уравнения Аррениуса**, где E по размерности должна быть энергией, которая называется энергией активации (E_a). Ее можно определить как избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, которым должны обладать молекулы, чтобы вступить в химическую реакцию.

Разделив переменные k и T в (1.8) и считая E_a постоянной величиной, после интегрирования получим **уравнение Аррениуса в линейном виде**:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}. \quad (1.9)$$

Предэкспоненциальный множитель является постоянной интегрирования данного уравнения, однако эта величина имеет определен-

ный физический смысл. С точки зрения теории активных соударений A является числом столкновений в единицу времени в единице объема молекул одного вида с молекулами другого вида при их единичной концентрации.

Согласно (1.9) в координатах $\ln k - f(1/T)$ экспериментальные значения константы скорости реакции, определенной при разных температурах, должны располагаться на прямой с угловым коэффициентом $-E_a/R$ и свободным членом, равным $\ln A$, что позволяет рассчитать энергетические параметры химической реакции.

В отсутствие достаточного количества экспериментальных данных энергию активации химической реакции можно вычислить по значениям констант скоростей, измеренных при двух разных температурах. Если в уравнении (1.9) принять, что A не зависит от температуры и, записав его для T_1 и T_2 , вычесть одно из другого, получится:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (1.10)$$

Откуда формула для расчета энергии активации примет следующий вид:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (1.11)$$

Если данные о величине константы скорости не известны, то вместо этого параметра в уравнении Аррениуса можно подставить другие связанные с ней величины. В качестве таких величин могут выступать значения начальных скоростей реакции или время, за которое степень превращения реагента составит определенное значение при разных температурах. Например, можно использовать время полупревращения.

Уравнение Аррениуса содержит всего два параметра, которые считаются независимыми от температуры в небольшом диапазоне температур. Однако большое количество экспериментальных данных опровергает данное утверждение. Для более точного описания экспериментальных данных используется уравнение

$$k = AT^m e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (1.12)$$

в котором учитывается зависимость предэкспоненциального множителя от температуры. В данном случае по уравнению (1.8) определяют

эффективную или экспериментальную энергию активации ($E_a^{\text{эксп}}$). Подставив в (1.8) уравнение (1.12) и проинтегрировав, получим:

$$E_a^{\text{эксп}} = E_a + mRT. \quad (1.13)$$

Данное уравнение показывает связь между значениями истинной энергии активации и экспериментальной энергией активации.

Примеры решения задач

Пример 1.2.1

Для некоторой реакции значения константы скорости с увеличением температуры изменялись следующим образом: $T_1 = 298 \text{ К}$; $k_1 = 2,76 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$; $T_2 = 323 \text{ К}$; $k_2 = 137,4 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. Определите значение энергии активации данной реакции.

Решение

Для расчета значения энергии активации воспользуемся уравнением (1.11):

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \implies E_a = \frac{8,31 \cdot 298 \cdot 323}{323 - 298} \ln \frac{137,4 \cdot 10^{-4}}{2,76 \cdot 10^{-4}} = 125 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$$

Ответ: $E_a = 125 \text{ кДж/моль}$.

Пример 1.2.2

Реакция первого порядка протекает на 40 % при температуре 293 К за 35 мин, при 323 К – за 10 мин. Рассчитайте значение энергии активации реакции.

Решение

Константу скорости реакции первого порядка можно рассчитать, согласно табл. 1.1, по следующему уравнению: $kt = \ln \frac{C_{A_0}}{C_A}$. Записав это

уравнение для каждой температуры и поделив одно на другое, полу-

чим: $\frac{k_2}{k_1} = \frac{t_1}{t_2}$.

После соответствующей замены в уравнении (1.11) значение энергии можно рассчитать как:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{t_1}{t_2} \implies E_a = \frac{8,31 \cdot 293 \cdot 323}{323 - 293} \ln \frac{35}{10} = 32,8 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$$

Ответ: $E_a = 32,8$ кДж/моль.

Пример 1.2.3

Константы скорости реакции окисления марганца при различных температурах имеют следующие значения:

T, K	1543	1623	1713	1793	1813
$k \cdot 10^8, \text{г}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с})$	1,9	7,0	33	100	160

Определите энергию активации этого процесса и значение предэкспоненциального множителя.

Решение

Располагая достаточным количеством экспериментальных данных по уравнению (1.9), можно определить энергетические параметры данного процесса графическим методом. Для этого строим зависимость в координатах $\ln k - f(1/T)$. Преобразуем исходные данные в соответствующий вид и строим график.

$1/T \cdot 10^4, 1/\text{K}$	6,48	6,16	5,84	5,58	5,52
$\ln k$	-17,78	-16,47	-14,92	-13,82	-13,35

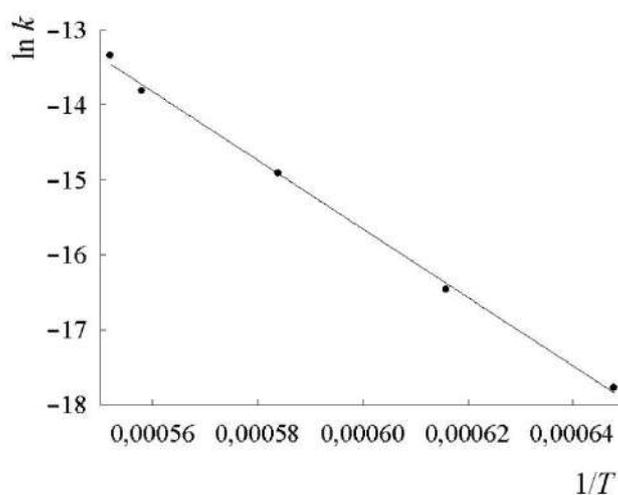


Рис. 1.1. График $\ln k - 1/T$ для определения энергии активации и предэкспоненциального множителя

Экспериментальные данные аппроксимируются линейной зависимостью, что свидетельствует о выполнении закона Аррениуса. Полученная зависимость описывается уравнением $\ln k = 11,75 + 45,7 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T}$, откуда вычисляем значения A и E_a по соотношению (1.9).

$$\ln A = 11,75 \Rightarrow A = 1,27 \cdot 10^5 \text{ г}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с}),$$

$$-\frac{E_a}{R} = -45,7 \cdot 10^3 \Rightarrow E_a = 379,8 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Ответ: $E_a = 379,8 \text{ кДж/моль}$, $A = 1,27 \cdot 10^5 \text{ г}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с})$.

Пример 1.2.4

Зависимость константы скорости (с^{-1}) разложения фосфина от температуры выражается уравнением:

$$\ln k = -\frac{1896}{T} + 2 \ln T + 12,13.$$

Рассчитайте энергию активации и предэкспоненциальный множитель для этой реакции.

Решение

Очевидно, что данное уравнение отличается от классического вида уравнения Аррениуса, и температурная зависимость скорости данной реакции описывается уравнением (1.12), которое в логарифмическом виде запишется как:

$$\ln k = \ln A + m \ln T - \frac{E^{\text{эксп}}}{RT}.$$

Отсюда

$$\ln A = 12,3 \Rightarrow A = 2,2 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1};$$

$$-\frac{E^{\text{эксп}}}{R} = -1896 \Rightarrow E_a^{\text{эксп}} = 15,8 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Ответ: $E_a^{\text{эксп}} = 15,8 \text{ кДж/моль}$, $A = 2,2 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$.

Пример 1.2.5

При протекании двух реакций ($T = 298 \text{ К}$) одинакового порядка определена разница энергий активации, которая составила $\Delta E_a = 30 \text{ кДж/моль}$; также установлено, что скорость одной реакции в два раза больше скорости другой. Определите температуру, при которой скорости реакции сравниваются.

Решение

Согласно (1.2), в реакциях одинакового порядка отношение скоростей равно отношению констант скорости таких реакций. Для каждой из реакций запишем уравнение Аррениуса и поделим их друг на друга:

$$\frac{k_1 = A_1 e^{\frac{-E_{1a}}{RT}}}{k_2 = A_2 e^{\frac{-E_{2a}}{RT}}} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1}{A_2} \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{RT}\right).$$

Из данного соотношения вычислим отношение предэкспоненциальных множителей данных реакций:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{k_1}{k_2} \left(\exp\left(\frac{E_2 - E_1}{RT}\right) \right)^{-1} \Rightarrow \frac{A_1}{A_2} = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{30\,000}{8,31 \cdot 298}\right) = 91,2 \cdot 10^3.$$

В предположении, что A не зависит от температуры, найдем T , при котором $k_1 = k_2$.

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1}{A_2} \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{RT}\right) \Rightarrow T = \frac{E_2 - E_1}{R \ln\left(\frac{k_1 \cdot A_2}{k_2 \cdot A_1}\right)} = \frac{30\,000}{8,31 \ln(1 \cdot 91,2 \cdot 10^3)} = 316 \text{ К.}$$

Ответ: $T = 316 \text{ К.}$

Контрольные вопросы и задания

1. Приведите уравнение Аррениуса в дифференциальном и интегральном видах.
2. Объясните физический смысл энергетических параметров химической реакции.
3. Какова размерность предэкспоненциального множителя?
4. Выведите термодинамическое обоснование уравнения Аррениуса.
5. Объясните, каким образом можно вычислить значения энергии активации и предэкспоненциального множителя графическим способом.
6. Выведите формулу для расчета значения энергии активации.
7. Покажите связь экспериментальной энергии активации с истинной энергией активации.

2. ОСНОВЫ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Гетерогенные реакции являются сложными процессами, состоящими из нескольких стадий. Чаще всего выделяют пять основных стадий:

- 1) диффузия вещества к реакционной поверхности;
- 2) адсорбция вещества;
- 3) химическая реакция на поверхности, в адсорбционном слое;
- 4) десорбция продуктов с поверхности;
- 5) диффузия продуктов от поверхности реакции в объем.

Общая скорость сложных химических реакций определяется скоростью **лимитирующей**, т. е. самой медленной стадии. Лимитирующей, в зависимости от условий протекания гетерогенного процесса, может быть любая стадия из вышеперечисленных. В связи с этим описание кинетики различных гетерогенных процессов может существенно отличаться. Если самая медленная стадия – непосредственно сама химическая реакция, то общая скорость гетерогенной реакции будет описываться кинетическим уравнением химического превращения и такая реакция может протекать по любому порядку, соответствующему данному кинетическому уравнению. Принято считать, что такая реакция протекает в **кинетическом режиме**.

В другом случае, когда лимитирующей стадией являются диффузионные процессы, суммарная скорость реакции описывается законами диффузии. Считается, что такая реакция протекает в **диффузионном режиме**. В случае, когда скорости химической реакции и диффузии сопоставимы между собой, гетерогенная реакция протекает в **смешанном режиме**, и в суммарное кинетическое уравнение входит комбинация констант скоростей диффузионного и кинетического процессов.

В связи с тем, что в гетерогенных реакциях роль промежуточных продуктов обычно играют молекулы, связанные с поверхностью

химическими силами, в химическом механизме гетерогенной реакции существенную роль играют и адсорбционные стадии.

Адсорбция является функцией свойств поверхности раздела фаз. Так как реальная поверхность тел неоднородна в энергетическом и кинетическом отношении, это значительно усложняет скорость гетерогенных реакций. Различные участки поверхности характеризуются неодинаковыми значениями теплоты адсорбции и энергии активации, вследствие чего существует ряд способов описания адсорбционных процессов. Следовательно, и кинетическое описание гетерогенных процессов разнится значительно. В данной главе будет рассмотрено влияние адсорбционных и диффузионных процессов на скорость гетерогенных реакций.

2.1. Процессы перевода и переноса реагирующих веществ: адсорбция

Адсорбцией называют процесс самопроизвольного изменения концентрации вещества на границе раздела фаз, сопровождающийся уменьшением энергии Гиббса. Процесс, обратный адсорбции, носит название **десорбции**. Тело, на поверхности которого происходит адсорбция, называется **адсорбентом**, а адсорбирующееся вещество – **адсорбатом**.

Выделяют два вида адсорбции: физическую и химическую. В физической адсорбции действуют межмолекулярные силы вандерваальсовского или дипольного взаимодействия. Сила данного взаимодействия зависит от расстояния от поверхности раздела фаз и убывает при удалении от поверхности. Физическая адсорбция характеризуется малыми значениями энергии активации, в связи с чем протекает очень быстро. Количество адсорбированного вещества на поверхности определяется адсорбционным равновесием и практически не зависит от скорости адсорбции. Энтальпия физической адсорбции всегда отрицательна, и с ростом температуры количество адсорбированного вещества уменьшается. Физическая адсорбция не может привести к химическому взаимодействию адсорбата и адсорбента, поскольку при этом не происходит обмена электронами, и реакционная способность адсорбированных молекул существенно не изменяется. Тем не менее физическая адсорбция может предшествовать химической адсорбции и являться одной из стадий гетерогенного процесса.

Иначе обстоит дело при химической адсорбции. Здесь адсорбированные молекулы связываются с поверхностью химическими силами того же типа, что и силы, осуществляющие валентную связь. Для того чтобы эти силы действовали, молекула должна перейти в деформированное состояние и преодолеть соответствующий активационный барьер. Следовательно, химическая адсорбция требует энергии активации, почему она и называется активированной адсорбцией. Процессы активированной адсорбции протекают медленно; скорость их тем меньше, чем сильнее деформируется молекула, т. е. чем выше энергия активации. Адсорбционное равновесие устанавливается здесь медленно и в реальных условиях может практически не достигаться. Деформированная при активированной адсорбции молекула легко вступает в дальнейшем в химические реакции на поверхности. Поэтому активированная адсорбция тесно связана с гетерогенными процессами.

Равновесие при хемосорбции устанавливается при равенстве скоростей адсорбции (v_a) и десорбции (v_d):

$$v_a = v_d. \quad (2.1)$$

В этом случае количество адсорбированного вещества зависит от парциального давления в газовой или концентрации в жидкой фазе.

Функциональная зависимость $A = f(p)$; $A = f(C)$ носит название **изотермы адсорбции**, где A – адсорбция (моль/м²), p – относительное давление адсорбата, C – концентрация адсорбата. При исследовании кинетики гетерогенных процессов важно установить вид этой зависимости. Многообразие изотерм адсорбции обусловлено различными моделями адсорбционного слоя. Самой простой из них является **теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра**. В ее основе лежат следующие допущения:

1) поверхность адсорбента однородна, т. е. теплота адсорбции на разных участках поверхности одинакова;

2) теплота адсорбции не зависит от присутствия других адсорбированных молекул, следовательно, можно пренебречь взаимодействием адсорбированных молекул между собой;

3) молекулы не могут адсорбироваться на молекулах первого слоя, и максимальная адсорбция (A_∞) наблюдается при плотной упаковке адсорбированных молекул на поверхности в слое толщиной в одну молекулу.

Следствием данных допущений является выполнение кинетического закона действующих поверхностей, согласно которому:

1) скорость адсорбции пропорциональна числу столкновений молекул адсорбата со свободными адсорбционными центрами на поверхности адсорбента;

2) скорость десорбции пропорциональна числу занятых мест на поверхности;

3) скорость реакции между адсорбированными молекулами пропорциональна произведению величин адсорбции каждого из веществ.

Из вышесказанного можно записать реакцию адсорбции как:



где $A_{(C)}$ – адсорбат, s – свободный адсорбционный центр поверхности адсорбента, $(A...s)$ – адсорбированная частица A , или «заполненный» центр адсорбции, k_a – константа скорости адсорбции частицы A , k_d – константа скорости десорбции.

Степень заполнения поверхности (Θ – доля занятых адсорбционных центров) показывает отношение количества адсорбированных частиц к общему числу адсорбционных центров на поверхности адсорбента. Например, для газовой фазы:

$$\Theta = \frac{A}{A_{\infty}}, \quad (2.3)$$

где A – величина адсорбции при заданном давлении, A_{∞} – предельная величина адсорбции, равная емкости монослоя.

Доля свободной поверхности будет определяться как $(1 - \Theta)$. Так как число ударов молекул адсорбата пропорционально его давлению, то скорость адсорбции можно записать как

$$v_a = k_a p(1 - \Theta),$$

а скорость десорбции

$$v_d = k_d \Theta.$$

В состоянии равновесия ($v_a = v_d$):

$$k_a p(1 - \Theta) = k_d \Theta. \quad (2.4)$$

Введем константу адсорбционного равновесия

$$K = \frac{k_a}{k_d}$$

и, с ее учетом, выведем степень заполнения поверхности из (2.4):

$$\Theta = \frac{A}{A_\infty} = \frac{Kp}{1 + Kp}. \quad (2.5)$$

Уравнение (2.5) является математическим выражением **изотермы Ленгмюра**.

Чем больше значение константы адсорбционного равновесия, тем большая доля поверхности занята адсорбированными молекулами. При низких давлениях ($Kp \ll 1$) доля занятых адсорбционных центров растет пропорционально давлению $\Theta \approx Kp$, а при высоких давлениях ($Kp \gg 1$) асимптотически приближается к единице и перестает зависеть от давления $\Theta = 1$ (рис. 2.1).

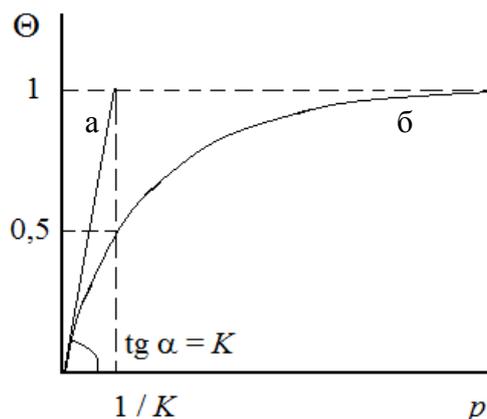


Рис. 2.1. Изотерма Ленгмюра:
а — $Kp \ll 1$; б — $Kp \gg 1$

Изотерма Ленгмюра при низких давлениях соответствует экспериментально установленному ранее **закону Генри** (2.6): величина адсорбции линейно растет с увеличением концентрации.

$$\Theta = K_\Gamma p, \quad (2.6)$$

где K_Γ — константа Генри; таким образом, уравнение Ленгмюра является более общим соотношением, включающим и уравнение Генри.

Для определения постоянных в изотерме Ленгмюра необходимо представить уравнение (2.5) в линейном виде:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} K p}, \quad (2.7)$$

откуда предельную величину адсорбции можно определить из свободного члена уравнения прямой, а константу адсорбционного равновесия – из углового коэффициента (рис. 2.2).

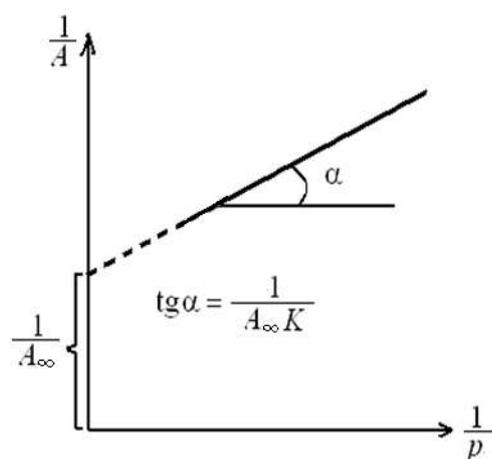


Рис. 2.2. Изотерма Ленгмюра в линейных координатах

Модель идеального адсорбционного слоя оправдывается лишь для энергетически однородных поверхностей, а также не учитывает взаимодействие между адсорбированными молекулами, поэтому использование этой модели адсорбционного слоя применимо лишь в некоторых случаях, например при низких давлениях (концентрациях) и высоких температурах, при адсорбции из растворов.

Реальные поверхности твердых тел обладают энергетически неэквивалентными адсорбционными центрами, что приводит к неленгмюровским изотермам адсорбции.

На основе изотермы Ленгмюра, приняв линейное распределение адсорбционных центров по энергиям, Темкин получил уравнение для средних степеней заполнения адсорбента:

$$\Theta = C_1 + C_2 \ln p, \quad (2.8)$$

где C_1 , C_2 – постоянные, характеризующие линейное распределение адсорбционных центров по энергиям. Выражение (2.8) носит название – логарифмическая изотерма адсорбции, или **изотерма Темкина**.

Если принять экспоненциальное распределение неоднородностей поверхности, то в области средних степеней заполнения адсорбции хорошо выполнимо **уравнение Фрейндлиха**:

$$A = \beta p^{1/n}, \quad (2.9)$$

где β и $1/n$ – константы, $n > 1$. Для определения постоянных в изотерме Фрейндлиха, уравнение (2.9) представляют в линейном виде (2.10), и по уравнению прямой в логарифмических координатах проводят их вычисление (рис. 2.3):

$$\ln A = \ln \beta + 1/n \ln p. \quad (2.10)$$

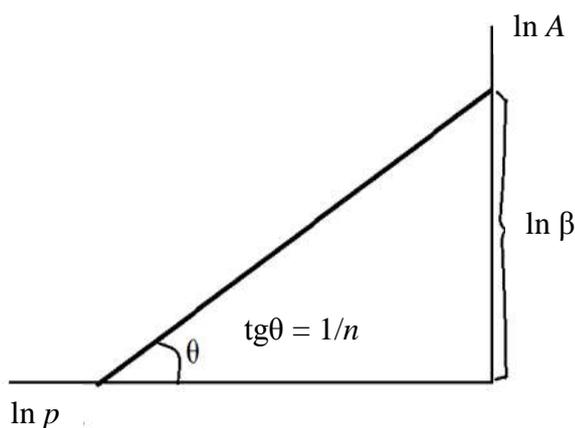


Рис. 2.3. Изотерма Фрейндлиха в линейных координатах

В большинстве случаев мономолекулярный адсорбционный слой не компенсирует полную избыточную поверхностную энергию, и поэтому остается возможность влияния поверхностных сил на последующие адсорбционные слои. На поверхности адсорбента образуются полимолекулярные слои адсорбата, что можно представить как вынужденную конденсацию пара.

Современная теория полимолекулярной адсорбции на основе уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра разработана Брунауером, Эмметом и Теллером, по первым буквам имен авторов принято называть эту теорию полимолекулярной адсорбции – **теория БЭТ**.

Дополнительными допущениями к допущениям изотермы Ленгмюра являются следующие:

- 1) учитывается только минимальная совокупность парных взаимодействий молекул, которая может привести к возникновению полимолекулярного слоя;
- 2) при значительной разнице в теплотах адсорбции первого и последующих адсорбционных слоев принимается, что

$$K_2 = K_3 = K_4 = \dots = K_{\text{конд}} = p_s^{-1},$$

где K_i – константа равновесного взаимодействия пары частиц во втором и далее слоях, $K_{\text{конд}}$ – константа равновесия процесса конденсации, p_s – давление насыщенного пара адсорбата при температуре опыта.

С учетом данных допущений уравнение полимолекулярной адсорбции имеет вид:

$$A = \frac{A_{\infty} K p / p_s}{(1 - p / p_s) [1 + (K - 1) p / p_s]}, \quad (2.11)$$

где p/p_s – относительное давление пара; K – постоянная, равная отношению констант равновесия адсорбции (с мономолекулярным слоем) и конденсации пара.

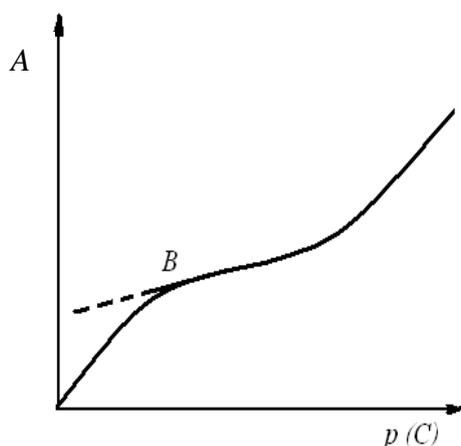


Рис. 2.4. Вид изотермы, характерной для полимолекулярной адсорбции

Вид изотермы полимолекулярной адсорбции представлен на рис. 2.4; из обобщения графических данных следует, что с уменьшением давления ($p/p_s \ll 1$) уравнение БЭТ превращается в уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, которое при дальнейшем уменьшении давления ($p \rightarrow 0$) переходит в закон Генри.

Для нахождения постоянных уравнения БЭТ уравнение полимолекулярной адсорбции представляют в линейном виде:

$$\frac{p / p_s}{A(1 - p / p_s)} = \frac{1}{A_{\infty} K} + \frac{K - 1}{A_{\infty} K} \cdot \frac{p}{p_s}. \quad (2.12)$$

По отрезку, отсекаемому на оси ординат при экстраполяции, находят величину $\frac{1}{A_{\infty}K}$, а из наклона прямой вычисляют $\frac{K-1}{A_{\infty}K}$ (рис. 2.5).

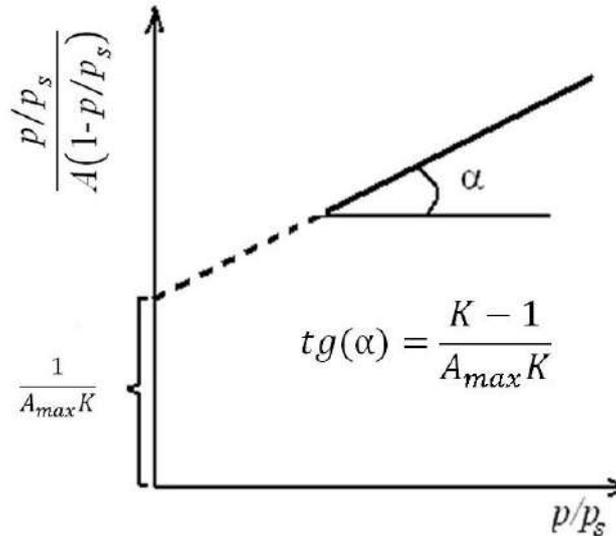


Рис. 2.5. Изотерма БЭТ в линейных координатах

По рассчитанному значению A_{∞} можно найти площадь поверхности адсорбента, если известна площадь, занятая одной молекулой адсорбированного вещества на поверхности адсорбента:

$$S = A_{\infty} s N = s N_a \frac{A_{\infty}}{V_0}, \quad (2.13)$$

где S – полная адсорбирующая поверхность адсорбента, s – эффективная площадка, занимаемая молекулой адсорбата в плотном слое, N – число молекул, N_a – число Авогадро, V_0 – объем, занимаемый одним молем газа при данных условиях.

Адсорбционная кинетика гетерогенных реакций основывается на тех же представлениях, с помощью которых определены уравнения изотерм адсорбций. Для однородной поверхности скорость гетерогенной реакции определяется положениями мономолекулярной теории Ленгмюра. Скорость реакции в данном случае будет определять не только концентрация реагента в объеме, но и степень заполнения поверхности различными веществами, участвующими в реакции.

Реакции могут протекать двумя путями: в адсорбированном состоянии или прямым ударом. В первом случае образование конечного продукта является следствием двух последовательных процессов: ад-

сорбции и реакции. Скорость будет определяться самой медленной из этих стадий.

В случае, когда лимитирующей стадией является адсорбция, кинетическое уравнение для адсорбции i -го вещества из многокомпонентной смеси описывается выражением (2.14):

$$v_{\text{адс}} = \frac{d\Theta_i}{dt} = k_{ai}C_i \left(1 - \sum_k \Theta_k \right) - k_{di}\Theta_i, \quad (2.14)$$

где k_{ai} и k_{di} – константы скоростей адсорбции и десорбции i -го компонента многокомпонентной смеси соответственно.

Если будет адсорбироваться только одно вещество, то уравнение (2.14) после интегрирования примет вид:

$$\Theta = \frac{k_a C}{k_a C + k_d} \equiv \frac{C}{C + b}. \quad (2.15)$$

Выражение (2.15) эквивалентно изотерме Ленгмюра. При двух адсорбирующихся веществах

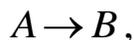
$$\Theta_1 = \frac{C_1}{C_1 + b_1 + \frac{b_1}{b_2} C_2}, \quad \Theta_2 = \frac{C_2}{C_2 + b_2 + \frac{b_2}{b_1} C_1}, \quad (2.16)$$

где $b = \frac{k_{di}}{k_{ai}}$. Чем меньше значение величины b для данного вещества,

тем лучше это вещество адсорбируется.

