

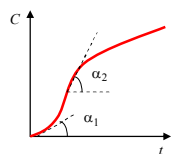
ЛЕКЦИЯ 8 СОПУТСТВУЮЩИЕ ЯВЛЕНИЯ

ПРОСТЕЙШИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КИНЕТИКЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химическая кинетика – наука о скоростях химических превращений. Без нее невозможно изучение механизмов реакций и построение грамотной модели технологического процесса, включающего химические стадии.



Скорость реакции в данный момент времени дается тангенсом угла наклона концентрационных кривых, получаемых экспериментально, в этот момент времени.

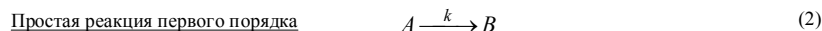


$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots \quad (1)$$

Как правило, реакции протекают в **несколько элементарных стадий**.

Элементарные реакции бывают реакциями нулевого, первого и второго порядка. Большинство химических реакций можно представить как те или иные комбинации элементарных стадий.

Гомогенные реакции



$$d[A]/dt = -k[A] \quad (3)$$

$$d[B]/dt = k[B] \quad (4)$$

Вследствие сохранения вещества в системе $[A] + [B] = [A]_0 + [B]_0 = const$
нам достаточно одного уравнения (3).

Начальные концентрации

Интегрирование этого уравнения при постоянстве давления и температуры дает

$$\ln[A] = -kt + C, \quad C = \ln[A]_0 \quad (5)$$

Угол наклона прямой определяет константу скорости реакции



$$[A] = [A]_0 \exp(-kt) \quad (6)$$

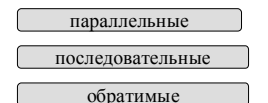
В реакции первого порядка расходование реагента во времени происходит экспоненциально

Введем **период полупревращения** - время достижения концентрацией реагента половины первоначальной величины.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Прямые соответствуют разным начальным условиям

Самые распространенные комбинации



-Реакцию, в которой реагент подвергается превращению по двум или нескольким путям одновременно, называют параллельной.

-В последовательной реакции продукт, образующийся в одной стадии, является реагентом в другой.

-Если две стадии реакции противоположного направления происходят с соизмеримой вероятностью, то такую реакцию называют обратимой.

Существуют **сложные реакции**, сочетающие в себе два или все три названных типа.

Уравнения (1), полученные на основе анализа экспериментальных данных или на основе формальной кинетики, имеют физический смысл, если порядки реакции – простые положительные числа. Дробные порядки оказываются «кажущимися» и есть следствие сложного механизма реакции, не описываемого простой реакционной схемой.