Для адсорбированных молекул скорость реакции пропорциональна степени заполнения поверхности. Для молекул, реагирующих прямым ударом, скорость пропорциональна концентрациям веществ в объеме.

В случае мономолекулярной реакции в адсорбированном состоянии:



скорость реакции пропорциональна степени заполнения. Если адсорбция протекает быстро, а реакция на поверхности медленно, то степень заполнения можно определить по уравнению (2.15), откуда скорость реакции:

$$v = k\Theta = k \frac{C}{C+b}, \quad (2.17)$$

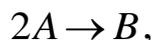
где k – константа скорости реакции на поверхности. При больших концентрациях, когда C много больше b , реакция будет протекать по нулевому порядку. При небольших значениях концентраций адсорбата – реакция будет протекать по первому порядку.

Этот пример отмечает важную особенность гетерогенных реакций: эффективный порядок реакции может принимать значение меньше единицы, и значение его зависит от концентрации.

В противоположном случае, когда скорость гетерогенного процесса определяется медленной активированной адсорбцией, скорость реакции равна скорости адсорбции:

$$v = \frac{d\Theta}{dt} = k_a C(1 - \Theta) = \frac{k_a C}{C+b}. \quad (2.18)$$

При протекании бимолекулярной реакции между двумя молекулами одного и того же вещества в адсорбированном состоянии:



в случае быстрой адсорбции скорость процесса лимитируется кинетикой реакции второго порядка, протекающей на поверхности. Степень заполнения поверхности описывается изотермой Ленгмюра, тогда:

$$v = k \Theta^2 = \frac{kC^2}{(C+b)^2}. \quad (2.19)$$

Эффективный порядок данной реакции меняется от второго при малых концентрациях адсорбата до нулевого порядка при больших значениях C .

Если медленной стадией является адсорбция, то кинетика определяется скоростью адсорбции аналогично мономолекулярной реакции и будет описываться выражением (2.18).

В случае протекания **бимолекулярной реакции между различными веществами** при быстрой адсорбции, с учетом (2.16), скорость реакции описывается следующим равенством:

$$v = k\Theta_1\Theta_2 = \frac{kC_1C_2}{(C_1 + b_1 + \frac{b_1}{b_2}C_2)(C_2 + b_2 + \frac{b_2}{b_1}C_1)}. \quad (2.20)$$

Во многих случаях одно из веществ адсорбируется гораздо сильнее другого, тогда $b_2 \ll b_1$, и выражения для степени заполнения поверхности упрощаются:

$$\Theta_1 \approx \frac{b_2}{b_1} \frac{C_1}{C_2 + b_2}, \quad \Theta_2 \approx \frac{C_2}{C_2 + b_2}.$$

И уравнение (2.20) преобразуется в (2.21):

$$v \approx k \frac{b_2}{b_1} \frac{C_1 C_2}{(C_2 + b_2)^2}. \quad (2.21)$$

При большой концентрации хорошо адсорбирующегося вещества оно тормозит реакцию, так что скорость реакции оказывается обратно пропорциональной концентрации этого вещества. Таким образом, у гетерогенных реакций порядок может быть и отрицательным.

Если адсорбция протекает медленно, то скорость реакции определяется скоростью адсорбции, как и в предшествующих случаях, и соответствует выражению (2.18).

Кинетику **реакции прямым ударом**, с учетом блокировки активных центров поверхности адсорбирующимся веществом, в гетерогенных процессах описывают уравнением, подобным уравнению для мономолекулярной реакции в адсорбированном состоянии:

$$v = kC(1 - \Theta) = kb \frac{C}{C + b}. \quad (2.22)$$

В гетерогенных процессах часто наблюдается **торможение реакции** образующимся продуктом. Это явление может происходить по двум различным причинам. Одной из них является адсорбция продукта реакции, уменьшающая свободную поверхность.

Скорость мономолекулярной реакции в адсорбированном состоянии, продукт которой хорошо адсорбируется на поверхности, описывается уравнением, аналогичным (2.17):

$$v = k\Theta = k \frac{b_2}{b_1} \frac{C_1}{C_2 + b_2}, \quad (2.23)$$

где индекс 1 относится к исходному веществу, индекс 2 – к продукту реакции. При большой концентрации продукта выражение (2.23) приводится к виду:

$$v \approx k \frac{b_2}{b_1} \frac{C_1}{C_2}. \quad (2.24)$$

Таким образом, скорость реакции обратно пропорциональна концентрации продукта.

При медленной адсорбции скорость реакции определяется скоростью адсорбции, т. е. выражается как

$$v = kC_1(1 - \Theta_1 - \Theta_2) = kb_2 \frac{C_1}{C_2 + b_2}. \quad (2.25)$$

Полученное уравнение идентично (2.23). Таким образом, результаты для быстрой и медленной адсорбции в случае торможения реакции образующимся продуктом отличаются только значением константы скорости.

Другой механизм торможения продуктом скорости гетерогенной реакции проявляется в обратимых реакциях при медленной активированной адсорбции одного из исходных веществ. В дальнейшем адсорбированное вещество реагирует настолько быстро, что оно находится в равновесии с остальными веществами и продуктами реакции в газовой фазе. Хотя адсорбция и медленная, но степень заполнения поверхности можно считать равновесной, только она определяется не фактической C , а равновесной C^* концентрацией адсорбирующегося вещества:

$$\Theta = \frac{C^*}{C^* + b}. \quad (2.26)$$

В данном случае степень заполнения определяется не медленными процессами адсорбции и десорбции, а быстрыми прямыми и обратными реакциями между адсорбированным веществом и остальными веществами и продуктами реакции в газовой фазе. Отсюда скорость реакции

$$v = kC(1 - \Theta) = kC \frac{b}{C^* + b}. \quad (2.27)$$

Таким образом, механизм торможения связан не с заполнением поверхности адсорбированным продуктом, а с влиянием его на равновесную степень заполнения исходным веществом.

Кинетику гетерогенных процессов на неоднородной поверхности описывают в предположении, что степень заполнения поверхности определяется выражением, подобным изотерме Ленгмюра (2.26), а скорость – уравнением (2.27). Для неоднородной поверхности это уравнение надлежит проинтегрировать по всем участкам поверхности, отличающимся значениями теплоты адсорбции и энергии активации, поскольку k и b экспоненциально зависят от этих величин. В предположении изотермы Темкина, в области средних заполнений поверхности интеграл имеет решение:

$$v \approx \text{const} C(C^*)^{-\alpha}, \quad (2.28)$$

где α – отношение постоянных в уравнении изотермы Темкина, характеризующих неоднородность поверхности.

Если в реакции участвует только одно вещество, адсорбционное равновесие которого определяет степень заполнения, то скорость реакции окажется пропорциональной концентрации этого вещества в степени $1-\alpha$, где α – число дробное. Таким образом, реакция оказывается дробного порядка по исходному веществу.

Примеры решения задач

Пример 2.1.1

Объем бутадиена, адсорбированного на 1 г катализатора, зависит от давления следующим образом:

$p \cdot 10^{-3}$, Па	6,66	19,9	33,3	46,7	59,9
V , см ³	9,6	25,6	40,3	54,4	68,1

Определите, описываются ли экспериментальные данные изотермой Ленгмюра, а также площадь поверхности адсорбента, если в плотном монослое молекула азота занимает площадь $0,162 \text{ нм}^2$.

Решение

Для проверки изотермы Ленгмюра представим экспериментальные данные в линейном виде согласно (2.7). Преобразуем экспериментальные данные и построим зависимость $A^{-1} = f(p^{-1})$.

$p^{-1} \cdot 10^3$, Па ⁻¹	15,0	5,02	3,03	2,14	1,67
$A^{-1} \cdot 10^3$, см ³ /г	104	39,1	25,0	18,4	14,7

Значения адсорбции рассчитали как $A = V/m$, где m – масса катализатора.

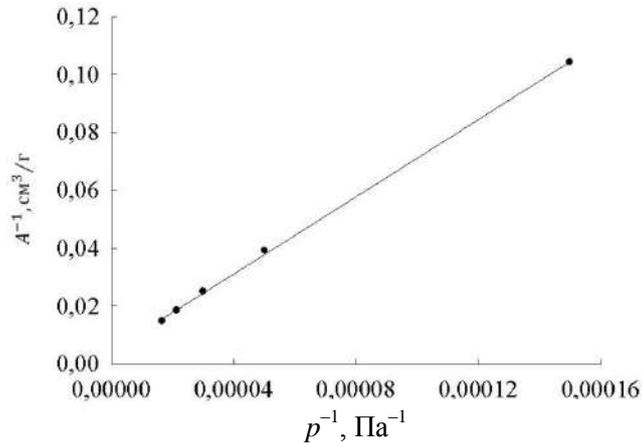


Рис. 2.6. График $A^{-1} = f(p^{-1})$ для определения параметров изотермы Ленгмюра

Из рис. 2.6 следует, что экспериментальные данные описываются линейной зависимостью в координатах, соответствующих изотерме Ленгмюра. Следовательно, данный процесс адсорбции подчиняется кинетическим законам однородной поверхности. Параметры изотермы Ленгмюра, согласно (2.7), вычисляем из уравнения прямой (рис. 2.6):

$$\frac{1}{A} = 0,0045 + 666,6 \frac{1}{p};$$

$$A_{\infty} = 0,0045^{-1} = 222,2 \text{ см}^3/\text{г};$$

$$K = 666,6^{-1}/222,2 = 6,75 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-1}.$$

Зная значение A_{∞} , рассчитаем площадь поверхности адсорбента согласно (2.13):

$$S = sN_a \frac{A_{\infty}}{V_0} \Rightarrow S = \frac{222,2 \cdot 0,162 \cdot 10^{-14} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{22,4 \cdot 10^3} = 9,7 \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{г}.$$

Ответ: экспериментальные данные описываются изотермой Ленгмюра, со значением константы адсорбции $K = 6,75 \cdot 10^{-6}$; площадь поверхности адсорбента составила $S = 9,7 \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{г}$.

Пример 2.1.2

Максимальная адсорбция газообразного азота силикагелем при н. у. составляет $131 \text{ см}^3/\text{г}$. Вычислите площадь молекулы азота, если площадь поверхности силикагеля равна $S = 5,7 \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{г}$.

Решение

Площадь молекулы вычисляем по уравнению (2.13):

$$S = A_{\infty} s N \Leftrightarrow s = \frac{S V_0}{A_{\infty} N_a} = \frac{5,7 \cdot 10^6 \cdot 22,4 \cdot 10^3}{131 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 0,162 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2.$$

Ответ: $s = 0,162 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$.

Пример 2.1.3

Определите, какой изотермой описывается адсорбция криптона на серебряном катализаторе по следующим экспериментальным данным:

p , Па	13,2	23,9	49,1	75,7	91,2
$A \cdot 10^2$, см ³ /Г	1,27	1,50	1,76	1,90	1,98

Определите постоянные в полученном уравнении.

Решение

Для определения вида изотермы необходимо построить графические зависимости для выбранных изотерм в линейных координатах и определить, какая из полученных линий лучшим образом описывается линейной зависимостью. Для примера возьмем изотермы Ленгмюра (2.7), Фрейндлиха (2.10), БЭТ (2.12). Согласно данным уравнениям преобразуем экспериментальные данные и построим графические зависимости:

Изотерма Ленгмюра					
p^{-1} , Па ⁻¹	0,076	0,042	0,021	0,013	0,011
A^{-1} , см ³ /Г	78,7	66,7	56,82	52,6	50,5
Изотерма Фрейндлиха					
$\ln p$	2,58	3,17	3,89	4,33	4,51
$\ln A$	-4,37	-4,19	-4,04	-3,96	-3,92
Изотерма БЭТ					
p/p^s	0,039	0,069	0,14	0,22	0,27
$(p/p^s)/(A(1-p/p^s)) \cdot 10^3$, см ³ /Г	3,16	4,99	9,51	14,93	18,3

Давление насыщенного пара криптона $p^s = 342,6$ Па.

Анализ прямых на рис. 2.7 и 2.8 показал, что изотерма БЭТ описывает экспериментальные данные наилучшим образом, поскольку имеет наибольшее значение коэффициента корреляции ($R = 0,999$) по сравнению с коэффициентами корреляции изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха ($R = 0,989, 0,993$) соответственно.

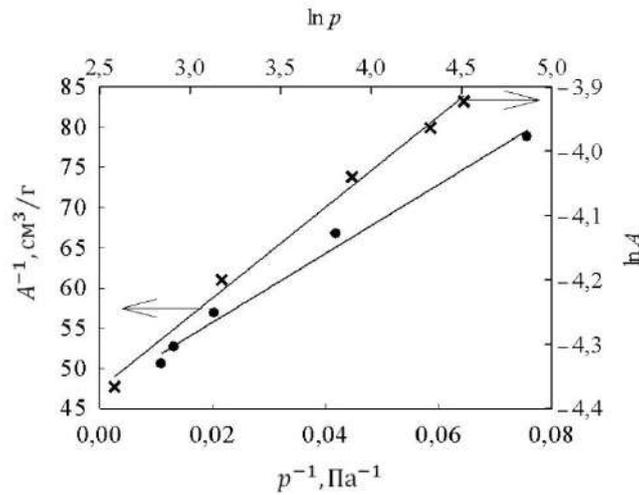


Рис. 2.7. График для определения параметров изотермы Ленгмюра (●) и Фрейндлиха (x)

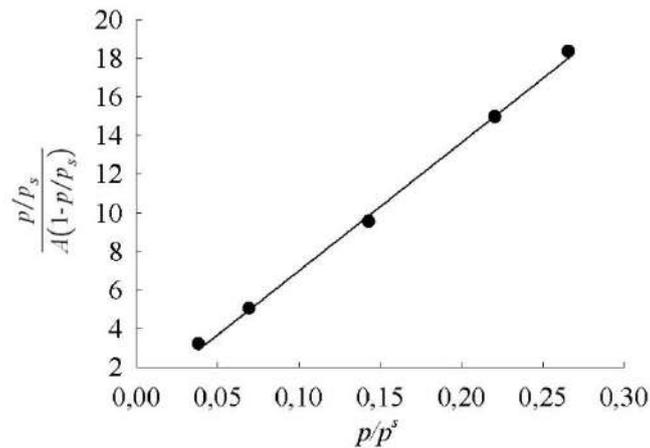


Рис. 2.8. График для определения параметров изотермы БЭТ в линейных координатах

Определим постоянные изотермы БЭТ из уравнения прямой на рис. 2.8 согласно (2.13):

$$\frac{p/p_s}{A(1-p/p_s)} = 0,366 + 66,44 \cdot \frac{p}{p_s}.$$

Составим систему уравнений:

$$\frac{1}{A_\infty K} = 0,366, \quad \frac{K-1}{A_\infty K} = 66,44,$$

отсюда $K = 183$; $A_\infty = 14,9 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$.

Ответ: изотерма БЭТ, $K = 183$; $A_\infty = 14,9 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$.

Пример 2.1.4

Найдите степень заполнения поверхности адсорбента при адсорбции из раствора адсорбата с концентрациями 0,001 и 0,005 моль/л. Адсорбция описывается изотермой Ленгмюра с константой адсорбционного равновесия $K = 560$ л/моль.

Решение

Степень заполнения поверхности вычислим по уравнению Ленгмюра (2.5):

$$\Theta = \frac{A}{A_{\infty}} = \frac{Kp}{1 + Kp}; \quad \Theta = \frac{A}{A_{\infty}} = \frac{560 \cdot 0,001}{1 + 560 \cdot 0,001} = 0,36;$$

$$\Theta = \frac{A}{A_{\infty}} = \frac{Kp}{1 + Kp}; \quad \Theta = \frac{A}{A_{\infty}} = \frac{560 \cdot 0,005}{1 + 560 \cdot 0,005} = 0,74.$$

Ответ: $\Theta = 0,36; 0,74$.

Контрольные вопросы и задания

1. Объясните, в каких случаях гетерогенная реакция протекает в кинетическом, диффузионном или смешанном режиме.
2. Что такое адсорбция?
3. Что называют адсорбентом и адсорбтивом?
4. Чем отличаются физическая адсорбция и химическая адсорбция?
5. Что такое изотерма адсорбции?
6. Приведите основные положения теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.
7. Как рассчитать степень заполнения поверхности?
8. Что определяет константа адсорбционного равновесия?
9. Запишите уравнение изотермы Ленгмюра.
10. Как определить параметры уравнения изотермы Ленгмюра?
11. При каких условиях выполняется закон Генри?
12. Приведите уравнения изотерм адсорбции с неоднородной поверхностью.
13. Каким образом определяют параметры в уравнении Фрейндлиха?
14. Чем отличается теория БЭТ от теории Ленгмюра?
15. Каков физический смысл константы в уравнении теории БЭТ?
16. В каких координатах изотерма БЭТ имеет линейный вид?
17. Как можно вычислить площадь поверхности адсорбента?

18. Объясните различие в описании кинетики гетерогенного процесса в адсорбированном состоянии и прямым ударом.
19. В чем заключается физический смысл величины b ?
20. Какие значения может принимать эффективный порядок гетерогенных реакций?
21. Выведите выражение для скорости гетерогенной реакции, лимитирующейся адсорбцией.
22. Чем отличаются уравнения для скоростей моно- и бимолекулярной реакции в адсорбированном состоянии?
23. В каких случаях у гетерогенных реакций может быть отрицательный порядок?
24. Объясните причины возникновения торможения реакции образующимся продуктом.
25. Каковы предположения изотермы адсорбции, используемой для описания кинетики на неоднородной поверхности?
26. При каких условиях гетерогенная реакция оказывается дробного порядка по исходному веществу?

2.2. Процессы перевода и переноса реагирующих веществ: диффузия

Диффузией называют самопроизвольное перемещение компонентов смеси, возникающее при наличии перепада их концентраций и приводящее к выравниванию концентраций по всему занимаемому объёму, т. е. установлению равновесия в системе. На микроскопическом уровне причиной диффузии является хаотичное движение индивидуальных частиц, которое на макроуровне приводит к возникновению направленного течения компонентов смеси.

Процессы диффузионного перемещения вещества описываются диффузионными уравнениями Фика. **Первый закон Фика** устанавливает, что диффузионный поток вещества (j) при одномерной диффузии пропорционален градиенту концентрации диффундирующего компонента:

$$j = -D \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (2.29)$$

j определяется как количество вещества (m), перенесенное в единицу времени (t) через единицу площади (S) поперечного сечения среды, в которой происходит диффузия:

$$j = \frac{\Delta m}{S \Delta t}. \quad (2.30)$$

Так как диффузия идет в направлении меньших концентраций, то градиент концентрации в (2.29) имеет отрицательное значение. Коэффициент пропорциональности D носит название **коэффициента диффузии** и представляет собой количество вещества, проходящее в единицу времени через единицу площади при градиенте концентрации, равном единице.

С ростом температуры значение коэффициента диффузии вещества увеличивается. Температурная зависимость коэффициента диффузии имеет аррениусовский вид подобно (1.6). Для растворов обоснование такой зависимости вытекает из уравнения Стокса–Эйнштейна, описывающего зависимость между коэффициентом диффузии и коэффициентом сопротивления для шара с радиусом r , движущегося в непрерывной среде:

$$D = \frac{RT}{6\pi r \eta N_A}. \quad (2.31)$$

Несмотря на то, что движение молекулы в растворе довольно сильно отличается от движения шара в непрерывной среде, уравнение (2.31) имеет хорошее экспериментальное подтверждение.

Учитывая, что коэффициент вязкости экспоненциально зависит от температуры по уравнению:

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_\eta}{RT}},$$

где E_η – энергия активации вязкого течения, считая приближенно $E_D \sim E_\eta$ получим выражение для температурной зависимости коэффициента диффузии:

$$D = D_0 e^{\frac{E_D}{RT}}, \quad (2.32)$$

где $D_0 = \frac{RT}{6\pi r \eta_0 N_A}$, а E_D – энергия активации диффузии.

Второй закон Фика описывает изменение общей концентрации диффундирующего вещества в каждой точке среды. Изменение концентрации вещества вследствие диффузии между двумя плоскостями иллюстрирует рис. 2.9.

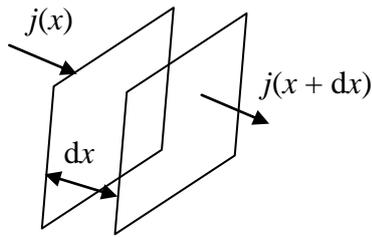


Рис. 2.9. Изменение концентрации вещества вследствие диффузии между двумя плоскостями

В единицу времени через единицу площади пройдет $j(x)$ вещества. Часть этого вещества может остаться между плоскостями, вследствие чего через вторую площадку пройдет меньшее количество вещества $j(x+dx)$. Разность диффузионных потоков вещества накопится в единицу времени в объеме между плоскостями, в результате чего концентрация изменится на величину dC . В единицу времени на единицу площади увеличение количества вещества между площадками будет равно $\frac{dC dx}{dt}$. Это изменение будет равно разности диффузионных потоков через эти две поверхности:

$$\frac{dC}{dt} dx = j(x) - j(x + dx) = j(x) - [j(x) + \frac{\partial j}{\partial x} dx]. \quad (2.33)$$

Подставив (2.29) в (2.33), получим:

$$\left(\frac{dC}{dt} \right) = D \left(\frac{d^2 C}{dx^2} \right), \quad (2.34)$$

данное уравнение называется **вторым законом Фика**.

Полное описание диффузионных процессов можно получить, зная вид функциональной зависимости $C = f(x, t)$, связанный с конкретными условиями протекания процессов диффузии, которые определяют собой начальные и граничные условия решения дифференциального уравнения второго закона Фика. При решении этого уравнения рассматривают два различных типа диффузионных процессов:

- а) стационарное состояние диффузионного потока,
- б) нестационарное состояние диффузионного потока.

Стационарное состояние диффузионного потока характеризуется тем, что в элемент объема dx в единицу времени входит такое же количество вещества, какое выходит из этого объема. В различных

точках объема количество вещества различно, но концентрация в каждом элементе объема остается постоянной во времени:

$$\frac{\partial C}{\partial x} \neq 0, \quad \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) = 0.$$

В условиях стационарности выражение (2.34) запишется следующим образом:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) = 0. \quad (2.35)$$

Решением уравнения (2.35) является линейная функция:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = A, \quad C = Ax + B, \quad (2.36)$$

где A и B – постоянные интегрирования, которые можно найти из граничных условий.

Граничными условиями в рассматриваемой задаче могут служить значения концентрации, которые известны в какой-то точке. В гетерогенной системе существует пограничный слой, так называемая область вблизи границы раздела фаз, в которой движение реагирующих частиц осуществляется только за счет диффузии. **Толщина пограничного (диффузионного) слоя (δ)** зависит от вязкости среды, эффективности перемешивания и других факторов.

Очевидно, что на границе пограничного слоя концентрация диффундирующего вещества равна его концентрации в объеме при условии быстрого и эффективного перемешивания раствора. Если считать объем раствора достаточно большим, так что расходом реагирующего вещества за время эксперимента можно пренебречь, то концентрация вещества на расстоянии δ от поверхности равна концентрации реагента в объеме и составляет C_2 . На поверхности границы раздела фаз определим концентрацию как C_1 .

Таким образом, граничные условия можно записать в виде:

$$\text{при } x = 0 \quad C = C_1,$$

$$\text{при } x = \delta \quad C = C_2,$$

подставив эти условия в (2.36), получим следующие выражения:

$$x = 0, C_1 = B;$$

$$x = \delta, C_2 = A\delta + C_1.$$

С учетом полученных значений констант выражения 2.36 можно переписать в виде (2.37):

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_2 - C_1}{\delta} = \text{const}, \quad C = \frac{C_2 - C_1}{\delta}x + C_1. \quad (2.37)$$

Таким образом, при стационарном состоянии потока для любого момента времени концентрация диффундирующего вещества – линейная функция расстояния (рис. 2.10).

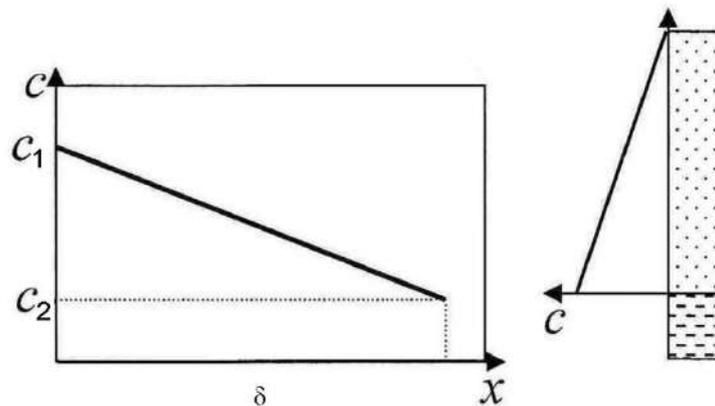


Рис. 2.10. Изменение концентрации в диффузионном слое при стационарном состоянии потока

В условиях стационарного состояния потока первый закон Фика (2.29), с учетом (2.37), выражается как:

$$j = -D \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{C_1 - C_2}{\delta}. \quad (2.38)$$

Скорость гетерогенных реакций, протекающих в диффузионном режиме, зависит от количества реагирующего вещества, доставляемого диффузией к поверхности раздела фаз, количество которого определяется уравнением (2.38). Записав последнее выражение с равенством, определяющим диффузионный поток (2.30), получим:

$$j = \frac{\Delta m}{S \Delta t} = D \frac{C_1 - C_2}{\delta}. \quad (2.39)$$

Таким образом, экспериментально наблюдаемая скорость химической реакции в единичном объеме выражается как:

$$v = \frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{DS}{\delta} (C_1 - C_2).$$

В случае необратимой реакции концентрация вещества у поверхности раздела фаз $C_1 \approx 0$ вследствие быстрой химической реакции медленно диффундирующего реагента. Тогда с учетом реакционного объема последнее выражение принимает следующий вид (2.40):

$$v = \frac{DS}{V\delta} C_2. \quad (2.40)$$

Анализ данного уравнения показывает, что в диффузионном режиме гетерогенного процесса при стационарных условиях реакция всегда будет протекать по первому порядку, а экспериментальная константа скорости реакции будет равна:

$$k_3 = \frac{DS}{V\delta}. \quad (2.41)$$

В зависимости от условий перемешивания жидкости толщина диффузионного слоя может меняться в значительных пределах. Увеличение скорости перемешивания приводит к уменьшению толщины диффузионного слоя, что вызывает увеличение скорости реакции при постоянстве остальных переменных, что является свидетельством диффузионного характера процесса.

При условии единичного реакционного объема и прохождения диффундирующего вещества через единичную площадь выражение (2.41) упрощается до (2.42), и такая константа скорости носит название **константы массопереноса β** :

$$k_3 = \frac{D}{\delta} = \beta. \quad (2.42)$$

Скорость гетерогенного процесса в условиях стационарности, когда константы скоростей диффузии и химического превращения соизмеримы между собой, определяется равенством выражений диффузионного процесса (2.38) и скорости химической реакции (1.2):

$$D \frac{C_1 - C_2}{\delta} = kC^n.$$

В самом простом случае, когда реакция у поверхности раздела протекает по первому порядку и C_1 – концентрация вещества у поверхности, C_2 – в объеме, то скорость всего процесса равна:

$$v = D \frac{C_1 - C_2}{\delta} = kC_1,$$

с учетом (2.42):

$$v = \beta(C_1 - C_2) = kC_1. \quad (2.43)$$

Из уравнения (2.43) выражаем концентрацию на поверхности раздела фаз:

$$C_1 = \frac{\beta C_2}{k + \beta}.$$

И подставляем ее обратно в выражение для скорости (2.43), получаем:

$$v = \beta(C_1 - C_2) = \beta \left(\frac{\beta C_2}{k + \beta} - C_2 \right) = \frac{k\beta}{k + \beta} C_2 = k_3 C_2.$$

Из последнего выражения следует, что экспериментально определяемая константа скорости

$$k_3 = \frac{k\beta}{k + \beta} \quad (2.44)$$

является сложной комбинацией констант массопереноса и константы химического превращения. Другую форму уравнения (2.44):

$$\frac{1}{k_3} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\beta} \quad (2.45)$$

определяют как сложение диффузионного и кинетического сопротивлений.

Температурные зависимости кинетического и диффузионного процессов описываются аналогичными уравнениями (1.6) и (2.32), но величины значений энергии активации данных процессов имеют большое различие: для диффузионных процессов $E_D \approx 10$ кДж/моль, а для кинетических $E_a > 50$ кДж/моль. В случае гетерогенного процесса увеличение температуры вызывает быстрый рост скорости химической реакции на поверхности и незначительное увеличение скорости

диффузионной составляющей процесса. Значение k становится много больше значения β , и процесс переходит из кинетического режима в диффузионный (рис. 2.11).



Рис. 2.11. Температурная зависимость скорости гетерогенной реакции в аррениусовских координатах

Изменение режима протекания процесса от температуры является еще одним характерным признаком гетерогенной реакции.

Примеры решения задач

Пример 2.2.1

Рассчитайте значение коэффициента диффузии сферической молекулы белка в растворе со значением вязкости $\eta = 0,572 \cdot 10^{-3}$ Па·с при $T = 298$ К. Радиус молекулы белка равен $r = 0,31$ Å.

Решение

Вычислим значение коэффициента диффузии с использованием формулы Стокса–Эйнштейна (2.31):

$$D = \frac{RT}{6\pi r \eta N_A};$$

$$D = \frac{8,31 \cdot 298}{6 \cdot 3,14 \cdot 0,31 \cdot 10^{-10} \cdot 0,572 \cdot 10^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 1,23 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Ответ: $D = 1,23 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

Пример 2.2.2

Два реактора большого объема связаны трубой со следующими характеристиками: длина $l = 0,5$ м, площадь поперечного сечения $S = 1,96 \cdot 10^{-3}$ м². Реакционный раствор в обоих реакторах находится при $T = 293$ К, коэффициент диффузии реагента при данной температуре $D = 1,3 \cdot 10^{-9}$ м²/с. Концентрация раствора в одном реакторе $C_1 = 1$ моль/л, а в другом $C_2 = 0,2$ моль/л; рассчитайте скорость, с которой реагент переносится через трубу.

Решение

Перенос вещества через трубу в отсутствие дополнительных конвективных потоков осуществляется исключительно диффузионным механизмом. Движение потока, вызванного таким механизмом, описывается первым законом Фика (2.29); в первом приближении данное уравнение можно записать как:

$$j = \frac{\Delta m}{S \Delta t} = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} \implies \frac{\Delta m}{\Delta t} = -DS \frac{\Delta C}{\Delta x};$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = 1,3 \cdot 10^{-9} \cdot 1,96 \cdot 10^{-3} \frac{(1 - 0,2) \cdot 10^3}{0,5} = 4,08 \cdot 10^{-9} \text{ моль/с.}$$

Ответ: $v = 4,08 \cdot 10^{-9}$ моль/с.

Пример 2.2.3

Процесс подвода кислорода к аноду электролизера протекает в диффузионном режиме. Определите скорость данного процесса, если концентрация ионов кислорода в объеме электролита составляет 300 г/м³, коэффициент диффузии – $2 \cdot 10^{-9}$ м²/с, а толщина диффузионного слоя – $0,5 \cdot 10^{-3}$ см.

Решение

Так как процесс лимитируется диффузией, для определения скорости воспользуемся равенством (2.40). С учетом единичного объема и единичной площади уравнение для расчета примет вид:

$$v = \frac{D}{\delta} C_2 \implies v = \frac{2 \cdot 10^{-9}}{0,5 \cdot 10^{-5}} 300 = 0,12 \text{ г/с.}$$

Ответ: $v = 0,12$ г/с.

Пример 2.2.4

При изучении кинетики разложения этилового спирта на твердом катализаторе определено, что экспериментальная константа скорости $k_3 = 0,246$ см/с при $T = 673$ К. Также известно, что температурная зависимость непосредственно химического превращения в диапазоне температур 400–800 К описывается уравнением:

$$k = 1,15 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{-81 \cdot 10^3}{RT}}$$

Рассчитайте значение коэффициента массопереноса.

Решение

Значение коэффициента массопереноса можно рассчитать из уравнения сложения диффузионного и кинетического сопротивлений (2.45). Недостающее значение константы химического превращения вычислим из ее температурной зависимости:

$$k = 1,15 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{-81 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 673}} = 0,590 \text{ см/с.}$$

Полученное значение k подставляем в (2.45) со значением k_3 :

$$\frac{1}{k_3} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\beta} \implies \frac{1}{\beta} = \frac{1}{k_3} - \frac{1}{k} = \frac{1}{0,246} - \frac{1}{0,590} = 2,370 \text{ с/см;}$$

$$\beta = 2,370^{-1} = 0,422 \text{ см/с.}$$

Ответ: $\beta = 0,422$ см/с.

Пример 2.2.5

Изучение температурной зависимости реакции горения угля показало следующую зависимость экспериментальной константы скорости от температуры:

$T, \text{ К}$	777	873	973	1073	1173	1273	1373	1573
$k_3, \text{ см/с}$	0,073	0,447	2,15	6,81	13,72	19,49	23,40	26,90

Определите режим протекания реакции и ее энергетические параметры.

Решение

Энергетические параметры и режим данного гетерогенного процесса определим графическим методом. Для этого строим зависимость в координатах $\ln k_3 - f(1/T)$. Преобразуем исходные данные в соответствующий вид и строим график:

$1/T \cdot 10^4, 1/K$	12,8	11,5	10,3	9,32	8,53	7,86	7,28	6,36
$\ln k$	-2,62	-0,81	0,76	1,92	2,62	2,97	3,15	3,29

Экспериментальные данные, представленные на рис. 2.12, не описываются линейной зависимостью, что свидетельствует о смене механизма гетерогенного процесса с ростом температуры.

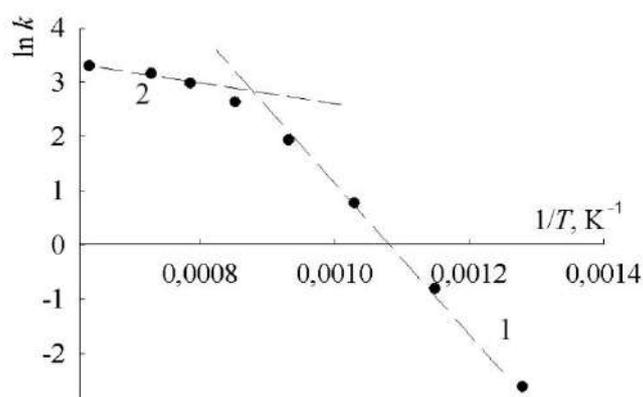


Рис. 2.12. График $\ln k - 1/T$ для определения режима и энергетических параметров

Прямая 1 в области температур ниже 960 К соответствует кинетическому режиму. Из уравнения прямой 1 можно вычислить значения энергии активации и предэкспоненциального множителя химической реакции на поверхности:

$$\ln k = 14,17 + 13,1 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T}.$$

Рассчитываем значения A и E_a по соотношению (1.9):

$$\ln A = 14,17 \Rightarrow A = 1,43 \cdot 10^6 \text{ см/с},$$

$$-\frac{E_a}{R} = -13,1 \cdot 10^3 \Rightarrow E_a = 108,9 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Прямая 2 в области температур выше 1250 К соответствует диффузионному режиму. По методике, описанной для кинетического режима, вычисляем значения энергии активации диффузии и D_0 .

Уравнение прямой 2:

$$\ln k = 4,63 + 2,01 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T};$$

$$A = 102,5 \text{ см/с}, E_D = 16,7 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

В области температур 960–1250 К реакция протекает в смешанном режиме, где связь между коэффициентом массопереноса и константой скорости химического превращения на поверхности описывается уравнением сложения диффузионного и кинетического сопротивлений (2.45).

Ответ: При $T < 960$ К режим – кинетический с $E_a = 108,9$ кДж/моль и $A = 1,43 \cdot 10^6$ см/с; при $960 < T < 1250$ К режим – смешанный; при $T > 1250$ К режим диффузионный с $E_D = 16,7$ кДж/моль и $A = 120,5$ см/с.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое диффузия? Чем вызван процесс диффузии?
2. В чем отличия микро- и макродиффузии?
3. Сформулируйте первый закон Фика.
4. Запишите уравнение для диффузионного потока вещества.
5. В чем заключается физический смысл коэффициента диффузии? Какова его размерность?
6. Каким уравнением описывается температурная зависимость коэффициента диффузии?
7. Что можно определить из уравнения Стокса–Эйнштейна? При каких допущениях оно выполнимо?
8. Выведите второй закон Фика.
9. Приведите условие стационарного состояния диффузионного потока.
10. Что такое диффузионный слой?
11. Как изменяется концентрация диффундирующего вещества при стационарном состоянии диффузионного потока?
12. По какому порядку протекает гетерогенный процесс в диффузионном режиме? Ответ обоснуйте.
13. Объясните физический смысл константы массопереноса.
14. Приведите уравнение сложения диффузионного и кинетического сопротивлений.
15. При каких условиях гетерогенный процесс переходит из кинетического режима в диффузионный?

2.3. Теория подобия диффузии и теплопередачи

Процессы передачи тепла и вещества подобны друг другу. В силу подобия молекулярной теплопроводности и молекулярной диффузии по отдельности теорию каждого из этих процессов не рассматривают. Все теоретические и экспериментальные результаты, полученные при исследовании процессов теплопередачи, могут быть непосредственно применены к процессам диффузии и наоборот.

Законом теплопередачи, соответствующим I закону Фика (2.29), для диффузии является **закон Фурье** (2.46), согласно которому тепловой поток пропорционален градиенту температуры:

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx}, \quad (2.46)$$

где q – тепловой поток, λ – коэффициент теплопроводности.

Законы Фурье и Фика в простой форме являются приближенными и применимы только при молекулярном переносе в неподвижной среде. Закон Фурье в форме (2.46) описывает перенос тепла в среде однородного химического состава, а закон Фика в форме (2.29) справедлив для изотермических процессов в приближении независимой диффузии. Последняя строго обоснована только для трех случаев: бинарной диффузии; диффузии в разбавленной смеси; диффузии, когда для всех компонентов коэффициенты диффузии имеют одинаковое значение.

Процессы теплопроводности диффузии в неподвижной среде в чистом виде могут наблюдаться только в твердых телах, так как в жидкостях и газах на эти процессы накладывается движение среды – свободная и вынужденная конвекция.

Естественная (свободная) конвекция вызывается неодинаковой концентрацией или температурой в системе. Конвекция, созданная внешними силами, например перемешиванием, называется вынужденной.

При движении среды в приближении независимой диффузии форма законов Фика и Фурье сохраняется с добавлением конвективных членов, выражающих конвективный перенос, и принимает вид:

$$j = -D \frac{dC}{dx} + vC; \quad q = -\lambda \frac{dT}{dx} + c_p \rho v T,$$

где v – линейная скорость конвективного переноса, c_p – теплоемкость при постоянном давлении, ρ – плотность.

Характер конвективной передачи тепла или вещества зависит от характера движения газа или жидкости. В зависимости от гидродинамической обстановки процесса это движение может быть либо турбулентным, либо ламинарным. **Ламинарное движение** – упорядоченное стационарное движение, при котором скорость в каждой точке не меняется со временем, и скорости в соседних точках параллельны друг другу. Механизм передачи тепла или вещества аналогичен этим процессам в неподвижной среде. Перенос происходит посредством молекулярной теплопроводности или диффузии, изменяются только внешние условия. **Турбулентное движение** – неупорядоченное нестационарное движение, в котором скорость в каждой точке непрерывно меняется во времени незакономерным образом. Перенос тепла или вещества производится турбулентными пульсациями – беспорядочными движениями малых объемов газа или жидкости.

Кроме подобия между процессами диффузии и теплопередачи существует аналогия между механизмами этих двух процессов и механизмом процесса переноса количества движения, которым определяется сопротивление движению газа или жидкости. В отсутствии турбулентности интенсивность всех трех процессов характеризуется коэффициентами молекулярного переноса.

Для передачи вещества коэффициентом молекулярного переноса является коэффициент диффузии D , для процесса передачи тепла – коэффициент температуропроводности α , связанный с обычным коэффициентом теплопроводности соотношением (2.47):

$$\alpha = \frac{\lambda}{c_p \rho}. \quad (2.47)$$

Для передачи количества движения используется коэффициент кинематической вязкости ν , связанный с обычным коэффициентом вязкости или внутреннего трения μ соотношением (2.48):

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}. \quad (2.48)$$

Размерность всех коэффициентов переноса – $\text{см}^2/\text{с}$.

Для газов механизм переноса всех трех величин одинаков, связан с тепловым движением молекул, все три коэффициента по численному значению – одного порядка. Для идеального газа коэффици-

енты переноса по порядку величины равны произведению длины свободного пробега Λ на скорость теплового движения молекул U :

$$v \approx \alpha \approx D \approx \Lambda U.$$

В случае жидкостей коэффициент кинематической вязкости может быть гораздо больше коэффициентов температуропроводности и диффузии:

$$v \gg \alpha \gg D.$$

При турбулентном движении газа или жидкости роль всех трех коэффициентов переноса играет так называемый коэффициент турбулентного обмена A .

Процессы передачи тепла и вещества при конвективном движении не всегда поддаются аналитическому расчету, в особенности когда движение имеет турбулентный характер. Поэтому для расчета этих процессов прибегают к помощи эмпирических коэффициентов.

Для процессов теплопередачи отношение теплового потока к разности температур называют коэффициентом теплоотдачи a . Таким образом тепловой поток выражают законом теплопередачи Ньютона:

$$q = a\Delta T. \quad (2.49)$$

Для расчетов процессов переноса вещества используется коэффициент массоотдачи β (2.42), аналогичный коэффициенту теплоотдачи, и первый закон Фика в стационарном состоянии имеет вид:

$$j = \beta\Delta T. \quad (2.50)$$

Значения коэффициентов массоотдачи и теплоотдачи находят из экспериментальных данных, используя методику обобщения. Так, результаты опытов по изучению теплопередачи могут быть использованы для расчета процессов диффузии и наоборот. Результаты опытов, произведенных на малой модели, могут быть использованы для расчетов процессов, происходящих в большом приборе. Результаты опытов, проведенных с одним веществом, могут быть использованы для расчетов процессов с участием другого вещества.

Способы такого обобщения экспериментальных данных даются **теорией подобия**, которая основывается на том предположении, что никакие реальные закономерности не могут зависеть от выбора системы единиц измерения. Поэтому всякая реальная закономерность может быть представлена в виде зависимости между безразмерными

величинами – критериями подобия. Посредством обработки экспериментальных данных устанавливается вид этой зависимости для определенных геометрических и физических условий, в дальнейшем найденная зависимость используется для расчета любых процессов, совершающихся в тех же геометрических и физических условиях, но при других размерах, скоростях, физических свойствах веществ.

Для коэффициентов массоотдачи и массопереноса можно построить два безразмерных параметра: критерий Нуссельта (Nu) и критерий Стэнтона (St).

Критерий Нуссельта является наиболее удобной величиной для расчета процессов переноса в неподвижной среде или в ламинарном потоке. Для процесса диффузии определяется как:

$$Nu = \frac{\beta d}{D}, \quad (2.51)$$

где d – линейный размер (в качестве линейного размера может выступать, например, внутренний диаметр трубы, длина реактора, внешний диаметр трубы и т. д.). Для процесса теплопередачи критерий Нуссельта:

$$Nu = \frac{ad}{\lambda}. \quad (2.52)$$

В случае турбулентности более подходящей является другая безразмерная величина – критерий Стэнтона, характеризующая отношение скорости поперечного переноса тепла или вещества к линейной скорости потока V . Таким образом, для процесса диффузии критерий Стэнтона определяется как:

$$St = \frac{\beta}{V}. \quad (2.53)$$

А для процесса теплопереноса:

$$St = \frac{a}{Vc_p\rho}. \quad (2.54)$$

Теория подобия приводит к выводу, что для тел данной геометрической формы критерии Нуссельта и Стэнтона должны быть функциями от других безразмерных величин, выражающих физические свойства среды и характер движения газа или жидкости.

Физические свойства среды, в которой происходит передача тепла или вещества, характеризуются значением безразмерной величины, называемой критерием Прандтля, который представляет собой отношение между двумя коэффициентами молекулярного переноса. Для процесса диффузии:

$$Pr = \frac{\nu}{D}. \quad (2.55)$$

А для процесса теплопередачи:

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha}. \quad (2.56)$$

Для газов значения критериев Прандтля близки к 1, для жидкостей много больше этого значения, в частности для теплопередачи могут достигать нескольких сотен, а для диффузии – порядка тысячи.

Характер движения газа или жидкости при вынужденной конвекции определяется значением критерия Рейнольдса:

$$Re = \frac{Vd}{\nu}. \quad (2.57)$$

Значение критерия Рейнольдса определяет характер движения газа или жидкости в потоке. При малых значениях критерия Рейнольдса (≤ 2300) движение будет ламинарным, при больших значениях ($\geq 10^4$) – турбулентным. При $2300 < Re < 10^4$ режим движения среды переходный от ламинарного к турбулентному.

Теория подобия показывает, что для процессов вынужденной конвекции критерии Нуссельта и Стэнтона для определенных геометрических и физических условий являются определенной функцией от критериев Рейнольдса и Прандтля:

$$\begin{aligned} Nu &= f(Re, Pr) = C Re^n Pr^m, \\ St &= f(Re, Pr) = C Re^n Pr^m. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Вид этих зависимостей (т. е. значения C, n, m) находят из экспериментальных данных по теплопередаче или диффузии и используют для вычисления коэффициента теплоотдачи или массопередачи для любых процессов, происходящих в подобных геометрических или физических условиях по формулам (2.51–2.54). При этом в случае ламинарного потока пользуются критерием Нуссельта, так как он прини-

мает постоянное значение, не зависящее ни от критерия Рейнольдса, ни от критерия Прандтля, а в случае турбулентного потока – критерием Стэнтона.

Примеры решения задач

Пример 2.3.1

Определите длину реактора водной модели (скорость потока 0,2 м/с) для промышленного реактора с нефтью (ν в 50 раз больше, чем для воды). Скорость движения нефти в реакторе 0,5 м/с.

Решение

Характер движения жидкости в потоке определяется критерием Рейнольдса. Согласно теории подобия и (2.57), получаем:

$$Re_{\text{мод}} = Re_{\text{реакт}} \Rightarrow \frac{V_{\text{воды}} d_{\text{мод}}}{\nu_{\text{воды}}} = \frac{V_{\text{нефти}} d_{\text{реакт}}}{\nu_{\text{нефти}}}$$

По условию задачи $\nu_{\text{нефти}} = 50 \nu_{\text{воды}}$, тогда:

$$\frac{0,2 \text{ м/с } d_{\text{мод}}}{\nu_{\text{воды}}} = \frac{0,5 \text{ м/с } d_{\text{реакт}}}{50 \nu_{\text{воды}}},$$

откуда

$$d_{\text{мод}} = \frac{0,5 \text{ м/с}}{50 \cdot 0,2 \text{ м/с}} d_{\text{реакт}} = 0,05 d_{\text{реакт}}.$$

Ответ: $d_{\text{реакт}} : d_{\text{мод}} = 1 : 0,05$.

Пример 2.3.2

Экспериментально установлена зависимость критерия Нуссельта от значений критериев Рейнольдса и Прандтля для процесса теплопередачи суспензии графита в воде:

$$Nu = 0,029 Re^{0,8} Pr^{0,4}.$$

Пользуясь теорией подобия, выведите формулу для расчета значений коэффициента массопереноса в данной системе.

Решение

Воспользовавшись формулами (2.56, 2.57), получим:

$$Nu = 0,029 \left(\frac{Vd}{\nu} \right)^{0,8} \left(\frac{\nu}{\alpha} \right)^{0,4} = 0,029 \frac{(Vd)^{0,8}}{(\nu\alpha)^{0,4}}.$$

С учетом теории подобия и (2.6):

$$Nu_{\text{тепл}} = Nu_{\text{масс}} \Rightarrow \frac{\beta d}{D} = 0,029 \frac{(Vd)^{0,8}}{(\nu\alpha)^{0,4}},$$

$$\beta = 0,029 \frac{D(Vd)^{0,8}}{d(\nu\alpha)^{0,4}} = 0,029 \frac{DV^{0,8}}{d^{0,2}(\nu\alpha)^{0,4}}.$$

Ответ: $\beta = 0,029 \frac{DV^{0,8}}{d^{0,2}(\nu\alpha)^{0,4}}.$

Пример 2.3.3

При изучении теплоотдачи конвекцией при различных скоростях продувки воздухом трубки химического реактора были получены следующие значения коэффициента теплоотдачи:

$V_{\text{воздуха}}, \text{ м/с}$	2,00	3,14	4,65	8,80
$a, \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{С})$	50,40	68,60	90,60	141,00

Средняя температура воздуха $t = 20^\circ\text{С}$. Диаметр трубки $d = 12,5 \text{ мм}$. Найдите формулу для расчета теплоотдачи конвекцией в виде зависимости $Nu = f(Re)$, зная, что для воздуха при $t = 20^\circ\text{С}$ $\lambda = 0,026 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{С})$ и $\nu = 15,06 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$.

Решение

Зависимость критерия Нуссельта от критерия Рейнольдса для теплоотдачи, согласно (2.58), имеет вид $Nu = C Re^n$. Из (2.52) и (2.57) следует, что значения $Nu = 0,481 \cdot a$, $Re = 830 \cdot V_{\text{воздуха}}$. Результаты вычисления искомых критериев Nu и Re для соответствующих значений a и $V_{\text{воздуха}}$ сведены в таблицу.

$V_{\text{воздуха}}, \text{ м/с}$	$a, \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{С})$	Re	Nu	$\lg(Re)$	$\lg(Nu)$
2,00	50,4	1660	24,2	3,22	1,38
3,14	68,6	2600	33,0	3,42	1,52
4,65	90,6	3860	43,6	3,59	1,64
8,80	141,0	7300	68,0	3,86	1,83

Для определения постоянных уравнения $Nu = C Re^n$ представим данное уравнение в логарифмическом виде: $\lg(Nu) = \lg(C) + n \lg(Re)$; таким образом, построив график зависимости критерия Нуссельта от критерия Рейнольдса в логарифмических координатах, получим прямую, тангенс угла наклона которой является значением параметра n , а свободный член – $\lg(C)$ (рис. 2.13).

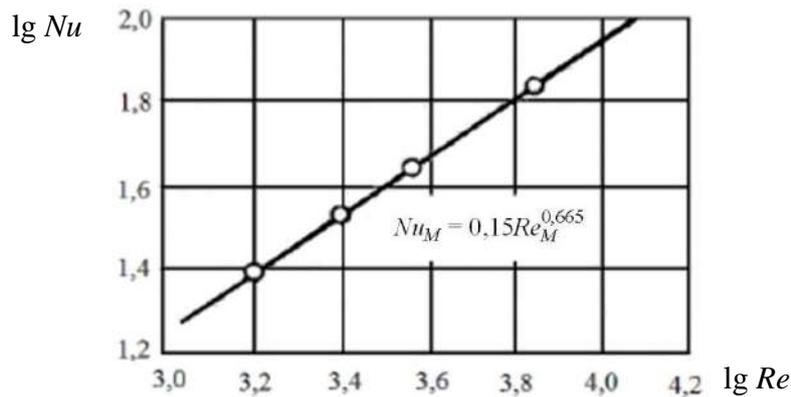


Рис. 2.13. Зависимость критерия Нуссельта от критерия Рейнольдса в логарифмических координатах

Ответ: $Nu = 0,15Re^{0,665}$.

Контрольные вопросы и задания

1. Сформулируйте закон Фурье.
2. Приведите закон Фика в приближении независимой диффузии.
3. Что такое турбулентное движение?
4. Чем отличается ламинарное движение от турбулентного?
5. Чему равны коэффициенты переноса для идеального газа?
6. Что описывается теорией подобия?
7. Какой критерий подобия подходит для описания массопереноса в ламинарном потоке?
8. Приведите формулу для критерия подобия массопереноса в турбулентном потоке.
9. Что характеризует критерий Прандтля?
10. Охарактеризуйте критерий, который определяет характер движения газа или жидкости в потоке.
11. Запишите уравнение связи критерия Нуссельта с критериями Рейнольдса и Прандтля.
12. Приведите линейный вид уравнения, связывающего критерии Стэнтона, Рейнольдса и Прандтля.

3. МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА ЗАРОДЫШЕЙ

Реализация гетерогенного процесса обязательно подразумевает наличие границы раздела фаз. По характеру поверхности раздела фаз все гетерогенные реакции можно условно разделить на пять видов, краткое описание которых представлено в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Общее описание гетерогенных некаталитических процессов

Поверхность раздела	Реакции	Примеры
Жидкость – газ	$J \leftrightarrow \Gamma$, $J_1 + \Gamma_1 \rightarrow J_2 + \Gamma_2$, $J_1 + \Gamma \rightarrow J_2$	Физические: дистилляция – конденсация, адсорбция. Химические: хемосорбция, окислительно-восстановительные реакции
Жидкость – жидкость	$J_1 \leftrightarrow J_2$	Жидкостная экстракция, реакция «шлак – металл», экстракция металла металлом
Твердое – газ	$T_1 + \Gamma \rightarrow T_2$, $T_1 \rightarrow T_2 + \Gamma$, $T_1 + \Gamma_1 \rightarrow T_2 + \Gamma_2$, $T_1 + \Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2$	Физические: адсорбция. Химические: окисление металлов; разложение солей; окисление или восстановление соединений
Твердое – жидкость	$T \rightarrow J$, $T + J_1 \leftrightarrow J_2$, $T + J_1 \rightarrow J_2$, $T_1 + J_1 \rightarrow T_2 + J_2$	Физические: плавление, растворение – кристаллизация. Химические: выщелачивание, цементация
Твердое – твердое	$T_1 + T_2 \rightarrow T_3$, $T_1 \rightarrow T_2$, $T_1 + T_2 \rightarrow T_3 + \Gamma$, $T_1 + T_2 \rightarrow T_3 + T_4$	Физические: спекание, фазовый переход. Химические: восстановление оксидов углеродом, восстановление оксидов или галогенидов металлами, самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Среди возможных сочетаний сосуществующих фаз, которые могут наблюдаться, наиболее важными, с практической точки зрения, являются такие сочетания, в которых одной из фаз выступает твердое тело. При этом химическая реакция протекает непосредственно на поверхности твердого тела, которую принято называть реакционной поверхностью раздела. От характера и площади реакционной поверхности раздела зависит скорость реакции.

Возникновение и развитие поверхности твердой фазы является важным вопросом рассмотрения гетерогенных процессов. Барре определил факт появления в объеме исходной фазы поверхности раздела, ограничивающей минимальное стабильное количество другой фазы, как зародышеобразование. Это минимальное количество новой фазы называется зародышем (или ядром), который может продолжать самостоятельный рост.

Способность к образованию зародышей обычно объясняют проявлением в объеме исходной фазы различного рода флуктуаций. Если исходная фаза и продукт ее превращения – две жидкости, то различают флуктуации плотности и флуктуации энергии; если же продукт превращения является твердофазным, то следует учитывать, кроме того, флуктуации конфигурации.

Для появления новой твердой фазы на поверхности или в объеме среды должны сложиться такие условия, которые благоприятствуют процессу зародышеобразования. Термодинамика позволяет описать возможность появления новой фазы при гетерогенном превращении и оценить критические условия, а кинетика – описать механизм и скорость зародышеобразования.

3.1. Зародышеобразование в жидкой фазе

Термодинамическое описание процесса зародышеобразования разработано Гиббсом и Фольмером. Основные положения данного описания заключаются в следующем.

Согласно термодинамическому рассмотрению любой самопроизвольный процесс сопровождается уменьшением энергии Гиббса системы. Для простоты рассмотрим процесс образования зародышей твердой фазы в объеме жидкости в ходе кристаллизации одного из компонентов раствора. Тогда работа образования зародыша, равная изменению энергии Гиббса ΔG , определяется двумя энергетическими составляющими:

– работа перехода вещества из жидкого в твердое состояние:

$$A_{\text{жид-тв}} = \Delta G_{\text{жид}} - \Delta G_{\text{тв}};$$

– работа образования поверхности раздела твердой и жидкой фаз:

$$\Delta G_2 = \sigma S,$$

где σ – энергия поверхностного натяжения, S – поверхность зародыша. Тогда работа образования зародыша может быть записана как:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = \left(\frac{V\rho}{M}\right) (\Delta G_{\text{тв}} - \Delta G_{\text{жид}}) + \sigma S, \quad (3.1)$$

где V , ρ , M – объем зародыша, плотность и молекулярная масса кристаллизующегося вещества соответственно.

Если образующийся зародыш имеет сферическую форму с радиусом r , то уравнение (3.1) можно переписать в виде:

$$\Delta G = \left(\frac{4\pi r^3 \rho}{3M}\right) (\Delta G_{\text{тв}} - \Delta G_{\text{жид}}) + 4\pi r^2 \sigma. \quad (3.2)$$

На рис. 3.1 представлены суммарное изменение энергии Гиббса и слагаемые уравнения (3.2) как функции размера зародыша. Как видно, $\Delta G(r)$ проходит через максимум, причем рост зародыша термодинамически возможен только при его размере, большем критического значения, соответствующего максимуму $\Delta G(r)$. Слева от точки максимума в зародышах «слишком много» поверхностных атомов, и они энергетически не выгодны относительно жидкой фазы. Справа от точки максимума, наоборот, атомам из жидкости энергетически выгодно присоединиться к кристаллу. Образование кристаллов критического размера термодинамически запрещено, но может происходить только по флуктуационному механизму.

Уравнение (3.2) нельзя считать строгим. Действительно, из общих соображений, работа образования зародыша пропорциональна его размеру, т. е. энергия связи межчастичного взаимодействия в зародыше не зависит от его размера. Однако для микрокристаллов энергия связи зависит от числа частиц в зародыше за счет кооперативности взаимодействия. Плотность зародыша также может меняться с увеличением его размеров. Тем не менее для качественного описания рассматриваемого процесса подобное соотношение допустимо.

На основании анализа уравнения (3.2) можно определить критические размеры зародыша. Полагая, что в момент формирования зародыша критического размера устанавливается квазиравновесное со-

стояние, при котором равновероятны два процесса – зарождение зародыша и его исчезновение, то, дифференцируя уравнение (3.2) по r и приравнявая производную к нулю, можно получить:

$$\left(\frac{4\pi r^2 \rho}{M}\right) (\Delta G_{\text{ТВ}} - \Delta G_{\text{жид}}) + 8\pi r \sigma = 0. \quad (3.3)$$

Исходя из этого, можно выразить критический радиус зародыша:

$$r_{\text{кр}} = \frac{2\sigma M}{\rho(\Delta G_{\text{жид}} - \Delta G_{\text{ТВ}})}. \quad (3.4)$$

Как видно из уравнения (3.4), критический размер зародыша определяется природой вещества, энергией поверхностного натяжения образующейся контактной поверхности фаз и изменением энергии Гиббса при фазообразовании.

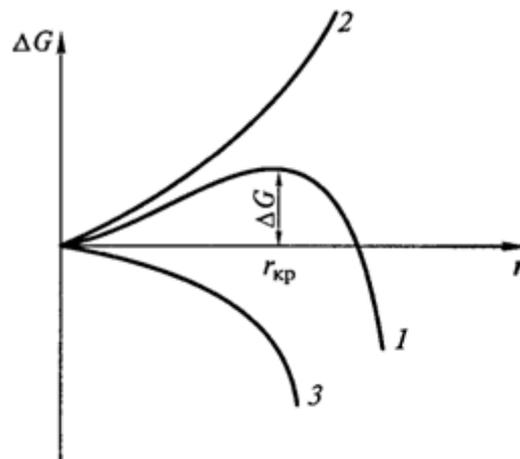


Рис. 3.1. Суммарное изменение энергии Гиббса (1) и изменение ее составляющих: поверхностной $4\pi r^2 \sigma$ (2) и объемной $\left(\frac{4\pi r^3 \rho}{3M}\right)$, $(\Delta G_{\text{ТВ}} - \Delta G_{\text{жид}})$ (3) как функции размера зародыша

Исходя из общих соображений, $\Delta G = \Delta G_{\text{жид}} - \Delta G_{\text{ТВ}}$ можно выразить следующим образом. Учитывая уравнение Гиббса–Гемгольца:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (3.5)$$

где ΔH — энтальпия кристаллизации, ΔS — изменение энтропии при кристаллизации, и предполагая, что ΔS вблизи температуры кристаллизации можно определить по уравнению:

$$\Delta S_{\text{кр}} = -\Delta S_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}}, \quad (3.6)$$

где $T_{\text{пл}}$ – температура равновесия между жидкой и твердой фазами, $\Delta H_{\text{пл}}$ – энтальпия плавления, тогда уравнение (3.4) преобразуется в:

$$r_{\text{кр}} = \frac{2\sigma T_{\text{пл}} M}{\Delta H_{\text{пл}} \rho \Delta T}, \quad (3.7)$$

где $\Delta T = T - T_{\text{пл}}$.

Если размер зародыша меньше $r_{\text{кр}}$, рост зародыша сопровождается возрастанием энергии Гиббса системы, т. е. не является самопроизвольным процессом. При $r > r_{\text{кр}}$ рост зародыша происходит самопроизвольно.

Для описания скорости зародышеобразования принято использовать достаточно простую модель – скорость роста зародыша определяется произведением концентрации зародышей критического размера и частоты столкновений дополнительных частиц с поверхностью критического зародыша. При этом необходимо учитывать, что движение частиц в жидкой фазе является активационным. В этом случае выражение для скорости зародышеобразования должно включать величину свободной энергии активации ΔG_a , отвечающую процессу переноса молекул исходной жидкой фазы к поверхности растущего кристалла.

Частота ударов о поверхность критического зародыша может быть представлена в виде:

$$v = n^* \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_a}{RT}}, \quad (3.8)$$

где n^* – число частиц на поверхности критического зародыша.

Если через N_1 обозначить число предзародышей (т. е. частицы новой фазы, которые потенциально могут стать зародышами критического размера), содержащих лишь по одной частице (т. е. простых частиц расплава), то можно записать для равновесной концентрации зародышей критического размера:

$$i^* = N_1 e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}, \quad (3.9)$$

и для скорости зародышеобразования:

$$J = N_1 n^* \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_a}{RT}} e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}. \quad (3.10)$$

При всей простоте выражения для расчета скорости зародышеобразования в жидкой фазе (3.10) воспользоваться им не всегда возможно. Нет априорных данных о энергиях активации переноса частиц исходной фазы к поверхности зародыша и зародышеобразования.

Независимо Костровским с соавторами в 1978 г. и Д. Каишевым в 1982 г. была установлена зависимость:

$$\frac{d(\ln J)}{d(\ln S_{\text{пер}})} \approx g^*, \quad (3.11)$$

где $S_{\text{пер}}$ ($= P/P_0$ или C/C_0) – пересыщение, g^* – число молекул в критическом зародыше.

Уравнение (3.11) также называют первой теоремой нуклеации.

Подобный подход объясняет механизмы зародышеобразования как при физических, так и химических превращениях. Но механизмы зародышеобразования в химических реакциях дополнительно осложняются диффузионными, кинетическими и другими факторами, хотя в общем случае неизбежно должны включать и стадию чисто физической конденсации в возникающей метастабильной системе. В случаях физической конденсации (конденсация пара, выпадение осадка соли и т. д.) величина:

$$\Delta G = RT \ln(C/C_0),$$

где C_0 – равновесная растворимость крупных частиц фазы B , а $C > C_0$ – растворимость частиц с размером $r_{\text{кр}}$, определяемая уравнением Фрейндлиха–Кельвина (для выпуклых частиц):

$$\frac{C}{C_0} = e^{\frac{2\sigma v}{rRT}}. \quad (3.12)$$

Величина C/C_0 равна пересыщению, необходимому для образования зародышей с размером $r_{\text{кр}}$.

Примеры решения задач

Пример 3.1.1

Известно, что при введении в воду растворяемого вещества температура кристаллизации воды в растворе понижается. На этом явлении основывается метод определения молекулярной массы неэлектролита – криоскопия. Полагая, что при растворении вещества температура кристаллизации воды понизилась на 0,6 К, и учитывая, что $\Delta H_{\text{пл}}$ для

воды равно 340 кДж/кг , а $\sigma = 76 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, рассчитайте критический размер зародышей льда.

Решение

Согласно справочным данным плотность льда равна $0,9167 \text{ г/см}^3$ ($916,7 \text{ г/м}^3$). Значение $\Delta H_{\text{пл}}$ приводим к размерности Дж/моль:

$$\Delta H_{\text{пл}} = 340 \text{ кДж/кг} = \frac{340 \cdot 1000 \text{ Дж/кг}}{55,55 \text{ моль/кг}} = 6121 \text{ Дж/моль}.$$

Используя уравнение (3.7), проводим оценку критического размера зародышей льда:

$$r_{\text{кр}} = \frac{2 \cdot 76 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 \cdot 273 \text{ К} \cdot 18 \text{ г/моль}}{6121 \text{ Дж/моль} \cdot 916,7 \cdot 10^3 \text{ г/м}^3 \cdot 0,6 \text{ К}} = 222 \text{ нм}.$$

Ответ: $r_{\text{кр}} = 222 \text{ нм}$.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие гетерогенные процессы могут реализовываться? Приведите примеры гетерогенных процессов.
2. Что является отличительной особенностью любого гетерогенного процесса?
3. Что понимается под зародышем в гетерогенном процессе?
4. Чем обусловлена реализация процесса зародышеобразования?
5. Объясните вид зависимости $\Delta G = f(r)$.
6. Что характеризует критический размер зародыша? Чем определяется эта величина?
7. Каковы условия самопроизвольного роста зародыша в жидкой фазе?
8. Выведите формулу для расчета скорости зародышеобразования.
9. Что определяет первая теорема нуклеации?

3.2. Зародышеобразование в твердой фазе

Как уже отмечалось, возможность зарождения новой фазы в объеме исходной возможно за счет проявления флуктуаций. Появление флуктуаций сопровождается изменением энергии Гиббса, величина которой служит характеристикой меры флуктуации.

Вероятность возникновения флуктуации W определяется соотношением:

$$W = A e^{-\frac{\Delta G}{RT}}, \quad (3.13)$$

где A – постоянная величина, ΔG – изменение энергии Гиббса системы вследствие появления зародыша новой фазы. Очевидно, что чем более отрицательна величина ΔG , тем менее вероятна флуктуация и тем реже она будет наблюдаться.

Рассмотрение появления зародыша в объеме твердой фазы можно провести по аналогии, как осуществлено в п. 3.1. Предполагая, что в объеме кристалла исходной фазы, в силу флуктуаций энергии, концентрации и т. п., образуется зародыш новой фазы кубической формы с линейными размерами ребра L , содержащий n частиц, можно получить выражение для оценки критического размера зародыша:

$$L_{\text{кр}} = \frac{4\sigma}{n(\Delta G_{\text{исх}} - \Delta G_{\text{нов}})}. \quad (3.14)$$

Очевидно, что размер критического зародыша зависит не только от величины изменения энергии Гиббса системы при выделении зародыша, например за счет пересыщения, но также от величины поверхностного натяжения на границе раздела старой и новой фаз. Межфазное натяжение на границе двух соприкасающихся кристаллических фаз тем ниже, чем более сходны их кристаллические структуры. С понижением межфазного натяжения уменьшается $L_{\text{кр}}$ и облегчается процесс возникновения зародышей новой фазы.

Согласно принципу ориентационного и размерного соответствия (принцип П. Д. Данкова), кристаллическая решетка новой и исходной фаз сопрягается подобными кристаллическими плоскостями, параметры которых отличаются друг от друга минимально. Это объясняется тем, что в пограничных слоях атомы возникающего вещества находятся под воздействием ориентирующих сил атомов исходной фазы, т. е. наблюдается ориентированная кристаллизация, когда новая решетка становится продолжением старой. В таких случаях межфазное натяжение минимально, и новая фаза возникает при незначительной величине критического зародыша или небольшом пресыщении.

Если разница в кристаллическом строении фаз существенна, новая фаза кристаллизуется самостоятельно. Межфазное натяжение несравненно больше, чем в первом случае. Это ведет к увеличению размера кристаллического зародыша и работы его образования, а, следовательно, к уменьшению вероятности появления частиц новой фазы.

Классическим примером рассмотрения зародышеобразования в твердой фазе является процесс термической диссоциации химиче-

ского соединения – карбоната кальция. В общем виде разложение карбоната кальция при воздействии высокой температуры описывается уравнением:



Полагается, что процесс диссоциации протекает в несколько стадий:

1. Распад ионов CO_2^{2-} с образованием адсорбированных на твердой поверхности молекул CO_2 :



Для этой стадии существенным является деформационное воздействие катионов на анионную подрешетку. Такая деформация имеет асимметричный характер, что облегчает разрушение анионов.

2. Десорбция молекул CO_2 :



Оставшаяся пара ионов в структуре (O^{2-} и Ca^{2+}) в результате первой и второй стадии процесса располагается в кристаллической решетке CaCO_3 , образуя раствор CaO в CaCO_3 .

3. Образование кристаллов новой фазы (CaO) из пересыщенного раствора и ее рост. Оксид кальция имеет малую растворимость в карбонате кальция, и раствор быстро становится насыщенным и пересыщенным. Группа ионов O^{2-} и Ca^{2+} стремится обособиться и создать энергетически более выгодную конфигурацию с меньшим значением энергии Гиббса; происходит распад пересыщенного раствора. Стадии 1–3 совместно представляют собой кристаллохимическое превращение, в котором химическая реакция сопровождается перестройкой кристаллической решетки.

4. Диффузия диоксида углерода. Для непрерывного течения процесса необходимо все время отводить газообразный продукт диссоциации из реакционной зоны, иначе в ней произойдет накопление CO_2 до равновесной концентрации. С этого момента скорости прямой и обратной реакций (3.15) будут равны.

Согласно экспериментальным данным, характер изменения скорости разложения карбонатов зависит от времени сложным образом (рис. 3.2). Каждая из рассмотренных стадий подчиняется независимо кинетическому закону.

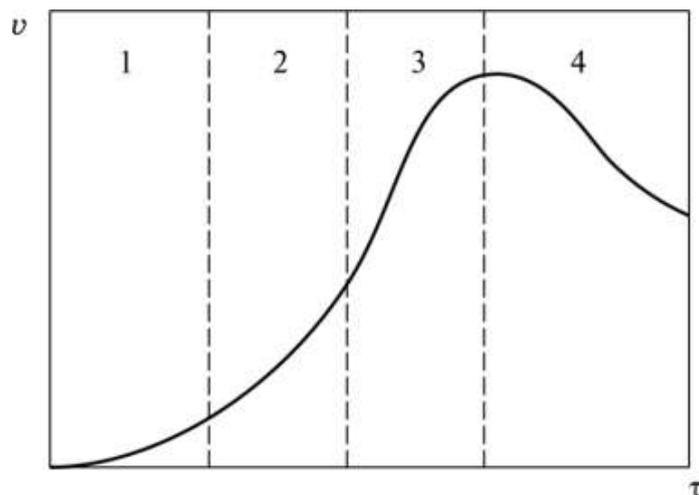


Рис. 3.2. Изменение скорости реакции диссоциации во времени

В начальный период времени не наблюдается заметного превращения, и только спустя некоторое время можно обнаружить признаки реакции. Этот период получил наименование инкубационного, когда процесс протекает без видимых внешних признаков. Диссоциация начинается в активных центрах, т. е. в тех местах, где по тем или иным причинам ослаблена связь ионов с решеткой. Создаются наиболее благоприятные условия для разложения ионов CO_3^{2-} . Обычно число активных центров невелико, что является одной из причин слабого развития процесса в начальный период (рис. 3.2, область 1). Однако для самых малых частиц диссоциация происходит так, как будто образование зародышей было мгновенным.

Вторая причина медленного развития процесса диссоциации карбоната связана со значительными трудностями возникновения зародышей новой фазы. Карбонат кальция имеет тригональную (ромбоэдрическую) ионную решетку, а оксид кальция обладает кубической ионной решеткой. Расстояние между ионами кальция в кальците (CaCO_3) составляет 0,636 нм, в кристалле CaO – 0,048 нм. Приведенные различия в кристаллической структуре веществ являются причиной высокого межфазного натяжения на границе раздела фаз.

Таким образом, на протяжении инкубационного периода (рис. 3.2, область 1) в отдельных активных центрах постепенно зарождаются трехмерные кристаллы новой фазы, и создается поверхность раздела между старой и новой фазами.

Вторая стадия замедлена на начале процесса, поскольку зарождение новой фазы происходит путем гетерофазных флуктуаций, т. е. самопроизвольных, случайных сгущений частиц новой фазы, имеющих поверхность раздела. Образование поверхности раздела

у сгущений приводит к увеличению энергии Гиббса, т. е. требует активации извне. Поэтому чаще всего эти сгущения образуются в местах искажения решетки старой фазы, особенно там, где искаженная решетка подобна решетке новой фазы и, следовательно, требуется минимальное повышение энергии Гиббса. Поскольку число таких активных центров вначале невелико, то и скорость образования зародышей новой фазы невелика. В дальнейшем, по мере роста сгущений и превращения их в настоящие кристаллические зародыши, решетки старой и новой фаз взаимно искажают друг друга, и рост новой фазы ускоряется (рис. 3.2, область 2).

В третьем периоде диссоциации карбоната кальция происходит рост кристаллов новой фазы (рис. 3.2, область 3). Увеличивается поверхность раздела фаз. Скорость процесса возрастает вместе с суммарной величиной поверхности раздела фаз. В ходе реакции эта поверхность непрерывно возрастает, и, соответственно, прогрессивно увеличивается скорость процесса. Таким образом, поверхность раздела фаз играет роль как бы катализатора. Этот период получил названия автокатализа.

Для сферической поверхности скорость диссоциации карбоната кальция будет пропорциональна скорости изменения площади поверхности раздела фаз. Зависимость доли распавшегося карбоната α от времени τ описывается уравнением:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k\tau, \quad (3.18)$$

где k – коэффициент пропорциональности.

При дальнейшем развитии процесса границы раздела фаз отдельных центров начала роста фаз смыкаются. Уменьшается поверхность раздела фаз, вместе с тем уменьшается и суммарная скорость реакции. Этот период получил название усредненного фронта (рис. 3.2, область 4). Уменьшению скорости процесса способствует и замедленный диффузионный отвод через пористый продукт реакции (СаО) газообразного продукта реакции (СО₂). Поскольку растворимость СО₂ в оксидах крайне мала, то диффузия идет в основном через микротрещины и поры.

Большинство реакций происходят так, что поверхность раздела фаз сохраняет положение, параллельное поверхности исходного материала, из которого оно образуется. При разрезе прореагировавшего образца обнаруживается оболочка, которая повторяет контуры исход-

ного материала. Реакции такого типа, когда твердые продукты реакции остаются на месте, называются топохимическими.

Контрольные вопросы и задания

1. В чем основное отличие зародышеобразования в жидкой и твердой фазах?
2. В каком случае будет отмечаться облегчение образования зародыша новой фазы в исходной твердой фазе?
3. В чем заключается принцип ориентационного и размерного соответствия?
4. Какие основные стадии выделяются на кинетической кривой твердофазной реакции с образованием зародышей?
5. Чем обусловлена низкая скорость инкубационного периода кинетической кривой твердофазной реакции?
6. Охарактеризуйте период автокатализа.
7. Какие реакции называют топохимическими?

3.3. Обобщенное рассмотрение кинетики зародышеобразования

Очевидно, что процесс зародышеобразования является весьма сложным процессом, который определяется многими факторами. Необходимо учитывать кинетическую затрудненность возникновения зародыша на первоначальной стадии и особенности его роста далее. Для простоты описания процесса ограничиваются его характеристикой в определенных граничных условиях. В частности – зародышеобразование в одну стадию или в несколько; с учетом ограничения процесса роста диффузией компонентов или нет и т. д.

Полагая, что превращение потенциального центра зародышеобразования в растущий зародыш является следствием присоединения к потенциальному центру единственной частицы продукта реакции, а также полагая, что N_0 начальных центров зародышеобразования имеют одинаковую вероятность превратиться в растущий зародыш, то число центров N_1 , активированных в промежутке времени от t до $t + dt$, будет пропорционально числу оставшихся неактивированных центров $N_0 - N_1$:

$$dN_1 = k_0(N_0 - N_1)dt. \quad (3.19)$$

Здесь под k_0 понимается вероятность активации потенциального центра, которую в соответствии с теорией активного комплекса можно оценить по соотношению:

$$k_0 = \frac{kT}{\hbar} e^{-\frac{E_A}{RT}}, \quad (3.20)$$

где E_A – энергия активации зародышеобразования.

Интегрирование уравнения (3.19) дает:

$$N_1 = N_0 [1 - e^{-k_0 t}], \quad (3.21)$$

и, подставляя его в (3.19), можно получить экспоненциальный закон зародышеобразования:

$$\frac{dN_1}{dt} = k_0 N_0 e^{-k_0 t}, \quad (3.22)$$

который описывает случайное зародышеобразование при конечном числе потенциальных центров.

Если характеристическое время образования одного зародыша $\tau = 1/k_0$ очень мало по сравнению с временем наблюдения, то $N = N_0$,

т. е. происходит мгновенное зародышеобразование.

Наоборот, если τ много больше времени наблюдения, то

$$\frac{dN_1}{dt} = k_0 N_0. \quad (3.23)$$

Это линейный закон роста зародыша – упрощенная форма экспоненциального закона (3.22) при малых значениях $k_0 t$.

Подобным образом могут быть рассмотрены законы зародышеобразования, реализуемые по более сложным механизмам. Установлено, что при медленном зародышеобразовании ($k_0 t \ll 1$), за счет последовательных стадий присоединения отдельных атомов продукта к зародышу, описание процесса подпадает под **степенной закон зародышеобразования**: если образование растущего зародыша происходит путем последовательного присоединения p молекул (или атомов) продукта реакции и если константы скоростей таковы, что $k_i t \ll 1$, то число растущих зародышей к моменту времени t пропорционально t^p :

$$N_i(t) = \frac{k_{i-1} k_{i-2} \dots k_0 N_0(0) t^i}{i!} = K_i t^i.$$

В целом обобщение этих законов представлено в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Уравнения для расчета числа растущих зародышей

Механизм и особенности образования зародыша	Уравнение расчета количества центров зародышей
Зародышеобразование в одну стадию	
Случайное зародышеобразование при наличии N_0 потенциальных центров	$N_1 = N_0 [1 - e^{-k_0 t}]$
Мгновенное зародышеобразование	$N_1 = N_0$
«Медленное» зародышеобразование ($k_0 t \ll 1$)	$N_1 = N_0 k_0 t$
Многостадийное зародышеобразование	
$k_r t \ll 1$	$k_r = N_0 K_1 t^r$
$k_r t \geq 1$	$N_r(t) = N_0(0) k_0 k_1 k_2 \dots k_{i-1} \left[\sum_{l=0}^{l=1} \frac{e^{k_l t}}{\prod_{j=0, j \neq l}^i (k_j - k_l)} \right]$
$k_r t \geq 1$, но $k_i = k_0$ для $0 \leq i \leq r$	$N_r = N_0 \frac{(k_0 t)^r}{r!} e^{-k_0 t}$

Параметры, встречающиеся в табл. 3.2:

k_0 – константа скорости реакции присоединения атома продукта к зародышу, содержащему 0 атомов;

k_i – константа скорости реакции присоединения атома продукта к зародышу, содержащему i атомов;

r – число атомов продуктов, содержащихся в зародыше.

Следует отметить, что реакции, в которых можно непосредственно проследить во времени процесс образования критических зародышей, весьма немногочисленны. Гораздо чаще законы зародышеобразования получают из анализа валовой кинетики, а не прямых наблюдений.

Обобщенная кинетическая кривая гетерогенных реакций с участием процессов образования и роста зародышей новой фазы представлена на рис. 3.3. Эта обобщенная кривая имеет следующие особенности:

1. **Начальный период (I).** Степень превращения $0,01 < \alpha < 0,05$. Изменения могут быть обусловлены либо десорбцией газа, либо термическим разложением нескольких атомных слоев, прилегающих к поверхности твердого реагента.

2. **Участок II** – период индукции, протекание реакции весьма ограничено.

3. **Участок III** – период ускорения. После критического времени t_0 скорость реакции быстро возрастает, достигая максимального значения в точке перегиба (α_i, t_i) .

4. **Участок IV** – период спада, быстрое снижение скорости реакции. На этой стадии прореагировавшая часть α_f может достигать (или нет) 100 % превращения исходного твердого реагента.

Для участка III ($\alpha \ll 1$ и $k_0 t \ll 1$) на кривой, представленной на рис. 3.3, Авраами получил выражение, основываясь на экспоненциальном законе зародышеобразования и принимая скорость роста зародышей постоянной:

$$-\log(1 - \alpha) \approx \alpha = (kt)^4. \quad (3.24)$$

А для периода спада скорости (участок IV на рис. 3.3), когда $k_0 t \gg 1$:

$$-\log(1 - \alpha) = (kt)^3. \quad (3.25)$$

Ерофеев, рассматривая многостадийный процесс зародышеобразования (при условии $k_i t \ll 1$), получил выражение для α :

$$-\log(1 - \alpha) = (kt)^n, \quad (3.26)$$

где n – равно $r + 3$ (r – число атомов продукта реакции, требующихся для образования активного зародыша).

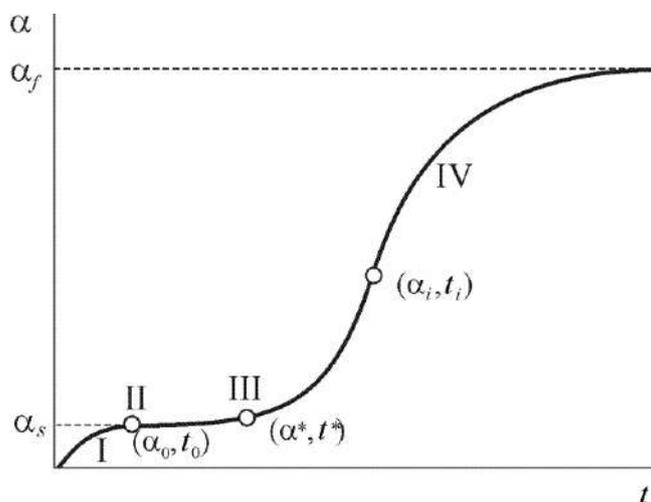


Рис. 3.3. Общая форма кривой гетерогенного разложения (на примере термического разложения)

Константа скорости реакции определяется по экспериментальным данным из графической зависимости $[-\log(1 - \alpha)]^{1/n} = f(t)$. Урав-

нение Ерофеева справедливо в случае, когда скорость роста в одном из кристаллографических направлений много меньше (или намного больше) скорости роста в двух других направлениях.

Примеры решения задач

Пример 3.3.1

В ходе отжига стекла происходит образование и рост зародышей кристаллической фазы, что, в конечном счете, приведет его к расстеклованию. Зародыши кристаллической фазы в стекле при достижении определенного размера начинают рассеивать свет, проходящий через объем стекла. Поскольку интенсивность рассеянного света будет пропорциональна размеру и числу этих зародышей в стекле, то по степени рассеивания света стеклом можно оценить скорость зародышеобразования.

Экспериментально установленные значения интенсивности рассеянного света в зависимости от времени отжига стекла представлены в таблице:

t , ч	100	200	300	400	500	600	700
I , отн. ед.	0,0565	0,3021	0,4630	0,5640	0,6098	0,6316	0,6500

Установите, какому механизму из представленных в табл. 3.2 может соответствовать процесс возникновения и роста зародышей кристаллической фазы в рассматриваемом стекле.

Решение

Из представленных в табл. 3.2 механизмов зародышеобразования, реализуемых в одну стадию, вариант мгновенного зародышеобразования можно исключить из анализа. Для оставшихся механизмов – случайного и медленного зародышеобразования – кинетические уравнения необходимо привести в линейный вид:

1. Для случайного зародышеобразования $N_1 = N_0[1 - e^{-k_0t}]$. Учитывая, что интенсивность рассеянного света будет пропорциональна размеру и числу этих зародышей в стекле, $I_1 = I_0[1 - e^{-k_0t}]$. Преобразуя выражение к виду: $1 - \frac{I_1}{I_0} = e^{-k_0t}$, после чего логарифмируя правую и левую части, получаем $\ln\left(1 - \frac{I_1}{I_0}\right) = -k_0t$. Таким образом необходимо построить экспериментальные результаты в координатах $\ln\left(1 - \frac{I_1}{I_0}\right) = f(t)$. Результат представлен на рис. 3.4.

2. Для механизма медленного зародышеобразования в одну стадию кинетическое уравнение $N_1=N_0k_0t$, учитывая, что интенсивность рассеянного света будет пропорциональна размеру и числу этих зародышей в стекле, можно преобразовать к виду: $\frac{I}{I_0}=k_0t$. Таким образом необходимо построить экспериментальные результаты в координатах $\frac{I}{I_0}=f(t)$. Результат представлен на рис. 3.5.

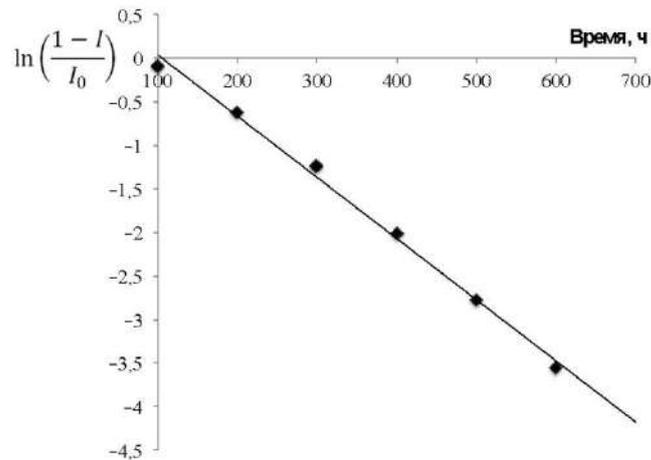


Рис. 3.4. Представление результатов на основе модели случайного зародышеобразования в одну стадию

3. Для механизма медленного многостадийного зародышеобразования кинетическое уравнение $k_r=N_0K_1t^n$, учитывая, что интенсивность рассеянного света будет пропорциональна размеру и числу этих зародышей в стекле, можно преобразовать к виду: $\frac{I}{I_0}=K_1t^n$, после чего, логарифмируя правую и левую часть, получаем выражение: $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)=\ln(K_1)+n\ln(t)$. Таким образом необходимо построить экспериментальные результаты в координатах $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)=f(\ln(t))$. Результат представлен на рис. 3.6.

На основании сопоставления зависимостей, представленных на рис. 3.4–3.6, можно отметить хорошую линейную зависимость экспериментальных данных только в координатах $\ln\left(1-\frac{I}{I_0}\right)=f(t)$. Это свидетельствует о механизме случайного зародышеобразования в одну стадию.

Ответ: процесс возникновения и роста зародышей кристаллической фазы в рассматриваемом стекле соответствует механизму случайного зародышеобразования в одну стадию.

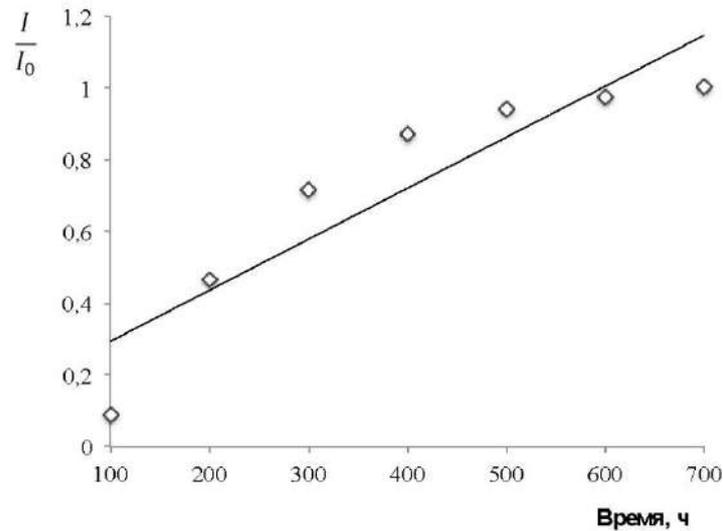


Рис. 3.5. Представление результатов на основе модели медленного зародышеобразования в одну стадию

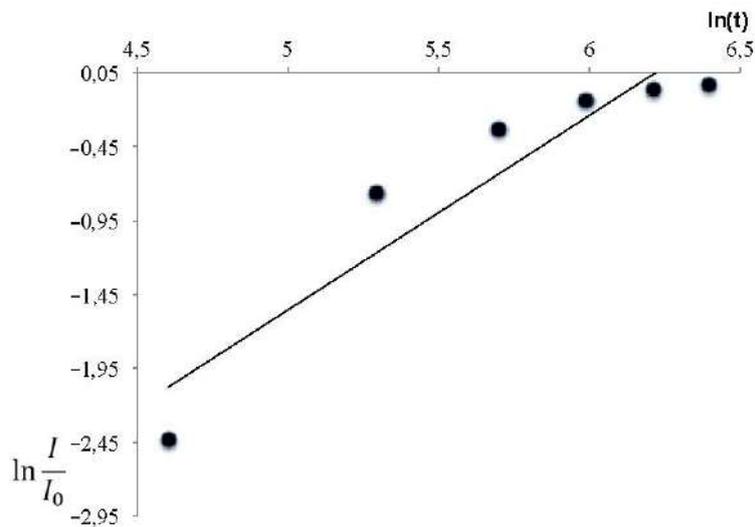


Рис. 3.6. Представление результатов на основе модели медленного многостадийного зародышеобразования

Контрольные вопросы и задания

1. Каким образом описывается скорость изменения числа зародышей при конечном числе потенциальных центров?
2. При каком условии может реализовываться механизм мгновенного зародышеобразования?
3. Запишите линейный закон зародышеобразования.
4. О чем гласит степенной закон зародышеобразования?
5. В чем особенность формы кинетической кривой термического разложения веществ?
6. Проведите сравнение уравнений Аврами и Ерофеева.

4. АНАЛИЗ КИНЕТИКИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Гетерогенные реакции различаются по многим факторам: по типам взаимодействующих веществ, по механизму протекания реакций, по количеству числа стадий в суммарном процессе, вследствие чего существует широкое многообразие гетерогенных процессов. Многие гетерогенные процессы не связаны с химическими реакциями и основаны только на физико-химических явлениях. К таким процессам можно отнести испарение без изменения состава, конденсацию, перегонку, растворение и экстрагирование, не сопровождающиеся химическими реакциями, кристаллизацию без гидратации и многое другое.

Протекание различных гетерогенных реакций как совокупности сложных химических и физических превращений не имеет единого кинетического описания реакционной схемы.

Скорость одного и того же гетерогенного процесса зависит не только от внешних условий, но и от структуры и текстуры твердого вещества, наличия дефектов в кристаллической решетке и содержания различных примесей и многого другого. В отличие от гомогенных реакций кинетические свойства гетерогенных процессов зависят от множества параметров и переменных, определяющихся даже предысторией реагентов.

Анализ макроскопической кинетики различных гетерогенных процессов дает ценные методы раскрытия истинной кинетики и механизма химических процессов, прямое исследование которых затруднено побочными, осложняющими факторами диффузии и тепловыделения. В этом случае изучение тепловых и диффузионных процессов служит для того, чтобы исключить их влияние и выделить в чистом виде истинную химическую кинетику, а также получить ценные сведения и о законах самих процессов переноса вещества и тепла, а также процессов конвективной диффузии.

Анализ кинетики некоторых гетерогенных процессов предлагается к рассмотрению в данной главе.

4.1. Особенности кинетики гетерогенных процессов на движущихся границах раздела. Растворение твердых тел. Испарение

К процессам **растворения** относят такие, которые завершаются полным исчезновением (растворением) твердых тел. Растворение можно разделить на **физическое** и **химическое**. При физическом растворении твердое вещество может быть возвращено в исходное состояние кристаллизацией из раствора. В случае химического растворения, представляющего собой гетерогенную реакцию, возврат к исходному твердому веществу кристаллизацией невозможен. Химическое растворение может сопровождаться выделением газообразных продуктов реакции или твердых веществ, блокирующих доступ растворителя к поверхности растворения.

Кроме полного растворения твердого тела существует выборочное растворение. В последнем случае вещество извлекается из пор инертных носителей, которые не взаимодействуют или слабо взаимодействуют с жидкостью, инертный носитель по завершении процесса сохраняется. Эти особенности обуславливают различие кинетических закономерностей процессов и, как следствие, обозначение их различными терминами – **растворение и экстрагирование**.

При растворении вещество, переходящее в раствор, на протяжении всего процесса контактирует с движущейся жидкостью через диффузионный слой небольшой толщины. В случае экстрагирования такой механизм наблюдается только в самом начале процесса, когда происходит вымывание растворяющегося вещества с поверхности твердых тел и из устьев пор. В дальнейшем граница межфазного взаимодействия непрерывно продвигается вглубь инертного носителя, площадь взаимодействия растворяющегося вещества с движущейся жидкостью уменьшается. Скорость процесса экстрагирования, при прочих равных условиях, ниже скорости растворения, так как путь диффузионного массопереноса при экстрагировании включает не только толщину диффузионного слоя, но и участки капилляров от зоны растворения до поверхности твердого тела, заполненные неподвижной жидкостью. И растворение, и экстрагирование завершаются переходом извлекаемого вещества в раствор. Однако по окончании

процесса экстрагирования часть раствора содержится в порах инертного носителя и теряется после его отделения от основного объема жидкости.

Основной закон кинетики растворения сформулирован А. Н. Щукаревым: плотность потока вещества с поверхности растворения пропорциональна концентрационному недонасыщению раствора. Математическое выражение закона Щукарева описывается уравнением:

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = KS(C_s - C_1), \quad (4.1)$$

где S – поверхность растворения, C_s и C_1 – концентрация насыщения и концентрация в основном объеме растворителя соответственно, K – коэффициент скорости растворения.

В общем случае сопротивление переходу вещества из твердой фазы в раствор описывается выражением (2.45), и соотношения значения констант диффузионной и межфазного перехода определяют режим протекания растворения.

Чаще всего скорость межфазного перехода высока, поэтому у поверхности растворения формируется слой насыщенного раствора, откуда вещество диффундирует через диффузионный слой в основной объем растворителя. Коэффициент скорости растворения в этом случае приблизительно равен коэффициенту массопереноса (2.42), и уравнение Щукарева (4.1) является, по сути, законом Фика для гетерогенных реакций, протекающих в диффузионном режиме.

Константа k , зависит от температуры и не зависит от гидродинамической обстановки в аппарате. Константа массопереноса β повышается с увеличением температуры, так как увеличивается D , снижается вязкость жидкости η и уменьшается толщина диффузионного слоя δ . Вместе с тем β существенно зависит от гидродинамической обстановки в системе, поскольку

$$\delta = \frac{d}{\sqrt{Re}}, \quad (4.2)$$

где d – характеристический размер твердого тела, Re – критерий Рейнольдса.

Описание кинетики частичного растворения имеет отличия от кинетики полного растворения вследствие следующих особенностей. Пористое тело, играющее роль инертного носителя, содержит

пустоты, и извлекаемое вещество находится либо в виде раствора, заполняющего поры, либо в виде твердого вещества, находящегося на поверхности пор или заполняющего их. В соответствии с этим рассматривать процессы экстрагирования растворимых и твердых компонентов можно по отдельности, хотя первый из них является завершающей стадией второго. Внутри пористого тела могут существовать открытые (сквозные и тупиковые) и закрытые поры, из которых целевой компонент без дополнительного измельчения твердого тела извлечь невозможно.

После смешения твердой и жидкой фаз одновременно начинаются процессы проникновения растворителя в поры под действием капиллярных сил и растворения целевых компонентов, находящихся на внешней поверхности пористых частиц и в устьях крупных капилляров. Проникновению растворителя препятствует воздух, находящийся в порах, из-за чего продолжительность процесса может быть значительной.

По мере извлечения целевого компонента фронт растворителя движется в глубину пористой частицы, оставляя инертную структуру в неизменном виде. На подвижной границе (фронте растворения) концентрация раствора равна концентрации насыщения $C = C_s$. В периферийном слое создается поле концентраций, изменяющееся в пространстве и времени. Его можно представить в виде поверхностей одинаковых концентраций (изоконцентрационных), постепенно перемещающихся вглубь пористого тела. Их вид зависит от размеров, формы и структуры пористого тела, размеров и формы пор.

На поверхности пористого тела концентрация извлекаемого компонента C_{Π} меньше C_s и больше, чем в основном объеме растворителя C_1 . Скорость диффузии вещества от фронта растворения к поверхности пористой частицы меньше скорости молекулярной диффузии вследствие извилистости пор, блокировки диффузионного потока инертным скелетом, торможения движения молекул стенками пор и других факторов. Для расчетов вместо коэффициента свободной молекулярной диффузии D используют коэффициент массопроводности D_m , который определяется как:

$$D_m = DK_{\text{эф}}, \quad (4.3)$$

где $K_{\text{эф}}$ – коэффициент, учитывающий влияние факторов системы, зависящих от строения пористого носителя.

Поток вещества из периферийного слоя пористого тела к поверхности частицы описывается уравнением, аналогичным первому закону Фика:

$$\frac{dm}{dt} = -DS \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (4.4)$$

в (4.4) градиент концентрации диффундирующего компонента определяется по нормали к поверхности пористого тела.

Такое же количество вещества отводится с поверхности частицы по механизму массопереноса, поэтому:

$$-D \frac{\partial C}{\partial x} = \beta(C_n - C_1). \quad (4.5)$$

Для сферических частиц последнее уравнение может быть переписано в виде:

$$-D \frac{\partial C}{\partial \phi} = Bio(C_n - C_1), \quad (4.6)$$

где $\phi = \frac{r}{R}$; r и R – радиусы сферической частицы и пористого тела соответственно.

Bio – **диффузионный критерий подобия**, уподобляющий диффузионные процессы с твердой фазой, описывается уравнением:

$$Bio = \frac{\beta R}{D}. \quad (4.7)$$

Возможны два предельных случая экстрагирования. Если $Bio \rightarrow \infty$ (практически при $Bio \geq 20$), то $C_n \rightarrow C$, и градиент концентрации внутри частиц достигает максимального значения. Такой режим называется **внутридиффузионным**, так как скорость процесса экстрагирования определяется скоростью диффузии в пористых частицах. Поскольку внешнедиффузионное сопротивление отсутствует, и величина $-D \frac{\partial C}{\partial x}$ – конечная, процесс экстрагирования во внутридиффузионном режиме протекает наиболее интенсивно. Скорость внутридиффузионного растворения выражается равенством:

$$\frac{dm}{dt} = \sqrt{\frac{2}{n+1} DkC^{n+1}}, \quad (4.8)$$

где n – порядок реакции на поверхности, а k – константа скорости поверхностного превращения.

Если коэффициент массопереноса мал и $Bio \ll 1$, то градиент концентрации внутри пористых частиц стремится к нулю, и распределение концентрации в них равномерное. Такой режим называется **внешнедиффузионным**, так как скорость процесса лимитируется скоростью диффузии извлекаемого компонента с поверхности частиц. Скорость внешнедиффузионного растворения с учетом (2.51) описывается уравнением:

$$\frac{dm}{dt} = \beta C_1 = \frac{NuD}{d} C_1. \quad (4.9)$$

По окончании растворения твердого вещества процесс экстрагирования переходит в стадию извлечения раствора. В этот момент доля неизвлеченного компонента w_n в пористых частицах составляет:

$$w_n = \frac{(1 - m_c) \bar{C}_n}{\bar{C}_0}, \quad (4.10)$$

где m_c – объемная доля инертного скелета в пористых частицах, \bar{C}_0 и \bar{C}_n – средние объемные концентрации целевого компонента в пористых частицах в начальный момент времени и в момент полного растворения твердого вещества.

В зависимости от режима экстрагирования (внешне- или внутридиффузионного), \bar{C}_n может находиться в диапазоне от C_1 до C_s . В равновесных условиях процесс экстрагирования заканчивается, когда концентрация раствора в пористых частицах станет равной концентрации в основном объеме экстрагента C_1^* . Если обозначить через B отношение объема пор в частицах $(1 - m_c)$ к общему объему экстрагента, то равновесная концентрация в объеме экстрагента будет равна:

$$C_1^* = \frac{\bar{C}_n + B\bar{C}_0}{1 + B}, \quad (4.11)$$

а доля неизвлеченного компонента:

$$w_n = \frac{(1 - m_c)}{1 + B} \left(B + \frac{\overline{C_n}}{C_0} \right). \quad (4.12)$$

Если $\overline{C_n} = 0$, то

$$w_n = B \frac{(1 - m_c)}{1 + B}. \quad (4.13)$$

Таким образом, в процессе экстрагирования из пористых тел в отличие от процессов растворения никогда не достигается полного извлечения целевого компонента, т. е. значения $w_n = 0$.

Испарение (парообразование), переход вещества из конденсированной (твердой или жидкой) фазы в газообразную (пар). Испарение твердого тела называется сублимацией (возгонкой), а парообразование в объеме жидкости – кипением. Обычно под испарением понимают парообразование на свободной поверхности жидкости в результате теплового движения ее молекул при температуре ниже точки кипения, соответствующей давлению газовой среды, расположенной над указанной поверхностью. При этом молекулы, обладающие достаточно большой кинетической энергией, вырываются из поверхностного слоя жидкости в газовую среду; часть их отражается обратно и захватывается жидкостью, а остальные безвозвратно ею теряются.

Испарение – эндотермический процесс, при котором поглощается теплота испарения, затрачиваемая на преодоление сил молекулярного сцепления в жидкой фазе и на работу расширения при превращении жидкости в пар.

Скорость испарения определяется поверхностной плотностью потока пара $j_{\text{п}}$, проникающего за единицу времени в газовую фазу с единицы поверхности жидкости

$$v_{\text{исп}} = \frac{j_{\text{п}}}{\tau S}. \quad (4.14)$$

Наибольшее значение $j_{\text{п}}$ достигается в вакууме. При наличии над жидкостью относительно плотной газовой среды испарение замедляется вследствие того, что скорость удаления молекул пара от поверхности жидкости в газовую среду становится малой по сравнению со скоростью испускания их жидкостью. При этом у поверхности раздела фаз образуется слой парогазовой смеси, практически насыщен-

ный паром. Парциальное давление и концентрация пара в данном слое выше, чем в основной массе парогазовой смеси.

Если жидкость и парогазовая смесь неподвижны, и влияние свободной конвекции в них незначительно, удаление образовавшегося при испарении пара от поверхности жидкости в газовую среду происходит в основном в результате молекулярной диффузии.

Скорость изотермического испарения при однонаправленной диффузии пара в расположенный над поверхностью жидкости неподвижный слой бинарной парогазовой смеси толщиной l может быть найдена по **формуле Стефана** (4.15). Выполнение данного равенства возможно в стационарном процессе при диффузии компонента по нормали от плоскости испарения, что возможно осуществить при испарении жидкости в узком капилляре с большим значением высоты капилляра над площадью испарения:

$$j_{\text{п}} = (D/RT)(p/l) \ln [(p - p_0)/(p - p_s)], \quad (4.15)$$

где p – давление парогазовой смеси, p_s , p_0 – парциальные давления пара у поверхности раздела и на наружной границе слоя смеси, l – длина капилляра над плоскостью испарения. Значение p_0 принимают равным нулю в случае полного удаления паров у среза трубки, что выполняется, например, при удалении паров методом увлечения.

В общем случае (движущиеся жидкость и газ, неизотермические условия) в прилегающем к поверхности раздела фаз пограничном слое жидкости переносу импульса сопутствует перенос теплоты, а в пограничном слое газа (парогазовой смеси) происходят взаимосвязанные тепло- и массоперенос. При этом для расчета скорости испарения используют экспериментальные коэффициенты тепло- и массоотдачи, а в относительно более простых случаях – приближенные методы численных решений системы дифференциальных уравнений для сопряженных пограничных слоев газовой и жидкой фаз.

Интенсивность массообмена при испарении зависит от разности химических потенциалов пара у поверхности раздела и в основной массе парогазовой смеси. Однако если баро- и термодиффузией можно пренебречь, разность химических потенциалов заменяют разностью парциальных давлений или концентраций паров и принимают:

$$j_{\text{п}} = \beta_p (p_{\text{п.гр}} - p_{\text{п.осн}}) = \beta_p p (y_{\text{п.гр}} - y_{\text{п.осн}}),$$

или

$$j_{\text{п}} = \beta_c (c_{\text{п.гр}} - c_{\text{п.осн}}), \quad (4.16)$$

где β_p, β_c – коэффициент массопереноса, p – давление смеси, $p_{\text{п}}$ – парциальное давление пара, $y_{\text{п}} = p_{\text{п}} / p$ – молярная концентрация паров, $c_{\text{п}} = r_{\text{п}} / r$ – массовая концентрация паров, $r_{\text{п}}, r$ – локальные плотности паров и смеси; индексы означают: «гр» – у границы раздела фаз, «осн» – в основной массе смеси.

Плотность потока теплоты, отдаваемой при испарении жидкостью, согласно (2.49):

$$q = a_{\text{ж}}(T_{\text{ж}} - T_{\text{гр}}) = r j_{\text{п}} + a_{\text{г}}(T_{\text{гр}} - T_{\text{г}}),$$

где $a_{\text{ж}}, a_{\text{г}}$ – коэффициент теплоотдачи со стороны жидкости и газа; r – теплота испарения.

Если $T_{\text{гр}} \sim T_{\text{ж}}$, то при расчете испарения могут приниматься во внимание только тепло- и массообмен в газовой фазе. При относительно малой интенсивности массообмена приближенно справедлива аналогия между процессами тепло- и массопереноса, из которой следует:

$$Nu / Nu_0 = Sh / Sh_0,$$

где Sh – **число Шервуда** для диффузионной составляющей потока пара. Число Шервуда описывается выражением:

$$Sh = (\beta_p y_{\text{п.гр}} d) / D_p = (\beta_c c_{\text{п.гр}} d) / D, \quad (4.17)$$

где d – характерный размер поверхности испарения, $D_p = D/RT$ – коэффициент диффузии, отнесенный к градиенту парциального давления пара. Значения β_p и β_c вычисляются по соотношениям (4.16), числа Nu_0 и Sh_0 при $j_{\text{п}} \rightarrow 0$ могут определяться по данным для отдельно происходящих процессов тепло- и массообмена. Число Sh_0 для суммарного (диффузионного и конвективного) потока пара находят делением Sh на молярную ($y_{\text{п.гр}}$) или массовую ($c_{\text{п.гр}}$) концентрацию газа у поверхности раздела в зависимости от того, к какой движущей силе массообмена отнесен коэффициент β . Уравнения подобия для Nu и Sh при испарении включают параметры, учитывающие влияние поперечного потока пара и степени неоднородности парогазовой смеси (отношения молярных масс или газовых постоянных ее компонентов) на профили, скорости, температуры или концентраций в сечении пограничного слоя.

При малых $j_{\text{п}}$, существенно не нарушающих гидродинамический режим движения парогазовой смеси (например, при испарении воды в атмосферный воздух) и подобие граничных условий полей темпера-

тур и концентраций, влияние дополнительных аргументов в уравнениях подобия незначительно и им можно пренебречь, принимая, что $Nu = Sh$. При испарении многокомпонентных смесей указанные закономерности сильно усложняются. При этом теплоты испарения компонентов смеси и составы жидкой и парогазовой фаз, находящихся между собой в равновесии, различны и зависят от температуры. При испарении бинарной жидкой смеси образующаяся смесь паров относительно богаче более летучим компонентом, исключая только азеотропные смеси, испаряющиеся в точках экстремума (максимума или минимума) кривых состояния как чистая жидкость.

Примеры решения задач

Пример 4.1.1

Определите соотношение радиусов пор в различных экстрагентах, если в идентичных условиях в процессе растворения на поверхности пористого катализатора толщина диффузионного слоя увеличивается на 20 %.

Решение

Подобие диффузионных процессов в реакциях с твердой фазой обуславливает критерий подобия Bio . С учетом (4.7) и теории подобия:

$$Bio_1 = Bio_2 \implies \frac{\beta_1 R_1}{D} = \frac{\beta_2 R_2}{D},$$

определение коэффициента массопереноса задается уравнением (2.42), с учетом этого преобразуем предыдущее выражение:

$$\frac{R_1}{\delta_1} = \frac{R_2}{\delta_2}.$$

По условию задачи $\delta_2 = 1,2 \delta_1$, получаем:

$$\frac{R_2}{R_1} = 1,2.$$

Ответ: $R_2/R_1 = 1,2$.

Пример 4.1.2

В процессе растворения на пористой поверхности доля извлеченного компонента составила 74 %. Рассчитайте суммарный объем пор, если концентрация растворяемого вещества в ходе реакции увеличилась на 80 % от исходной.

Решение

Согласно (4.10), суммарный объем пор определяет выражение $(1 - m_c)$. По условию задачи рассчитаем $\overline{C}_n = 0,8\overline{C}_0$ и долю неизвлеченного компонента:

$$w_n = 1 - 0,74 = 0,26,$$

подставим в (4.10) и вычислим:

$$w_n = \frac{(1 - m_c)\overline{C}_n}{\overline{C}_0} \implies (1 - m_c) = w_n \frac{\overline{C}_0}{\overline{C}_n} \implies (1 - m_c) = 0,26 / 0,8 = 0,33.$$

Ответ: суммарный объем пор = 33 % от общего объема экстрагента.

Пример 4.1.3

Определите, в каком из режимов, внешне- или внутридиффузионном, протекает процесс растворения на пористом катализаторе, если известно, что при среднем диаметре пор $3 \cdot 10^{-3}$ см значение экспериментальной константы скорости составило $k_s = 2,7 \cdot 10^{-3}$ см/с, а значение константы скорости химической реакции на границе раздела фаз $k = 7,35 \cdot 10^{-2}$ см/с. Коэффициент диффузии растворяемого вещества $D = 8 \cdot 10^{-6}$ см²/с.

Решение

Значение критерия подобия Bio определяет режим протекания диффузии на пористой поверхности, рассчитаем его значение из уравнения (4.7). Коэффициент массопереноса вычислим из (2.45):

$$\frac{1}{k_s} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\beta} \implies \frac{1}{\beta} = \frac{1}{k_s} - \frac{1}{k} = 356,8 \implies \beta = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ см/с};$$

$$Bio = \frac{\beta R}{D} \implies Bio = \frac{2,8 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 10^{-6}} = 0,525.$$

При значении $Bio < 1$ процесс протекает во внешнедиффузионном режиме.

Ответ: внешнедиффузионный режим.

Пример 4.1.4

Определите скорость испарения хлорпикрина CCl_3NO_2 в воздух при $T = 25$ °С (процесс стационарный, газы идеальные) при следующих условиях: испарение происходит в тонком длинном капилляре с площадью

$S = 1 \text{ мм}^2$ и высотой над плоскостью испарения $l = 11,14 \text{ см}$ при атмосферном давлении $p = 770 \text{ мм рт. ст.}$, и следующими характеристиками хлорпикрина: $p_s(\text{CCl}_3\text{NO}_2) = 23,81 \text{ мм рт. ст.}$, $D = 0,088 \text{ см}^2/\text{с}$.

Решение

В стационарном режиме скорость испарения рассчитывается по уравнению Стефана (4.15), вычислим ее с учетом площади испарения, примем значение $p_0 = 0$ и приведем исходные данные к единицам СИ:

$$j_{\text{п}} = (0,088 \cdot 10^{-4} / 8,31 \cdot 298)(102\,656 / 11,14 \cdot 10^{-2})$$

$$\ln [(102\,656 - 0) / (102\,656 - 3174,3)] \cdot 1 \cdot 10^{-6} = 1,04 \cdot 10^{-10} \text{ моль/с.}$$

Ответ: $j_{\text{п}} = 1,04 \cdot 10^{-10} \text{ моль/с}$.

Контрольные вопросы и задания

1. Объясните различие между физическим и химическим растворением.
2. Чем отличается растворение от экстрагирования?
3. Объясните механизм экстрагирования.
4. Сформулируйте закон Шукарева.
5. Запишите закон растворения в интегральной форме.
6. Объясните физический смысл критерия подобия Bio .
7. Для частиц какой формы применим критерий подобия Bio ?
8. Что такое внутридиффузионное растворение?
9. Запишите уравнение для расчета скорости внешнедиффузионного растворения.
10. Какие значения критерия Bio определяют режим диффузионного растворения на пористой поверхности?
11. Сформулируйте выражение для определения доли неизвлеченного компонента.
12. Как можно рассчитать объемную долю пор в экстрагенте?
13. Какие параметры определяют скорость внутридиффузионного растворения?
14. Чему равна доля неизвлеченного компонента при значении средней объемной концентрации целевого компонента в пористых частицах в момент полного растворения твердого вещества $\overline{C}_n = 0$?
15. При каких условиях возможно протекание процессов испарения и сублимации?
16. Охарактеризуйте процесс испарения с точки зрения термодинамики.

17. Как определяется скорость испарения?
18. Запишите формулу Стефана, при каких условиях она реализуется?
19. Что характеризует критерий подобия Шервуда?

4.2. Кинетика твердофазных реакций

К твердофазным реакциям относят реакции с участием твердых реагентов и/или продуктов. Характерными особенностями таких превращений являются малые изменения значений энтальпии и энтропии, а также локализация реакционной зоны на поверхности раздела фаз. Общая поверхность и толщина реакционной зоны могут быть различными и зависят как от природы исследуемого процесса, так и от условий его осуществления. Тенденция реагентов к взаимному растворению способствует расширению реакционной зоны, а изменение степени смешения реагентов изменяет протяженность реакционной зоны на много порядков. Последнее может быть достигнуто, если реакционную смесь получают не механическим смешением, а химическими методами, включая соосаждение, кристаллизацию солевых твердых растворов в квазиравновесных условиях и криохимический синтез.

Большинство твердофазных реакций протекает в несколько элементарных стадий. Один из предлагаемых механизмов состоит из шести стадий:

- 1) «покрывание» одного из реагентов другим (в качестве покрывающего выступает более летучий или легкоплавкий компонент);
- 2) активирование реагентов благодаря адсорбции и образованию поверхностных молекулярных пленок;
- 3) дезактивация поверхности;
- 4) активирование реагентов путем объемной диффузии;
- 5) образование кристаллического продукта реакции;
- 6) отжиг дефектов в кристаллической решетке продукта.

В зависимости от условий осуществления реакции соотношение между различными элементарными стадиями изменяется. Все стадии, кроме лимитирующей, осуществляются в равновесных или квазиравновесных условиях.

Для количественной характеристики гетерогенных процессов, к числу которых относятся твердофазные реакции, вводят понятие степени превращения. Степень превращения определяется соотношением

$$\alpha_i = N_i / N_{i0}, \quad (4.18)$$

где N_{i0} и N_i – число молей i -го реагента соответственно в исходной системе и к моменту времени t , прошедшему от начала взаимодействия.

Понятие степени превращения существенно отличается от понятия концентрации. Если концентрация при фиксированных давлении и температуре однозначно характеризует систему, то степень превращения не является однозначной характеристикой гетерогенной системы даже при фиксированных параметрах состояния.

Действительно, одна и та же степень превращения может быть реализована в разнообразных системах одинакового состава, отличающихся структурой реакционной зоны, в которой первоначально возникает, а в дальнейшем накапливается продукт реакции.

Сложный характер твердофазного взаимодействия должен отражаться на кинетических кривых $\alpha = f(t)$, что имеет место на рис. 3.3. Разумеется, форма кинетической кривой связана с характером процессов, составляющих твердофазную реакцию. Индукционный период характеризует стартовые изменения системы (переориентация частиц за счет сглаживания их поверхности, испарение и конденсация легколетучего компонента, искажение решетки, диффузия вдоль поверхности и дислокаций), следствием которых является не накопление продукта, а создание хорошего контакта между реагентами, т. е. увеличение размеров реакционной зоны. Чтобы установить, вклад какого из перечисленных процессов в увеличение контактов является доминирующим, следует наряду со скоростью и степенью превращения изучить скорость усадки порошкообразных прессовок и интенсивность взаимной диффузии.

Период быстрого роста скорости реакции, по-видимому, связан с образованием и ростом ядер продукта в реакционной зоне. Этот процесс в ряде случаев может быть более сложным и включать взаимное растворение реагентов с последующим распадом твердого раствора и образованием в результате распада зародышей продукта. Скорость реакции, достигнув максимума, начинает снижаться, когда растущие зародыши продукта сливаются, образуя сплошной слой, который постепенно смещается вглубь реагирующих частиц.

Сигмоидный характер кривой степени превращения $\alpha = f(t)$ проявляется не во всех случаях. При осуществлении твердофазных реакций в порошкообразных смесях, особенно с участием активных реагентов, на кривых зависимости степени превращения от времени час-

то не наблюдают первых двух участков, отвечающих индукционному периоду и периоду роста скорости реакции. В качестве примера на рис. 4.1 представлены кинетические кривые взаимодействия оксидов цинка и железа при различных температурах. Максимальная скорость превращения, характеризуемая тангенсом угла наклона кривой $\alpha = f(t)$, наблюдается уже в начальный момент времени; при дальнейшей изотермической выдержке скорость реакции монотонно падает.

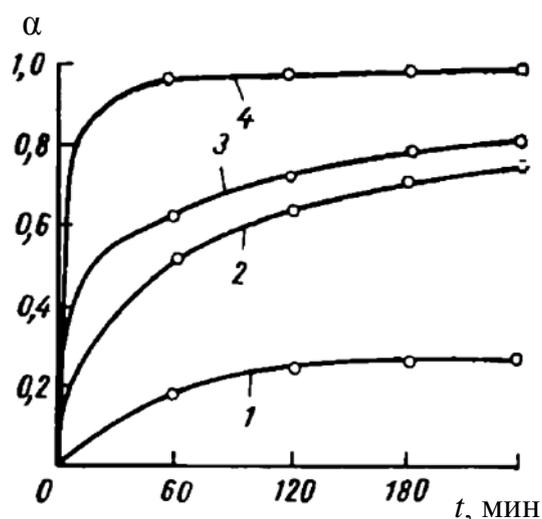


Рис. 4.1. Степень превращения в системе $ZnO_4 - Fe_2O_3 = ZnFe_2O_4$ в атмосфере кислорода как функция времени при 750 (1), 800 (2), 850 (3) и 900 °C (4)

Непосредственным результатом экспериментов в изотермических условиях является получение кинетической кривой зависимости степени превращения от времени, которую далеко не всегда можно описать простой функцией. Вместе с тем основную часть кинетической кривой часто удается выразить уравнением:

$$\alpha_i = kt^n, \quad (4.19)$$

где n может изменяться в широких пределах, от 0,125 до 22,8. Значение n нельзя отождествлять с порядком реакции, ибо концентрация реагентов в реакционной смеси не является однозначной функцией времени, а изменяется дискретно в объеме системы.

Математическую обработку кинетических данных можно выполнять двояким способом:

1) чисто формально, с целью найти уравнение, наилучшим образом описывающее эксперимент, при этом параметры этого уравнения не имеют конкретного физического смысла;

2) с использованием кинетических уравнений, основанных на определенных моделях взаимодействия твердых тел, в данном случае параметры этих уравнений связаны с природой происходящих процессов.

Использование формального подхода заключается в решении дифференциальным или интегральным способом уравнения скорости превращения, основанного на применении закона действия масс:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = - \frac{\partial(1 - \alpha)}{\partial t} = k(1 - \alpha)^n, \quad (4.20)$$

где n – показатель степени, величина, формально аналогичная порядку реакций в газах и жидких системах.

Дифференциальный метод заключается в применении уравнения (4.20) в логарифмической форме:

$$\ln \frac{\partial \alpha}{\partial t} = \ln k + n \ln(1 - \alpha). \quad (4.21)$$

Невысокая точность определения скорости превращения $d\alpha/dt$ ограничивает возможности дифференциального метода.

При интегрировании уравнения (4.21) в пределах от 0 до t получается выражение:

$$\frac{1}{1 - n} [1 - (1 - \alpha)^{1-n}] = kt. \quad (4.22)$$

Логарифмирование выражения (4.22) позволяет определить значение n следующим образом:

$$(1 - n) \ln(1 - \alpha_2) + \ln \frac{[(1 - \alpha_1) / (1 - \alpha_2)]^{1-n} - 1}{(1 - n)k} = \ln(t_2 - t_1), \quad (4.23)$$

где α_1 и α_2 – степени превращения, соответствующие изотермическим выдержкам t_1 и t_2 .

Значение n определяют графически, построив зависимость $\ln(1 - \alpha_2)$ от $\ln(t_2 - t_1)$, которая является линейной при постоянном соотношении $(1 - \alpha_1)/(1 - \alpha_2)$.

При определении кинетических параметров методами, основанными на конкретных физических моделях твердофазного взаимодействия, выделяют лимитирующую стадию процесса.

В качестве лимитирующей стадии рассматривают:

- а) объемную диффузию реагентов через слой продукта реакции;
- б) взаимодействие исходных компонентов в реакционной зоне на границе раздела фаз;
- в) образование и рост зародышей новой фазы, являющейся продуктом реакции (рассмотрено в п. 3.3).

К **диффузионным моделям** относят **уравнение Таммана**, установленное экспериментально:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = k / x, \quad (4.24)$$

где x – толщина слоя продукта; k – константа, зависящая от свойств реагентов и условий процесса.

Чтобы применить уравнение (4.24) для описания кинетики процессов в порошкообразных системах, Яндер рассмотрел модель, основанную на следующих предпосылках.

1. Порошкообразный компонент A состоит из одинаковых по размеру сферических частиц с начальным радиусом R_0 .

2. Компонент B благодаря высокой поверхностной диффузии быстро образует непрерывный слой продукта реакции на поверхности частиц A . Это предположение оправдывается, если соотношение R_A / R_B достаточно велико и компонент B присутствует в избытке по сравнению с компонентом A .

3. Твердофазное взаимодействие лимитируется объемной диффузией компонента B через слой продукта к компоненту A (односторонняя диффузия).

4. Продукт реакции не образует твердых растворов с реагентами.

5. Отношение объема продукта к объему прореагировавшего материала близко к единице.

6. Коэффициент диффузии транспортируемых частиц не изменяется во времени, а активность реагентов на границе реакционного слоя остается постоянной.

7. Толщина слоя продукта изменяется во времени по параболическому закону.

Полученное выражение:

$$F(\alpha) = (1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = \frac{2kDt}{R_0^2} = k_{\text{Я}}t \quad (4.25)$$

называют **уравнением Яндера**. Данное уравнение удовлетворительно описывает процесс лишь при малых степенях превращения $\alpha \approx 0,2-0,4$.

Гинстлинг и Броунштейн рассмотрели кинетическую модель, используя все предпосылки Яндера, за исключением предположения о параболическом законе роста слоя продукта. С учетом этого уравнение Яндера (4.25) трансформируется в **уравнение Гинстлинга–Броунштейна**:

$$F(\alpha) = 1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = \frac{2k}{R_0^2} = k_{ГБ}t. \quad (4.26)$$

Картер улучшил рассмотренную модель, приняв во внимание, что эквивалентные объемы продуктов реакции и покрываемого реагента различаются.

$$F(\alpha, z) = \frac{z}{z-1} - (1 - \alpha)^{2/3} - \frac{[1 + \alpha(z-1)]^{2/3}}{z-1} = \frac{2kDt}{R_0^2} = k_{КВ}t, \quad (4.27)$$

где z – отношение эквивалентных объемов продукта и покрываемого реагента. Соотношение (4.27), получившее название **уравнения Картера–Валенси**, в ряде случаев трудно использовать из-за отсутствия данных, необходимых для расчетов z .

Долгое время для описания любых реакций между порошками использовали только кинетические уравнения, основанные в той или иной мере на предпосылках Яндера и, в частности, на предположении об образовании продукта путем односторонней диффузии покрывающего компонента вглубь зерен, покрытых продуктом. Однако возможны такие реакции, которые осуществляются за счет односторонней диффузии частиц реагентов A через слой продукта наружу к поверхности раздела фаз AB/A , где и происходит рост слоя продукта. Очевидно, что при соблюдении всех остальных предпосылок, заложенных в моделях Яндера, Картера–Валенси и Гинстлинга, можно вывести следующие кинетические уравнения:

Модель анти-Яндера:

$$F(\alpha) = [(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^2 = k t. \quad (4.28)$$

Модель анти-Гинстлинга:

$$F(\alpha) = 1 + 2/3\alpha - (1 + \alpha)^{2/3} = k t. \quad (4.29)$$

Модель анти-Картера–Валенси:

$$F(\alpha) = 1/z + 2/3\alpha - \frac{(1 + \alpha z)^{2/3}}{z} = k t. \quad (4.30)$$

Если продукт реакции образуется путем противодиффузии частиц реагентов через слой продукта, что описывает **модель Вагнера**, то кинетика реакции зависит от соотношения двух величин: γ – отношения объемов продукта реакции, образовавшегося на внешней и внутренней поверхностях слоя AB за счет диффузии частиц реагентов A и B соответственно, и z – отношения эквивалентных объемов продукта реакции и реагента A .

1. Если $\gamma = z - 1$, то кинетика взаимодействия описывается уравнением Картера–Валенси.

2. При $0 \leq \gamma < z - 1$ реакция протекает преимущественно путем диффузии компонента B ; кинетика также описывается уравнением Картера–Валенси.

3. При $\gamma \rightarrow \infty$ весь продукт образуется на внешней поверхности слоя AB за счет односторонней диффузии A , т. е. реализуется модель анти-Яндера (4.28).

Если диффузия через слой продукта происходит настолько быстро, что реагенты не успевают взаимодействовать друг с другом, то локальное равновесие на границе раздела фаз отсутствует, и скорость переноса в целом **лимитируется реакцией на границе раздела фаз**. В этом случае химический процесс на границе реакционной зоны может быть лимитирующей стадией, если фаза продукта по тем или иным причинам не образует непрерывного слоя. Тогда скорость взаимодействия определяется величиной доступной межфазной поверхности реагентов, и процесс является топохимическим. Кинетические уравнения, связывающие степень превращения с продолжительностью процесса, были получены исходя из следующих предположений:

а) скорость реакции контролируется на границе раздела фаз;

б) скорость реакции пропорциональна поверхности реагента, не вступившего в реакцию;

в) зародышеобразование происходит практически мгновенно, так что поверхность каждой частицы покрыта непрерывным слоем продукта.

Если скорость реакции пропорциональна поверхности непрореагировавшей части компонента A , а частицы его представляют собой сферы одинакового размера, то

$$\frac{\partial V}{\partial t} = kS, \quad (4.31)$$

где V и S – объем и поверхность непрореагировавшей части частиц соответственно.

Если начальный объем был равен V_0 , то для сферических частиц:

$$1 - \alpha = \frac{V_t}{V_0} = \frac{4/3\pi R_t^3}{4/3\pi R_0^3} \quad (4.32)$$

или

$$R_t^2 = (1 - \alpha)^{2/3} R_0^2, \quad (4.33)$$

где R_0 – начальный радиус частиц реагента; R_t – радиус частиц, не прореагировавших к моменту t .

Скорость изменения степени превращения выражается дифференцированием уравнения (4.32) по времени:

$$-\frac{\partial(1 - \alpha)}{\partial t} = \frac{\partial(V_t / V_0)}{\partial t} = \frac{kS_t}{V_0}. \quad (4.34)$$

Интегрирование (4.34) при граничном условии $\alpha = 0$ при $t = 0$ определяет скорость гетерогенной реакции при лимитирующей стадии превращения на границе раздела как:

$$F(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{k t}{R_0}. \quad (4.35)$$

Уравнение (4.35) носит название **уравнения сокращающейся сферы**.

Если частицы реагента имеют форму круглого диска или цилиндра с сокращающимся в процессе реакции диаметром, то соотношение между степенью превращения и временем выражается уравнением (4.36):

$$F(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/2} = \frac{k t}{R_0}. \quad (4.36)$$

Из уравнения (4.31) следует, что

$$-\frac{\partial(4/3\pi R_t^3)}{\partial t} = k4\pi R_t^2; \quad -\frac{\partial R_t}{\partial t} = k. \quad (4.37)$$

Выражения (4.37) показывают, что радиус частицы уменьшается с постоянной скоростью. Согласно уравнениям (4.35) и (4.36), константа скорости реакции, лимитируемой процессами на границе фаз, равна отношению скорости, с которой граница фаз продвигается внутрь реагента, к начальному радиусу частиц. Итак, константа скорости в этом случае обратно пропорциональна радиусу, тогда как для диффузионных моделей она обратно пропорциональна квадрату радиуса.

Примеры решения задач

Пример 4.2.1

При исследовании кинетики реакций взаимодействия оксида кобальта (II) с хлоридом аммония при температуре 563 К получены следующие данные:

t , мин	5	10	20	30	40
α	0,19	0,46	0,68	0,88	1

Определите лимитирующую стадию твердофазной реакции, вычислите значение константы скорости реакции.

Решение

Для определения лимитирующей стадии необходимо выбрать уравнение, наиболее корректно описывающее экспериментальные данные.

Уравнение Яндера (4.35) применим для диффузионной области протекания процесса.

Уравнение сокращающейся сферы (4.25) – для кинетической области протекания процесса.

Уравнение Ерофеева (3.26) – для лимитирующей стадии – зародышеобразования.

Представим экспериментальные данные в линейной форме для каждого из выбранных методов:

Уравнение Яндера					
$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^{1/2} \cdot 10^2$	0,451	3,39	9,82	25,3	100
Уравнение сокращающейся сферы					
$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	0,067	0,184	0,313	0,503	1,000
Уравнение Ерофеева					
$\ln t$	1,60	2,30	2,99	3,40	3,79
$\ln(-\ln(1 - \alpha))$	-1,56	-0,48	0,13	0,75	∞

По полученным данным строятся графические зависимости (рис. 4.2 и 4.3).

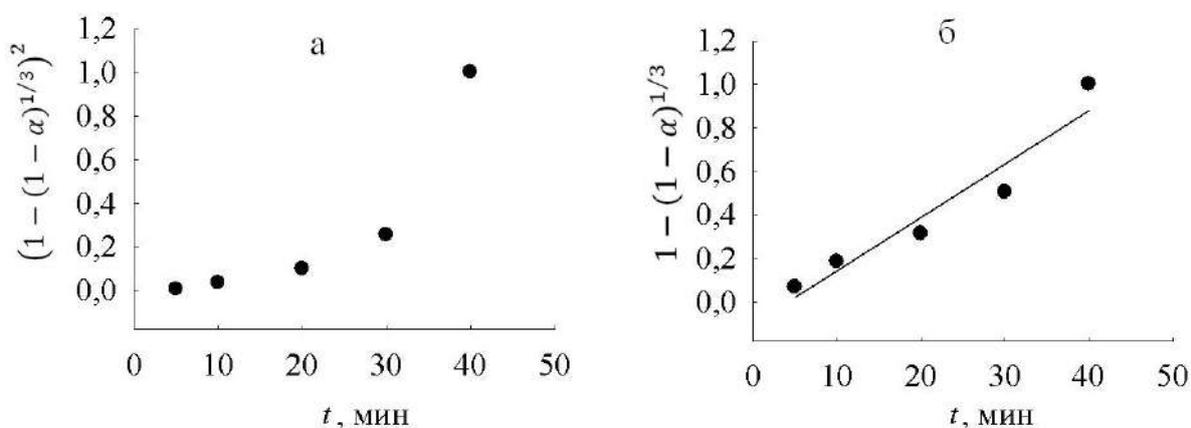


Рис. 4.2. Зависимости для определения лимитирующей стадии твердофазной реакции:
а – уравнение Яндера, б – уравнение сокращающейся сферы

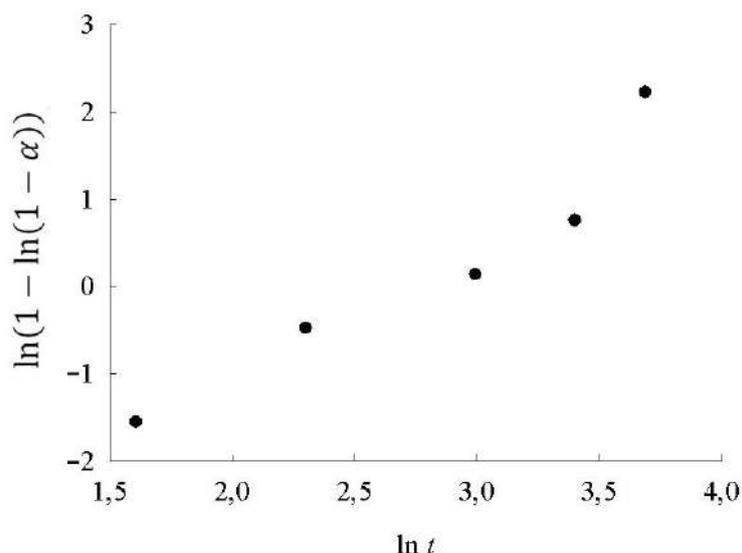


Рис. 4.3. Зависимости для определения лимитирующей стадии твердофазной реакции по уравнению Ерофеева

Линеаризация экспериментальных данных показала, что наиболее подходящим уравнением, описывающим кинетику взаимодействия оксида кобальта (II) с хлоридом аммония, является уравнение сокращающейся сферы. Данное уравнение имеет наибольшее значение коэффициента корреляции $R = 0,984$, по сравнению с таковыми значениями $R = 0,917$ и $0,882$ для уравнений Ерофеева и Яндера соответственно.

Значение константы скорости реакции определяем по значению тангенса угла наклона прямой в координатах уравнения сокращающейся сферы. Полученное значение составляет $k = 2,45 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

Ответ: реакция протекает в кинетической области, описываемой уравнением сокращающейся сферы со значением $k = 2,45 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

Пример 4.2.2

Определено, что кинетика реакции взаимодействия оксида кобальта (II) с хлоридом аммония описывается кинетическим уравнением сокращающейся сферы. Из экспериментальных данных, полученных при разных температурах, определите значение энергии активации данной реакции.

t , мин	5	10	20	30	40
α (523 К)	0,08	0,21	0,42	0,69	0,81
α (563 К)	0,19	0,46	0,68	0,88	1,00
α (583 К)	0,19	0,59	0,82	1,00	1,00

Решение

Для определения значения энергии активации необходимо оценить значения констант скорости реакции при разных температурах, для чего построим графическую зависимость в координатах уравнения Яндера. Вычислим значения k при разных температурах и из графической зависимости в координатах $\ln k - f(1/T)$ определим значение энергии активации.

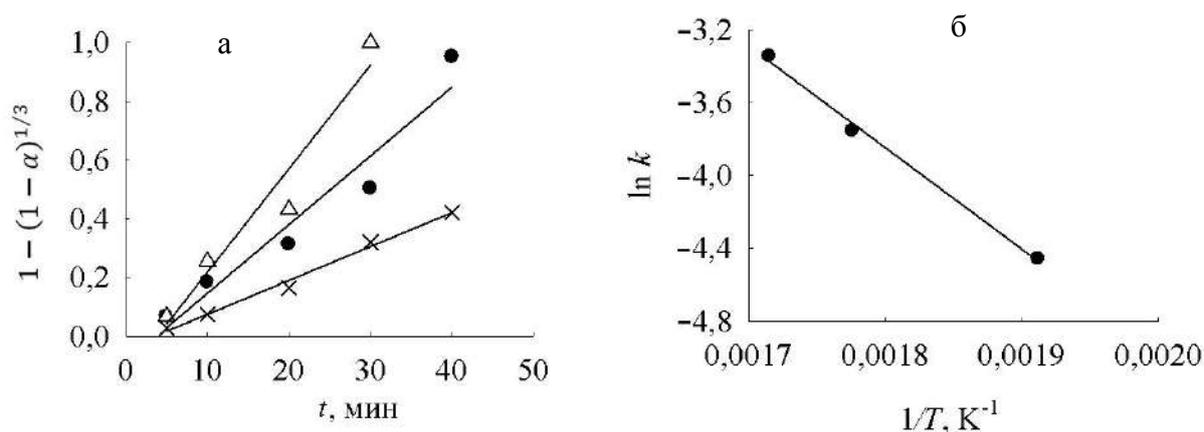


Рис. 4.4. Зависимости для определения кинетических и энергетических параметров твердофазной реакции: а – зависимость по уравнению сокращающейся сферы, б – линейная форма уравнения Аррениуса

Значение энергии активации определим из тангенса угла наклона прямой на рис. 4.4 (б), который равен $\operatorname{tg} \alpha = -5573 \text{ К}$. Отсюда рассчитанное значение энергии активации составило $E_a = 46,3 \text{ кДж/моль}$.
Ответ: $E_a = 46,3 \text{ кДж/моль}$.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие реакции называют твердофазными? Каковы особенности данных реакций?
2. Опишите механизм твердофазной реакции.
3. Что такое степень превращения вещества?
4. Охарактеризуйте особенности кинетических кривых $\alpha = f(t)$.
5. Перечислите методы решения кинетических уравнений твердофазных реакций.
6. Какие лимитирующие стадии выделяют при описании кинетики твердофазных реакций?
7. Каковы предпосылки модели Яндера?
8. Чем отличаются уравнения Яндера и Гинстлинга–Броунштейна?
9. В чем принципиальное отличие моделей Яндера и анти-Яндера?
10. Какие положения лежат в основе модели Вагнера?
11. Запишите уравнение сокращающейся сферы. При каких условиях протекания твердофазного процесса оно выполнимо?

4.3. Кинетика гетерогенных реакций взаимодействия с кислородом. Окисление. Горение

Гетерогенные реакции взаимодействия с кислородом очень многообразны. Взаимодействия могут протекать медленно и с поглощением тепла, но также могут происходить быстро с выделением огромного количества тепла. Первые из них можно отнести к классическим реакциям окисления, которые приводят к образованию продукта реакции – окалины, вторые – к реакциям горения. Иногда горение определяют как быстрое окисление.

Механизм и кинетика этих процессов описываются разными способами. Скорость окисления зависит в первую очередь от типа продукта, образующегося на поверхности реагента.

Известны два вида оксидных слоев, различающихся по структуре – **пористые и компактные плотные слои**. Первые не препятствуют, а вторые, наоборот, препятствуют дальнейшему проникновению кислорода к поверхности металла. Данный факт и определяет кинетику окисления.

Если слои оксида пористые и не препятствуют доступу кислорода к неокисленному металлу, то скорость окисления не зависит от толщины образующегося оксидного слоя x , и слой растет с постоянной скоростью.

Реакция в данном случае будет протекать в кинетическом режиме и описываться уравнением:

$$v = \frac{dx}{dt} = kC_0, \quad (4.38)$$

где C_0 – концентрация кислорода на поверхности раздела фаз. Интегрирование уравнения (4.38) определяет **линейный закон роста оксидной пленки**:

$$x = C_0 k t = k t. \quad (4.39)$$

Если оксидный слой плотный, беспористый, то он играет роль защитного барьера между внешней газовой средой и неокисленным металлом. Дальнейший рост этого слоя определяется двумя стадиями: 1) реакциями на поверхности раздела «металл-оксид» и «оксид-кислород»; 2) переносом реагирующего вещества (продуктов первой стадии) сквозь слой оксида посредством диффузии. Скорость всего процесса определяется наиболее медленной из этих двух стадий. В случае, когда скорость окисления контролируется диффузией:

$$v = \frac{dx}{dt} = \beta(C_0 - C_x). \quad (4.40)$$

Если $C_x = 0$ (скорость химического превращения велика, и кислород не успевает накапливаться на поверхности металла), то интегрирование (4.39) приводит к **параболическому закону окисления**:

$$x^2 = 2 D C_0 t = k t. \quad (4.41)$$

Если скорость химического превращения сопоставима с диффузионной составляющей процесса, C_x отлично от нуля, и интегрирование (4.39) приводит к **сложно-параболическому закону окисления**:

$$x^2 / D + 2 x / k = k t. \quad (4.42)$$

Горение – протекание химической реакции в условиях прогрессивного самоускорения, связанного с накоплением в системе тепла или катализирующих продуктов реакции. Тепловое горение возможно только при экзотермических реакциях, автокаталитическое – при автокаталитических реакциях. Явления резкого изменения режима протекания реакции, в данном случае самоускорение, при малом изменении внешних условий называются критическими явлениями, а условия, при которых они наблюдаются, называются критическими условиями. К критическим явлениям относят:

- самовоспламенение;
- зажигание;
- концентрационные пределы распространения пламени. Критические явления являются следствием нарушения равновесия между реагирующей системой и окружающей средой. Условием самовоспламенения является невозможность теплового или диффузионного равновесия с окружающей средой, условие зажигания – нарушение равновесия при заданных начальных условиях. Другой особенностью процессов горения является их способность к распространению в пространстве. При тепловом режиме горения распространение происходит путем передачи тепла, при цепном или автокаталитическом – путем диффузии активных частиц.

К гетерогенному горению относится горение твердых или жидких горючих веществ.

Простой вид гетерогенного горения мы получим в том случае, когда в результате первичной реакции газа, допустим, с твердым телом все тепло выделяется непосредственно на поверхности, а вторичные реакции в объеме отсутствуют. Раз реакция происходит только на поверхности твердого тела, то необходимо, чтобы реагирующий газ подходил к поверхности твердого тела.

Диффузионный режим подвода кислорода к поверхности осуществляется в случае турбулентного горения, что позволяет, применяя теорию подобия, выразить поток вещества через поток тепла:

$$M = Q \frac{D}{\chi \rho T c_p} \cdot \frac{C_0 T_0}{T_0 - T_i}, \quad (4.43)$$

где T_0 – температура поверхности, T_i – температура на расстоянии от центра сферы, вдали от поверхности, c_p – теплоемкость газа,

C – концентрация продукта реакции, M – поток вещества, D – коэффициент диффузии продукта реакции, χ – температурная теплопроводность, ρ – плотность газа.

Таким образом легко вычислить поток тепла или вещества, если известна зависимость теплопроводности от температуры. Выведенная формула решает также вопрос о температуре горячей поверхности.

В случае реализации смешанного режима, когда зависимость процесса гетерогенного горения зависит как от скорости химической реакции, так и от величины коэффициента диффузии, выражение для скорости реакции окисления можно записать через парциальные давления кислорода как:

$$\beta (P_0 - P_1) = k P_1, \quad (4.44)$$

где P_0 – исходная концентрация кислорода; P_1 – концентрация кислорода у поверхности частицы. Отсюда получаем:

$$P_1 = \frac{\beta}{\beta + k} P_0. \quad (4.45)$$

Как видим, если увеличивать константу скорости, то концентрация кислорода у поверхности частицы стремится к 0. Если скорость реакции мала, то скорость диффузии полностью выравнивает концентрацию. При k , стремящейся к 0, $P_1 = P_0$.

Концентрация у поверхности зависит от скорости потребления кислорода на поверхности. При большой скорости парциальное давление стремится к нулю, а при малой – к давлению вдали от поверхности.

Выражение для скорости потребления кислорода:

$$v_{O_2} = \frac{\beta k}{\beta + k} P_0 = \frac{P_0}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{k}}. \quad (4.46)$$

Реакция находится в диффузионной или кинетической области в зависимости от отношения β и k . Когда $1/k \ll 1/\beta$, т. е. диффузионное сопротивление много больше кинетического, область называется диффузионной. В обратном случае, если $1/k \gg 1/\beta$, скорость реакции зависит от химической кинетики, а не от диффузии, и называется кинетической областью.

Существенно, что β мало зависит от температуры – примерно пропорционально корню из нее, т. е. изменяется менее чем на 5 % при из-

менении температуры на 100 К, а константа скорости химической реакции зависит от температуры экспоненциально по закону Аррениуса. Поэтому для одной и той же реакции в одних и тех условиях диффузии при изменении температуры осуществляется переход из кинетической области в диффузионную. При понижении температуры преобладает кинетический режим, а при повышении – диффузионный.

Примеры решения задач

Пример 4.3.1

В ходе изучения кинетики окисления олова получены следующие данные:

t , мин	5	10	15	25	35	65
$\Delta m/S \cdot 10^3$, г/см ²	6	9	12	16	19	25

Определите, по линейному или параболическому механизму протекает данная реакция окисления, вычислите значение константы скорости.

Решение

Линейный механизм окисления описывается уравнением (4.39), а параболический – (4.41), толщина оксидной пленки x определяется через прирост массы на единицу площади $\Delta m/S$. Для уравнения параболического закона вычислим значения x^2 :

t , мин	5	10	15	25	35	65
$(\Delta m/S)^2 \cdot 10^6$, г ² /см ⁴	36	81	144	256	361	625

Для определения механизма построим графики зависимостей $\Delta m/S = f(t)$ и $(\Delta m/S)^2 = f(t)$.

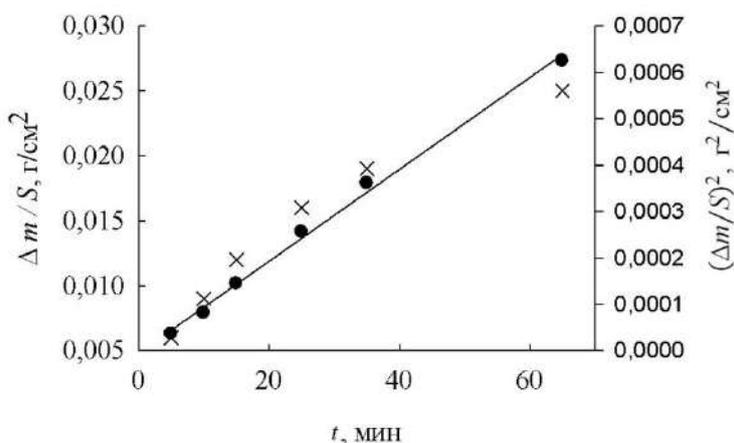


Рис. 4.5. Зависимости для определения режима окисления:
● – параболический закон, x – линейный закон

Из рис. 4.5 следует, что окисление описывается параболическим законом, поскольку экспериментальные значения аппроксимируются линейной зависимостью с наибольшим значением коэффициента корреляции, тангенс угла наклона прямой равен константе скорости $k = 9,9 \cdot 10^{-6}$, г²/см⁴.

Ответ: закон параболический, $k = 9,9 \cdot 10^{-6}$, г²/см⁴.

Пример 4.3.2

Какова скорость расходования кислорода при горении твердого топлива на воздухе в нормальных условиях, коэффициент диффузии через слой окалины $D = 2 \cdot 10^{-7}$ м²/с, а толщина диффузионного слоя $\delta = 0,7 \cdot 10^{-3}$ см? Процесс протекает в диффузионном режиме.

Решение

Расчет скорости расходования кислорода проводим по уравнению (4.46). Считая, что процесс лимитируется диффузией, пренебрегаем кинетическим сопротивлением, и равенство (4.46) приводим к виду:

$$v_{O_2} = \beta P_0.$$

Значение коэффициента массопереноса рассчитываем по выражению (2.42):

$$\beta = \frac{D}{\delta} = \frac{2 \cdot 10^{-7}}{0,7 \cdot 10^{-5}} = 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ м/с.}$$

Парциальное давление кислорода на границе горения определяем содержанием кислорода в воздухе, которое составляет 21 м. д.:

$$P_0 = 0,21 \cdot 101\,325 = 21\,278 \text{ Па.}$$

Таким образом, скорость расходования кислорода на границе горения составила:

$$v_{O_2} = \beta P_0 = 2,9 \cdot 10^{-2} \cdot 21\,278 = 617 \text{ Па} \cdot \text{м/с.}$$

Ответ: $v_{O_2} = 617 \text{ Па} \cdot \text{м/с.}$

Контрольные вопросы и задания

1. В чем отличие процессов окисления и горения?
2. Какие виды оксидных пленок образуются на поверхности раздела фаз?

3. Какого порядка кинетическое уравнение, описывающее окисление в кинетическом режиме?
4. В каких условиях реализуется линейный закон роста оксидной пленки?
5. Выведите уравнение параболического закона окисления.
6. В чем особенность сложно-параболического закона окисления?
7. Каким уравнением описывается кинетика горения в диффузионном режиме?
8. Запишите уравнение скорости горения через парциальные давления кислорода.

Задачи для самостоятельного решения

1. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

1.1.1. Рассчитайте константу скорости реакции омыления метилацетата, если начальные концентрации щелочи и метилацетата равны 0,01 моль/л, реакция протекает по второму порядку. Через 30 минут после начала реакции концентрация щелочи составила $4,64 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

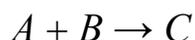
1.1.2. В воздухе содержится около $5 \cdot 10^{-15}$ моль/л атомов трития со временем полупревращения, равным 12 лет. Определите время, за которое распадается 80 % трития (реакции радиоактивного распада протекают по первому порядку).

1.1.3. Реакция второго порядка с одинаковыми концентрациями реагентов протекает за 20 минут на 10 %. За какое время эта реакция завершится на 60 %?

1.1.4. Рассчитайте значение константы скорости тримолекулярной реакции, если скорость реакции равна $3,8 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с, а начальная концентрация каждого из реагентов составляет 0,02 моль/л.

1.1.5. Рассчитайте значение константы скорости бимолекулярной реакции, если скорость реакции равна $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л·мин, а начальные концентрации реагентов равны 0,015 моль/л и 0,045 моль/л.

1.1.6. В реакции



начальные концентрации реагентов равны 0,1 моль/л. Половина реагента *A* прореагировала через 40 мин. Рассчитайте, какое количество вещества *A* останется через 1 час, если реакция протекала: а) по нулевому порядку; б) по первому порядку; в) по второму порядку.

1.1.7. Определите размерности константы скорости реакции при концентрациях реагентов, выраженных в моль/л, если реакция протекала: а) по нулевому порядку; б) по первому порядку; в) по второму порядку; г) по третьему порядку.

1.1.8. Константа скорости некой реакции второго порядка $k = 3 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с. Рассчитайте время окончания реакции ($C_A \approx 0,1\%$).

1.1.9. Для реакции:



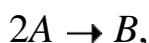
получены следующие кинетические данные при $C_{\text{ClO}} = 9 \cdot 10^{-3}$ моль/л:

$t \cdot 10^3, \text{ с}$	0,12	0,54	0,96	1,60	3,20	4,00	5,95
$C_{\text{ClO}} \cdot 10^3, \text{ моль/л}$	8,49	8,09	7,10	6,74	5,20	4,77	3,95

Определите константу скорости реакции и порядок реакции методом подбора.

1.1.10. Определите порядок газофазной реакции, если давление за 40 мин уменьшилось с 1,05 атм до 0,91 атм, а затем, за тот же промежуток времени, с 0,71 атм до 0,62 атм.

1.1.11. Кинетику реакции



протекающей в жидкой фазе, изучали спектрофотометрически и получили следующие данные:

$t, \text{ мин}$	0	10	20	30	40
$C_B, \text{ моль/л}$	0	0,089	0,153	0,200	0,230

Определите константу скорости реакции и порядок реакции методом подбора.

1.1.12. При изучении кинетики реакции восстановления оксида азота (II) водородом установлено, что давление в реакционной смеси уменьшается в два раза за 102 с при начальном давлении 0,448 атм. При начальном давлении 0,379 атм уменьшается вдвое за 140 с. Определите порядок данной реакции и значение константы скорости реакции.

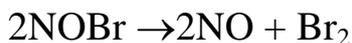
1.1.13. При изучении газофазной реакции разложения ацетальдегида в присутствии паров йода наблюдалось следующее изменение давления ацетальдегида во времени:

$t, \text{ мин}$	0	16	31	53	70	98	110
$p \text{ CH}_3\text{CHO} \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	3,18	2,96	2,77	2,52	2,33	2,05	1,96

Определите порядок реакции дифференциальным методом Вант-Гоффа, а также значение константы скорости реакции.

1.1.14. В некоторой реакции при изменении начальной концентрации от 0,465 до 1,621 моль/л период полураспада уменьшается от 84 до 62 мин. Найдите порядок данной реакции.

1.1.15. При изучении кинетики разложения бромистого нитрозила



получены следующие данные:

t , мин	0	18	36	54	72	90	108	126	144
$C_{\text{NOBr}} \cdot 10^2$, М	2,54	1,87	1,48	1,16	0,97	0,80	0,68	0,58	0,50

Определите константу скорости реакции и порядок реакции методом подбора.

1.2.1. Рассчитайте энергию активации химической реакции, для которой скорость реакции удваивается при повышении температуры от 298 до 313 К.

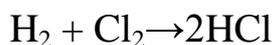
1.2.2. Энергия активации реакции окисления равна 83,7 кДж/моль. Во сколько раз увеличится константа скорости этой реакции при повышении температуры от 523 до 773 К?

1.2.3. Энергия активации химической реакции равна 75 кДж/моль. Константа скорости при 25 °С равна $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. При какой температуре значение константы скорости станет равным $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$?

1.2.4. Реакция первого порядка завершается на 60 % за 25 мин при 298 К. При какой температуре данная реакция завершится на 90 % за это же время, если энергия активации равна 68,7 кДж/моль?

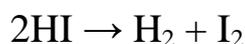
1.2.5. Реакция второго порядка при температуре 25 °С завершается на 30 % за 50 мин. При какой температуре реакция завершится на 60 % за один час, если энергия активации равна 45 кДж/моль?

1.2.6. Для реакции



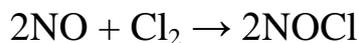
константа скорости при $T = 670 \text{ К}$ равна 0,083 л/моль·мин, а при $T = 730 \text{ К}$ – 0,412 л/моль·мин. Определите значение энергии активации и рассчитайте значение константы скорости при $T = 1073 \text{ К}$.

1.2.7. В реакции



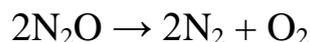
значение энергии активации составляет 186,4 кДж/моль, а предэкспоненциального множителя – $1,6 \cdot 10^{14}$ см³/моль·с. Рассчитайте значение константы скорости реакции при температуре: а) 973 К; б) 1173 К.

1.2.8. В реакции



значение энергии активации составляет 15,5 кДж/моль, а предэкспоненциального множителя – $4,6 \cdot 10^9$ см⁶/моль²·с. Рассчитайте значение константы скорости реакции при температуре: а) 523 К; б) 973 К.

1.2.9. Для реакции



константа скорости при $T = 973$ К равна $0,403 \cdot 10^3$ л/моль·с, а при $T = 1173$ К – $60,62 \cdot 10^3$ л/моль·с. Определите значение энергии активации и рассчитайте значение константы скорости при $T = 1073$ К.

1.2.10. При термическом разложении метана получены следующие данные:

T, K	823	843	863	883	903
$k \cdot 10^{-5}, \text{мин}^{-1}$	2,5	8,2	23,1	57,6	141,5

Определите значение энергии активации и предэкспоненциального множителя.

1.2.11. Экспериментальные данные кинетики окисления алюминия описываются следующим образом:

T, K	1113	1273	1673	1773
$k \cdot 10^8, \text{г}^2/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$	4,2	19,2	174	486

Определите значение энергии активации и предэкспоненциального множителя.

1.2.12. Экспериментальные данные кинетики окисления марганца описываются следующим образом:

T, K	1543	1623	1713	1793	1813
$k \cdot 10^5, \text{г}^2/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$	0,11	0,42	1,98	6,00	9,60

Определите значение энергии активации и предэкспоненциального множителя.

1.2.13. Скорость восстановления ($\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{ч}$) оксида цинка углеродом описывается уравнением:

$$\ln k = -\frac{9617}{T} + 2,7 \ln T + 10,37.$$

Рассчитайте экспериментальную энергию активации, предэкспоненциальный множитель и энергию активации при 1273 К для этой реакции.

1.2.14. В системе протекают две сопряженные реакции со значениями энергий активации, равными 85,7 кДж/моль и 158 кДж/моль соответственно. Определите температуру, при которой константы скоростей обеих реакций сравняются, если при 1273 К константа скорости второй реакции в два раза больше первой.

1.2.15. Отношение констант скоростей некоторых параллельных реакций при $T = 300$ К равно $k_2/k_1 = 50$, а при $T = 500$ К – $k_2/k_1 = 0,05$. Рассчитайте, на какое значение отличаются энергии активаций данных реакций.

2. ОСНОВЫ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

2.1.1. Вычислите значение максимальной адсорбции аммиака на поверхности 5 г активированного угля. Диаметр молекулы аммиака равен 3,6 Å, площадь поверхности адсорбента равна $S = 900$ м²/г. Адсорбция описывается изотермой Ленгмюра. Измерения проводились при н. у.

2.1.2. Определите количество водорода, адсорбированного на 30 г адсорбента с площадью поверхности $S = 300$ м²/г при н. у. Диаметр молекулы водорода равен 0,27 Å.

2.1.3. Вычислите площадь поверхности адсорбента, который поглощает при н. у. 0,21 л метана на 1 г адсорбента. При адсорбции на поверхности адсорбента образуется мономолекулярный слой адсорбата. Диаметр молекулы метана равен 3,8 Å.

2.1.4. При адсорбции этана на силикагеле установлено, что адсорбция мономолекулярная. Адсорбент массой 10 г с удельной поверхностью 970 м²/г поглощает 1,7 л этана. Какова площадь молекулы этана, диаметр молекулы этана?

2.1.5. Определите площадь поверхности адсорбента при адсорбции азота с площадью молекулы $s = 0,162$ нм², если известно, что адсорбция описывается изотермой Ленгмюра. Следующие экспериментальные данные получены при н. у., масса адсорбента составила 1 г.

$p \cdot 10^{-3}$, Па	0,59	1,22	2,48	5,36
V , см ³	1,12	2,22	4,22	8,02

2.1.6. При исследовании адсорбции бутадиена на адсорбенте установлена зависимость давления от адсорбции:

p , Па	40,0	71,7	147,3	227,1	273,6
$A \cdot 10^8$, м ³ /г	5,08	6,00	7,04	7,60	7,92

Выясните, изотермой Ленгмюра или изотермой Фрейндлиха описываются экспериментальные данные? Рассчитайте значения параметров подходящего уравнения.

2.1.7. Определите константу адсорбционного равновесия и предельную величину адсорбции из экспериментальных данных адсорбции углекислого газа на поверхности активированного угля, если известно, что адсорбция описывается уравнением Ленгмюра.

$p \cdot 10^{-4}$, Па	2,63	5,30	7,94	10,6
$A \cdot 10^6$, м ³ /г	27,5	47,0	62,0	74,5

2.1.8. При изучении полимолекулярной адсорбции паров метилового спирта на адсорбенте получены следующие значения:

p/p^s	0,02	0,34	0,50	0,70
A , см ³ /г	0,04	0,49	0,75	1,50

Постройте изотерму адсорбции, рассчитайте постоянные в уравнении изотермы.

2.1.9. При изучении процессов адсорбции из раствора доксициклина на кремнеземе получены следующие экспериментальные данные:

$C \cdot 10^3$, моль/л	0,30	0,50	1,02	2,04	4,20
$A \cdot 10^4$, моль/г	0,35	0,56	0,76	0,86	1,14

С помощью какого уравнения изотермы экспериментальные данные будут описаны лучше? Определите постоянные этого уравнения.

2.1.10. Адсорбция на неоднородной поверхности описывается изотермой сорбции Темкина с коэффициентами $C_1 = -8,33$ и $C_2 = 0,85$. Определите степень заполнения поверхности при давлениях адсорбата $p = 3,7 \cdot 10^4$, $4,2 \cdot 10^4$, $5,1 \cdot 10^4$ Па.

2.1.11. Изучение адсорбции угарного газа на силикагеле описывается изотермой Ленгмюра. Рассчитайте значения степени заполнения поверхности при давлениях адсорбата $p = 30 \cdot 10^4$ и $60 \cdot 10^4$ Па, используя следующие экспериментальные данные:

$p \cdot 10^{-4}$, Па	4,8	22,0	41,2	86,6
$A \cdot 10^2$, м ³ /г	1,22	2,75	3,25	3,59

2.1.12. Определите значения степени заполнения поверхности при адсорбции комплексона-А из раствора концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. При рН раствора 9 значение константы адсорбционного равновесия составило $K = 4,2 \cdot 10^5$ л/моль, а при рН = 10 – $K = 4,0 \cdot 10^5$ л/моль. Адсорбция описывается изотермой Ленгмюра.

2.2.1. Рассчитайте радиус глобулярного белка цитохрома в воде при $T = 273$ К, если коэффициент диффузии белка при таких условиях равен $D = 1,02 \cdot 10^{-6}$ см²/с, а вязкость воды $\eta = 1,004 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Форму белка считать сферической.

2.2.2. Известно значение коэффициента диффузии некоторого вещества в ацетоне при $T = 298$ К, которое составило $D = 3,47 \cdot 10^{-6}$ см²/с. Рассчитайте значения коэффициентов диффузии этого вещества в уксусной кислоте, зная, что вязкость ацетона $\eta = 0,306 \cdot 10^{-3}$ Па·с, а уксусной кислоты $\eta = 1,056 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

2.2.3. При нагревании от 273 до 323 К происходит изменение значения коэффициента диффузии испарения этанола в воздух от $D = 0,10 \cdot 10^{-4}$ см²/с до $D = 0,55 \cdot 10^{-4}$ см²/с. Рассчитайте значение коэффициента диффузии при 298 К.

2.2.4. Температурная зависимость коэффициента диффузии водорода в азот описывается следующими данными:

$T, \text{ К}$	273	283	293	373	483
$D, \text{ см}^2/\text{с}$	0,647	0,741	0,080	1,17	1,93

Определите энергетические параметры данного процесса.

2.2.5. В раствор бензойной кислоты большого объема с концентрацией 0,010 моль/л помещена таблетка бензойной кислоты, площадь которой $S = 1$ см². Через 5 мин растворилось 0,001 моль $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. Если известно, что концентрация кислоты в насыщенном растворе $C_s = 0,024$ моль/л, а коэффициент диффузии $D = 8,68 \cdot 10^{-6}$ см²/с, рассчитайте значение толщины диффузионного слоя.

2.2.6. Реактор высотой 0,3 м заполнен водным раствором сахарозы, в верхней части реактора подключен постоянный поток растворителя, создающий стационарный диффузионный поток. Дно реактора заполнено твердой сахарозой. Рассчитайте величину диффузионного потока сахарозы в воде при 293 К, если концентрация сахарозы у верхнего среза реактора имеет значение 0,8 моль/л. При условиях эксперимента коэффициент диффузии сахарозы равен $0,52 \cdot 10^{-9}$ м²/с, концентрация насыщенного раствора сахарозы $C_s = 4,5$ моль/л.

2.2.7. В процессе растворения NaCl в сосуде с объемом $V = 1$ л и постоянной площади твердой соли, в условиях стационарной диффузии определено, что за 20 мин эксперимента растворилось 5,4 моль соли. Концентрация насыщения при температуре эксперимента составила $C_s = 6,3$ моль/л. Рассчитайте константу скорости растворения и время, необходимое, чтобы концентрация раствора составила 60 % от насыщения.

2.2.8. Определите температурные пределы существования различных режимов в гетерогенном процессе, температурная зависимость экспериментальной константы скорости которого описывается следующим образом:

T, K	873	1073	1273	1473	1673	1873
$k_3, \text{см/с}$	0,445	1,35	3,095	3,93	4,17	4,35

2.2.9. В ходе растворения металлического цинка в серной кислоте определялось изменение концентрации серной кислоты при различных скоростях перемешивания. Установлено, что при скорости перемешивания 300 об/мин через 10 мин после начала эксперимента концентрация серной кислоты составила $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,21$ моль/л при исходной $C_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,3$ моль/л. После этого была изменена скорость оборотов до 600 об/мин, и еще через 10 мин концентрация серной кислоты составила $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,06$ моль/л. Рассчитайте соотношение толщины диффузионных слоев при различных скоростях перемешивания раствора.

2.2.10. Определите коэффициент диффузии газа, проходящего через мембрану толщиной $\delta = 1$ см и с сечением $S = 10$ см². Экспериментальная скорость диффузии составила $v = 3,8 \cdot 10^{-3}$ см³/с при содержании газа 0,01 см³ в 1 см³ поточного газа.

2.2.11. При изучении кинетики окисления медного сплава площадью $S = 1$ см² в атмосфере воздуха обнаружено, что за 2 часа при температуре 1073 К толщина оксидной пленки составила $8 \cdot 10^{-6}$ см. Рассчитайте значение коэффициента диффузии кислорода через оксидную пленку. Плотность пленки Cu_2O $\rho = 6,1$ г/см³.

2.2.12. При растворении таблетки бензойной кислоты площадью $S = 20$ см² в воде объемом $V = 1$ л определено, что через час от начала эксперимента концентрация кислоты в растворе составила $C = 19 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Концентрация насыщения кислоты $C_s = 24 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Определите значение коэффициента массопереноса при данных условиях.

2.2.13. Определите значения энергий активации диффузионного и кинетического режимов гетерогенного процесса по следующим данным:

$T, \text{ К}$	873	973	1073	1173	1273	1373
$k_3, \text{ см/с}$	0,28	0,54	1,02	1,37	1,43	1,47

2.3.1. В результате опытов обтекания одиночного цилиндра воздухом получены значения коэффициентов теплоотдачи a , Вт/(м²·°С), для цилиндра диаметром $d = 10$ мм при постоянной температуре $t = 20$ °С и различных скоростях набегающего потока $V_{\text{воздуха}}$, м/с.

$V_{\text{воздуха}}, \text{ м/с}$	2	5	10	15
$a, \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{°С)}$	39,5	71,2	106,5	165,3

Найдите критериальную зависимость для теплоотдачи $Nu = C Re^n$, зная, что для воздуха при $t = 20$ °С $\lambda = 0,026$ Вт/(м·°С) и $\nu = 15,06 \cdot 10^{-6}$ м²/с.

2.3.2. В результате опытов обтекания одиночного цилиндра воздухом получены значения коэффициентов теплоотдачи a , Вт/(м²·°С), для цилиндра диаметром $d = 20$ мм при постоянной температуре $t = 20$ °С и различных скоростях набегающего потока $V_{\text{воздуха}}$, м/с.

$V_{\text{воздуха}}, \text{ м/с}$	2	5	10	15
$a, \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{°С)}$	31,2	55,6	83,4	128

Найдите критериальную зависимость для теплоотдачи $Nu = C \cdot Re^n$, зная, что для воздуха при $t = 20$ °С $\lambda = 0,026$ Вт/(м·°С) и $\nu = 15,06 \cdot 10^{-6}$ м²/с.

2.3.3. Из экспериментальных данных по растворению бензойной кислоты в воде в условиях турбулентности ($Re = 10^4$) получено значение критерия Прандтля $Pr = 450$ при $t = 25$ °С. Определите значение коэффициента диффузии бензойной кислоты, если реакционный аппарат имел следующие характеристики: длина реактора 1 м, линейная скорость потока 0,2 м/с.

2.3.4. Из экспериментальных данных по растворению коричной кислоты в воде в условиях турбулентности ($Re = 10^4$) получено значение критерия Стэнтона $St = 8 \cdot 10^{-3}$ при $T = 20$ °С. Определите значение коэффициента массопереноса коричной кислоты, если в реакционном аппарате линейная скорость потока составляла 0,7 м/с.

2.3.5. Рассчитайте объем реактора для протекания гетерогенных процессов в диффузионном режиме при $T = 253$ К, значение коэффициента массопереноса должно оставаться равным коэффициенту массопереноса при 298 К. Энергия активации данного гетерогенного процесса $E_D = 7$ кДж/моль.

2.3.6. На какую величину должен отличаться по длине реактор, заполненный твердым пористым катализатором, через который проходит реакционный газ посредством диффузии, при увеличении температуры процесса на 300 К от начальной $T_0 = 373$ К, с сохранением кинетических характеристик процесса? Энергия активации диффузии $E_D = 11$ кДж/моль.

2.3.7. Зависимость критериев подобия процесса теплопередачи для гетерогенной реакции, протекающей в диффузионном режиме, описывается как:

$$St = 0,08Pr^{1/2}.$$

Выведите формулу для расчета значения коэффициента массопереноса в данной системе.

2.3.8. Связь критериев подобия диффузионного переноса газа через мембранный катализатор описывается уравнением:

$$Nu = 0,3Re^{1/2}Pr.$$

С использованием теории подобия определите выражение для вычисления коэффициента теплопроводности.

3. МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА ЗАРОДЫШЕЙ

3.1.1. Выражение (3.7) для оценки критического размера зародышей получено исходя из предположения, что образующийся зародыш имеет сферическую форму. Получите выражение для оценки критического размера зародыша, полагая, что он имеет кубическую форму.

3.1.2. Полагая, что при растворении вещества температура кристаллизации воды понизилась на 0,75 К, и учитывая, что $\Delta H_{пл}$ для воды равно 340 кДж/кг, а $\sigma = 76 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², рассчитайте критический размер зародышей льда сферической и кубической формой.

3.1.3. Из раствора при охлаждении кристаллизуются два вещества *A* и *B*. Для компонента *A* известно, что $t_{пл} = 54$ °С, $M_A = 54$ г/моль, $\rho_A = 1,05$ г/см³, $\Delta H_{пл} = 321$ кДж/кг и $\sigma = 36 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а размер образующихся зародышей $r_A = 150$ нм. Для компонента *B*: $t_{пл} = 53$ °С, $M_B = 69$ г/моль, $\rho_B = 0,95$ г/см³, $\Delta H_{пл} = 350$ кДж/кг, $\sigma = 52 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², $r_B = 120$ нм. Определите, какой компонент будет кристаллизоваться в первую очередь.

3.1.4. При охлаждении нагретого насыщенного раствора при температуре 57 °С происходит формирование зародышей пересыщенного компонента. Молярный объем новой фазы – 44 см³/моль, поверхностное натяжение – 76 мДж/м². Оцените размер зародышей, предполагая, что достигается пересыщение в 1,05 раза.

3.2.1. Предполагая, что потенциальными центрами зародышеобразования являются дислокации с плотностью $N_0 = 10^9 \text{ см}^{-3}$, а рост зародыша происходит за счет присоединения частиц продукта к отдельному центру, оцените, какой будет скорость образования зародышей (при условии, что $E_A = 240 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S = 231,3 \text{ Дж/(моль К)}$, $T = 500 \text{ К}$) и как она изменится при увеличении энергии активации зародышеобразования до 270 кДж/моль.

3.2.2. Допустив медленный одностадийный механизм роста зародыша, оценена скорость роста зародышей при температуре 5 °С, которая составила $10^4 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Чему равна энергия активации зародышеобразования, если при повышении температуры до 100 °С значение скорости роста стало равно $35 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$?

3.2.3. Установите, сколько частиц образующего продукта должно присоединиться к потенциальному центру зародышеобразования, если в ходе твердофазного процесса получены следующие значения:

τ , мин	10	20	40	80	120	200
α	0,0041	0,0093	0,012	0,03	0,051	0,081

3.2.4. Рассчитайте энергию активации зародышеобразования, если скорость зародышеобразования, прямо пропорциональная α , зависит от температуры следующим образом:

$T = 300 \text{ К}$	t , мин	10	20	40	80	120	200
	α	0,0041	0,0093	0,012	0,03	0,051	0,081
$T = 350 \text{ К}$	t , мин	10	20	40	80	120	200
	α	0,0007	0,003	0,012	0,053	0,091	0,25

4. АНАЛИЗ КИНЕТИКИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

4.1.1. Растворимость NaCl в H₂O при $T = 298,2 \text{ К}$ равна 35,92 г/100 г H₂O, плотность насыщенного раствора $\rho = 1,208 \text{ г/мл}$. В течение 20 мин, при постоянной скорости перемешивания и постоянной площади поверхности $S = 5 \text{ см}^2$ (горизонтальная поверхность)

в постоянном объеме 1 л растворяли 5,39 моль NaCl. Определите среднюю константу скорости растворения соли, а также время, необходимое, чтобы насыщение раствора веществом достигло 70 %.

4.1.2. Рассчитайте максимальную растворимость бензойной кислоты в условиях, при которых в трубе диаметром 5 см, дно которой заполнено бензойной кислотой, за полчаса растворилось 0,007 моль кислоты, значение средней константы растворения составило $K = 49,6$ м/мин, объем растворителя в трубе $V = 1$ л.

4.1.3. Во сколько раз изменится толщина диффузионного слоя в процессе растворения, если меняется характер движения жидкости от ламинарного ($Re = 20$) до турбулентного ($Re = 1000$)?

4.1.4. Рассчитайте изменение скорости реакции растворения, протекающей во внешнедиффузионном режиме, если в турбулентном характере движения жидкости изменится скорость перемешивания от $Re = 10\,000$ до $Re = 1000$.

4.1.5. При каком характере движения жидкости – турбулентном ($Re = 1000$) или ламинарном ($Re = 5$) будет реализован внутридиффузионный режим процесса растворения в идентичных экстрагентах?

4.1.6. При выщелачивании сахарозы из свекловичной ткани раствором CaSO_4 определено соотношение среднеобъемных концентраций сахарозы $\bar{C}_n/\bar{C}_0 = 0,17$. Рассчитайте объемную долю инертного скелета в свекловичной ткани, если было извлечено 98 % сахарозы.

4.1.7. Рассчитайте, на сколько изменится суммарный объем пор в катализаторе с различными значениями радиусов пор, зная, что скорость растворения в идентичных условиях уменьшится в 4 раза.

4.1.8. Определите долю неизвлеченного компонента в процессе растворения, если пористость экстрагента составляет 50 %. Экстрагент в начале реакции заполнен насыщенным раствором извлекаемого вещества с концентрацией $C_s = 0,046$ моль/л. За полчаса растворения средняя концентрация растворяемого вещества в растворителе увеличилась от концентрации $C_1 = 0,001$ моль/л до $C_2 = 0,025$ моль/л.

4.1.9. В процессе экстракции сахарозы из свекловичной ткани определены значения коэффициентов диффузии в различных растворителях при $T = 343$ К, в воде значение коэффициента диффузии составило $D = 42 \cdot 10^{-10}$ м²/с, а в растворе NH_4SO_4 $D = 49 \cdot 10^{-10}$ м²/с. Во сколько раз увеличится скорость экстрагирования при введении сульфата аммония в растворитель в идентичных условиях?

4.1.10. При испарении четыреххлористого углерода при $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ получена зависимость передвижения межфазной границы от времени:

Время, с	0	1,11	2,74	8,02	16,8	19,9	28,9	38,3
Уровень жидкости, мм	0	12,9	23,2	43,9	67,0	73,8	90,3	104

Определите режим протекания испарения и рассчитайте скорость испарения в стационарном режиме, зная, что площадь капилляра, в котором происходило испарение $S = 1\text{ мм}^2$, а $\rho(\text{CCl}_4) = 1540\text{ кг/м}^3$.

4.1.11. Вычислите значение коэффициента диффузии CCl_4 по заданию задачи 4.1.10 при следующих условиях: $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1\text{ атм}$, $p_{\text{п}}(\text{CCl}_4) = 37,6 \cdot 10^3\text{ Па}$, $\rho(\text{CCl}_4) = 1540\text{ кг/м}^3$. Экспериментальные данные получены в условиях, соответствующих выполнению формулы Стефана: испарение проводили в тонком длинном капилляре, начальная высота над плоскостью испарения до верха капилляра составляла 10 см, над капилляром продувался воздух, обеспечивая значение $p_0 = 0$.

4.2.1. Определите параметры уравнения Гинстлинга–Броунштейна для твердофазной реакции, если изменения степени превращения от времени описываются следующим образом:

t , мин	45	90	180	270
α	0,30	0,46	0,68	0,79

4.2.2. При исследовании кинетики образования силикатов щелочно-земельных металлов получены следующие экспериментальные данные:

t , мин	15	6	60	180	360
α	0,56	0,46	0,70	0,77	0,88

Считая, что кинетика описывается уравнением Яндера, рассчитайте константу скорости данной реакции.

4.2.3. Определите по следующим экспериментальным результатам,

t , мин	120	130	150	170	190
α	0,201	0,209	0,216	0,232	0,243

каким уравнением кинетики – Яндера или Гинстлинга–Броунштейна – более корректно описывается синтез шпинелей.

4.2.4. Константа скорости некой твердофазной реакции была определена при разных температурах. Полученные значения: при $T_1 = 1573\text{ К}$ $k = 1,2 \cdot 10^{-4}\text{ мин}^{-1}$, при $T_2 = 1673\text{ К}$ $k = 6,0 \cdot 10^{-4}\text{ мин}^{-1}$. Определите по зна-

чению энергии активации лимитирующую стадию реакции. Какие кинетические уравнения могут описывать данный процесс?

4.2.5. При изучении термической диссоциации полимера получены следующие кинетические параметры:

t , мин	5	10	40	60
α (293 К)	0,01	0,02	0,07	0,11
α (303 К)	0,03	0,058	0,22	0,31
α (313 К)	0,53	0,64	0,70	0,82

Определите, какое из уравнений – сокращающейся сферы или Яндера – наиболее корректно описывает данные результаты. Определите значение энергии активации.

4.2.6. Рассчитайте значение константы скорости Яндера, если зависимость степени превращения от времени в реакции синтеза сложного оксида описывается следующим образом:

t , мин	5	10	20	50	100	200
α	0,16	0,24	0,31	0,42	0,49	0,57

4.2.7. Выясните, подходит ли уравнение сокращающейся сферы для описания кинетики фторирования оксида ниобия по следующим данным:

t , мин	5	10	15	20
α	0,27	0,52	0,70	0,70

Вычислите значение константы скорости данного процесса.

4.2.8. При исследовании кинетики синтеза сложного оксида выяснено, что реакция протекает в диффузионном режиме. Определите, какое уравнение наилучшим образом описывает экспериментальные данные:

t , мин	15	30	60	120	180
$\alpha \cdot 10^3$	304	320	321	323	327

Рассчитайте значение константы скорости твердофазного взаимодействия.

4.3.1. В реакции горения угля при температуре 1073 К определено значение экспериментальной константы скорости, которое составило $k_s = 6,81$ см/с, и значение константы скорости химической реакции на границе раздела фаз $k = 7,35$ см/с. Рассчитайте значение коэффициента массопереноса.

4.3.2. При исследовании кинетики окисления биметаллического сплава получены следующие данные:

t , мин	17	35	52	70	100
$\Delta m/S \cdot 10^2$, г/см ²	1	1,34	1,61	1,84	2,24

Какие выводы о типе реакции можно сделать на основании результатов опыта? Вычислите константу скорости реакции.

4.3.3. Гетерогенная реакция окисления меди проходит в диффузионном режиме при 823 К. Определите коэффициент диффузии кислорода, если за один час образовалась оксидная плёнка Cu_2O толщиной $6 \cdot 10^{-7}$ м. Плотность её – 6,1 г/см³.

4.3.4. В ходе кинетических исследований определена скорость окисления железа при разных температурах:

t , °С	400	500	600	700	800	900	1000
k_3 , см/с	10	12	20	40	105	240	430

Определите температурные пределы существования диффузионного и кинетического режимов. Рассчитайте значения энергий активации каждого режима.

4.3.5. Окисление сульфида молибдена проходит в диффузионном режиме в условиях стационарной диффузии. Скорость окисления при температуре 873 К равна 168 мг/(см² · мин). Оцените величину диффузионного газового слоя на границе сульфида с воздухом при нормальных условиях. Зависимость коэффициента диффузии кислорода от температуры описывается уравнением $D_{\text{O}_2} = 0,18 (T/273)^{1,7}$, см²/с.

4.3.6. При исследовании кинетики окисления стали получены следующие данные:

T , К	473	573	673	773	873
k_3 , см/с	0,24	4,42	40,3	216,5	714

Определите температурные пределы существования диффузионного и кинетического режимов. Рассчитайте значения энергий активации каждого режима.

4.3.7. При исследовании кинетики окисления металла получены следующие данные:

τ , мин	10	20	30	50	80
$\Delta m/S \cdot 10^3$, г/см ²	2,5	6,8	10,1	12,6	15,0

Какие выводы о типе реакции можно сделать на основании результатов опыта? Вычислите константу скорости реакции.

Ответы к задачам

1. Химическая кинетика

- 1.1.1. $k = 3,85$ мин·л/моль.
1.1.2. $t = 27,9$ лет.
1.1.3. $t = 272,7$ мин.
1.1.4. $k = 47,5 \cdot 10^{-3}$ л²/моль²·с.
1.1.5. $k = 0,237$ л/моль·мин.
1.1.6. а) $C_A = 0,025$ моль/л; б) $C_A = 0,035$ моль/л; в) $C_A = 0,040$ моль/л.
1.1.7. а) моль·л/с; б) с⁻¹; в) л/моль·с; г) л²/моль²·с.
1.1.8. $t = 33,3 \cdot 10^3$ с.
1.1.9. $n = 2$, $k = 23,4 \cdot 10^3$ л/моль·с.
1.1.10. $n = 1$.
1.1.11. $n = 0$, $k = 5,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л·с.
1.1.12. $n = 3$, $k = 0,147$ атм^{м²}·с⁻¹.
1.1.13. $n = 2$, $k = 5,7 \cdot 10^{м³}$ л/моль·с.
1.1.14. $n = 1$.
1.1.15. $n = 1$, $k = 0,014$ мин⁻¹.
1.2.1. $E_a = 22,2$ кДж/моль.
1.2.2. $k_2/k_1 = 507$.
1.2.3. $T = 282$ К.
1.2.4. $T = 308$ К.
1.2.5. $T = 317$ К.
1.2.6. $E_a = 108,5$ кДж/моль, $k = 125,3$ л/моль·мин.
1.2.7. а) $k = 15,5 \cdot 10^3$ см³/моль·с; б) $k = 793 \cdot 10^3$ см³/моль·с.
1.2.8. а) $k = 130 \cdot 10^6$ см⁶/моль²·с; б) $k = 676 \cdot 10^6$ см⁶/моль²·с.
1.2.9. $E_a = 237,7$ кДж/моль, $k = 6,24 \cdot 10^3$ л/моль·с.
1.2.10. $E_a = 315,7$ кДж/моль, $A = 2,9 \cdot 10^{25}$ мин⁻¹.
1.2.11. $E_a = 111,8$ кДж/моль, $A = 7,4 \cdot 10^{-3}$ г²/см² мин.
1.2.12. $E_a = 380$ кДж/моль, $A = 7,96 \cdot 10^6$ г²/см² мин.
1.2.13. $E_a^{эксп} = 79,9$ кДж/моль, $A = 31,9 \cdot 10^3$ г/см²·ч, $E_a = 51,3$ кДж/моль.

1.2.14. $T = 1191 \text{ К}$.

1.2.15. $\Delta E = 43 \text{ кДж/моль}$.

2. Основы кинетики гетерогенных процессов

2.1.1. $A_\infty = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

2.1.2. $\nu = 0,59 \text{ моль}$, $V = 13 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

2.1.3. $S = 640 \text{ м}^2/\text{Г}$.

2.1.4. $s = 1,2 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$, $d = 3,9 \text{ \AA}$.

2.1.5. $S = 139 \text{ м}^2/\text{Г}$.

2.1.6. Изотерма Фрейндлиха, $n = 4,4$, $\beta = 2,24 \cdot 10^{-8}$.

2.1.7. $A_\infty = 166,1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{Г}$, $K = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-1}$.

2.1.8. $K = 4,8$; $A_\infty = 0,457 \text{ см}^3/\text{Г}$.

2.1.9. Изотерма Ленгмюра, $K = 1,2 \cdot 10^3 \text{ л/моль}$; $A_\infty = 0,14 \cdot 10^{-3} \text{ моль/Г}$.

2.1.10. $\Theta = 0,56$; $0,67$, $0,83$.

2.1.11. $\Theta = 0,724$; $0,840$.

2.1.12. $\Theta = 0,808$; $0,800$.

2.2.1. $r = 11,7 \cdot 10^{-9} \text{ м}$.

2.2.2. $D = 1,01 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$.

2.2.3. $D = 0,25 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$.

2.2.4. $E_D = 5,4 \text{ кДж/моль}$ и $A = 7,1 \text{ см}^2/\text{с}$.

2.2.5. $\delta = 0,36 \cdot 10^{-6} \text{ м}$.

2.2.6. $j = 6,41 \cdot 10^{-6} \text{ моль/с} \cdot \text{м}^2$.

2.2.7. $k_d = 4,29 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, $\tau = 14 \text{ мин}$.

2.2.8. Кинетический режим $T < 1300 \text{ К}$; смешанный режим $1300 < T < 1540 \text{ К}$; диффузионный режим $T > 1540 \text{ К}$.

2.2.9. $\delta_1 / \delta_2 = 0,6$.

2.2.10. $D = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$.

2.2.11. $D = 3,9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{час}$.

2.2.12. $\beta = 39,6 \text{ см/час}$.

2.2.13. $E_a = 50,1 \text{ кДж/моль}$, $E_D = 4,8 \text{ кДж/моль}$.

2.3.1. $Nu = 0,18 Re^{0,62}$.

2.3.2. $Nu = 0,18 Re^{0,62}$.

2.3.3. $D = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$.

2.3.4. $\beta = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$.

2.3.5. $V_2 / V_1 = 1,65$.

2.3.6. $l_1 / l_2 = 4,9$.

2.3.7. $\beta = 0,08 V(v/\alpha)^{1/2}$.

2.3.8. $\alpha = 3,3 aD(d/Vv)^{1/2}$.

3. Морфологические модели образования и роста зародышей

3.1.1. $r_{кр} = \frac{4\sigma T_{пл}M}{\Delta H_{пл}\rho\Delta T}$.

3.1.2. Для сферических частиц 177 нм, для кубических 355 нм.

3.1.3. $\Delta T_A = 1,35$ °С, $\Delta T_B = 4,05$ °С, компонент *B* кристаллизуется в первую очередь.

3.1.4. Полагая, что частицы сферические, $r = 50$ нм.

3.2.1. При $E_a = 240$ кДж/моль все активные центры (10^9) активируются за 1 с, при $E_a = 270$ кДж/моль за 1 с активируется $735,9 \cdot 10^3$ активных центров.

3.2.2. $E_a = 53,1$ кДж/моль.

3.2.3. 1.

3.2.4. $E_a = 69,6$ кДж/моль.

4. Анализ кинетики различных типов гетерогенных процессов

4.1.1. $K = 0,195$ м/мин, $t = 24,7$ мин.

4.1.2. $C_s = 24,3$ моль/м³.

4.1.3. $\delta_2/\delta_1 = 0,14$.

4.1.4. $v_2/v_1 = 0,32$.

4.1.5. В турбулентном режиме.

4.1.6. $m_c = 0,88$.

4.1.7. Уменьшится на 75 %.

4.1.8. $w_n = 0,24$.

4.1.9. $v_2/v_1 = 1,17$.

4.1.10. Режим нестационарный, стационарность наступает через 12 с от начала испарения, в стационарном режиме $j_{ст} = 2,6 \cdot 10^{-3}$ г/с.

4.1.11. $D = 8,3 \cdot 10^{-6}$ см²/с.

4.2.1. $k = 5,65 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹.

4.2.2. $k = 4,75 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹.

4.2.3. Уравнение Яндера, $k = 3,75 \cdot 10^{-5}$ мин⁻¹.

4.2.4. Лимитирующая стадия – кинетическая, уравнение сокращающейся сферы.

4.2.5. Уравнение сокращающейся сферы, $E_a = 12,5$ кДж/моль.

4.2.6. $k = 2,29 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹.

4.2.7. Уравнение сокращающейся сферы с $k = 2,08 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹.

4.2.8. Уравнение Гистлинга–Броунштейна, $k = 1,31 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹.

4.3.1. $\beta = 92,7$ см/с.

- 4.3.2. Реакция лимитируется диффузией, $k = 4,8 \cdot 10^{-6} \text{ г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{мин}$.
- 4.3.3. $D = 3 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.
- 4.3.4. Кинетический режим $t < 600 \text{ }^\circ\text{C}$; диффузионный режим $T > 600 \text{ К}$.
 $E_a = 82 \text{ кДж/моль}$, $E_D = 7,9 \text{ кДж/моль}$.
- 4.3.5. $\delta = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$.
- 4.3.6. Кинетический режим, $E_a = 69 \text{ кДж/моль}$.
- 4.3.7. Реакция лимитируется диффузией, $k = 3,09 \cdot 10^{-6} \text{ г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{мин}$.

Заключение

Гетерогенные процессы сложны и многообразны. Степень понимания специфики их реализации и зависимости от различных факторов определяет, насколько успешно можно использовать эти процессы на практике. Поэтому специалист должен обладать не только комплексом теоретических знаний для успешного проведения исследования или управления производственным процессом, но и практическим умением анализировать данные, получаемые в ходе исследования или мониторинга гетерогенных процессов.

Рассмотрение гетерогенного процесса осуществляется не на отдельных, узкоспециализированных направлениях знания, а на основе привлечения широкого круга знаний. Для полного и качественного анализа гетерогенных процессов необходимо привлекать знания по химической термодинамике, химической кинетике (в том числе гомогенных реакций), химии поверхностных явлений и массопереноса. Этим и обусловлена необходимость введения в содержательную часть данного пособия отдельных разделов, посвященных описанию этих вопросов.

Для реальных гетерогенных процессов, в силу их сложности и многостадийности, невозможно выделить отдельную стадию или процесс. Все они взаимосвязаны. Нельзя рассматривать процесс зародышеобразования при твердофазных реакциях без изучения процессов диффузии, поверхностных явлений на границах фаз и т. п. Описание твердофазного синтеза или спекания основывается на процессах диффузии, но при этом не может не учитывать процессы зарождения и роста зародышей новой фазы. Поэтому деление излагаемого материала в пособии на отдельные разделы является вынужденным и направлено на облегчение его освоения и изучения.

В каждом разделе пособия после описания теоретической части приводятся вопросы для самоконтроля и подготовки. Задачи, представленные в пособии, предназначены для дополнительного закреп-

ления теоретических знаний, навыков применения законов, соотношений и формул, которые используются для анализа и характеристики гетерогенных процессов. Приведенные примеры решения задач должны помочь читателю в освоении практики решения практических задач, в том числе самостоятельного не только в рамках практических занятий.

В пособие умышленно не включен раздел, посвященный кинетике гетерогенных каталитических реакций. Конечно же, гетерогенный катализ и катализ в целом имеют очень важное практическое значение. Невозможно представить нефтехимическое производство, а также синтез большинства жизненно важных соединений без применения катализаторов. Поэтому формирование современного представления о катализе и практике применения катализаторов очень важно для обучающихся по направлению 04.00.00 «Химия». Однако эта тема настолько многогранна и весьма объемна, что целесообразней вынести ее в отдельное учебное пособие.

Библиографический список

1. Байрамов, В. М. Основы химической кинетики и катализа : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / В. М. Байрамов. – М. : Академия, 2003. – 256 с.
2. Байрамов, В. М. Химическая кинетика и катализ: Примеры и задачи с решениями : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / В. М. Байрамов. – М. : Академия, 2003. – 320 с.
3. Барре, П. Кинетика гетерогенных процессов / П. Барре ; пер. Н. З. Ляхова; под ред. В. В. Болдырева. – М. : Мир, 1976. – 399 с.
4. Белоусова, Н. В. Химическая кинетика : практикум / Н. В. Белоусова, О. В. Белоусов. – Красноярск : ИПК СФУ, 2009. – 87 с.
5. Белоусова, Н. В. Химическая кинетика : учеб. пособие / Н. В. Белоусова, О. В. Белоусов. – Красноярск : ИПК СФУ, 2009. – 136 с.
6. Берд, Р. Явления переноса / Р. Берд, В. Стьюарт, Е. Лайтфут; пер. с англ. – М. : Химия, 1974. – 688 с.
7. Борисов, В. А. Исследование взаимодействия хлорида аммония с оксидами металлов 4 периода периодической системы Д. И. Менделеева : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2010. – 23 с.
8. Буданов, В. В. Химическая кинетика : учеб. пособие / В. В. Буданов, Т. Н. Ломова, В. В. Рыбкин. – СПб. : Лань, 2014. – 288 с.
9. Бутягин, П. Ю. Химическая физика твердого тела / П. Ю. Бутягин. – М. : Изд-во МГУ, 2006. – 272 с.
10. Вест, А. Химия твердого тела: Теория и приложения : в 2 т. / А. Вест. – М. : Мир, 1988. Т. 1. – 556 с.
11. Воробьев, А. Х. Диффузионные задачи в химической кинетике : учеб. пособие / А. Х. Воробьев. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 2003. – 98 с.
12. Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных реакций : пер. с фр. / Б. Дельмон; пер. Н. М. Бажин; ред. пер. В. В. Болдырев. – М. : Мир, 1972. – 554 с.

13. Дьяченко, А. Н. Химическая кинетика гетерогенных процессов : учеб. пособие / А. Н. Дьяченко, В. В. Шагалов. – Томск : Изд-во Том. политех. ун-та, 2014. – 102 с.
14. Задачи по физической химии : учеб. пособие / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская [и др.]. – М. : Экзамен, 2003. – 320 с.
15. Кнотько, А. В. Химия твердого тела / А. В. Кнотько, И. А. Пресняков, Ю. Д. Третьяков. – М. : Академия, 2006. – 304 с.
16. Колпакова, Н. А. Сборник задач по химической кинетике / Н. А. Колпакова, С. В. Романенко, В. А. Колпаков. – Томск : Изд-во Том. политех. ун-та, 2008. – 280 с.
17. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий: в 2 ч. / под ред. Г. М. Островского. – СПб. : Профессионал, 2004. – Ч. 1. – 848 с.
18. Панченков, Г. М. Химическая кинетика и катализ : учеб. пособие для хим. и хим.-технол. спец. вузов / Г. М. Панченков, В. П. Лебедев. – М. : Химия, 1985. – 590 с.
19. Пурмаль, А. П. А, Б, В ... химической кинетики / А. П. Пурмаль. – М. : Академкнига, 2004. – 277 с.
20. Романовский, Б. В. Основы химической кинетики / Б. В. Романовский. – М. : Экзамен, 2006. – 415 с.
21. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М. : Высш. шк., 2006. – 528 с.
22. Франк-Каменецкий, Д. А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – Долгопрудный : Интеллект, 2008. – 408 с.
23. Хенней, Н. Химия твердого тела / Н. Хенней ; пер. с англ. Ю. И. Михайлова и Э. Ф. Хайретдинова. – М. : Мир, 1971. – 223 с.
24. Чеботин, В. Н. Физическая химия твердого тела / В. Н. Чеботин. – М. : Химия, 1982. – 320 с.
25. Чоркендорф, И. Современный катализ и химическая кинетика / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт; пер. с англ. В. И. Ролдугина. – Долгопрудный : Интеллект, 2010. – 500 с.
26. Шервуд, Т. Массопередача: пер. с англ. / Т. Шервуд, Р. Пигфорд, И. Уилки. – М. : Химия, 1982. – 696 с.
27. Эмануэль, Н. М. Курс химической кинетики / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. – М. : Высш. шк., 1984. – 463 с.

Учебное издание

Иртюго Лилия Александровна
Шубин Александр Анатольевич

КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Учебное пособие

Редактор М. В. Саблина
Компьютерная верстка И. В. Гревцовой

Подписано в печать 17.01.2021. Печать плоская
Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Усл. печ. л. 8,25
Тираж 100 экз. Заказ № 10786

Библиотечно-издательский комплекс
Сибирского федерального университета
660041, Красноярск, пр. Свободный, 82а
Тел. (391) 206-26-16; <http://bik.sfu-kras.ru>
E-mail: publishing_house@sfu-kras.ru

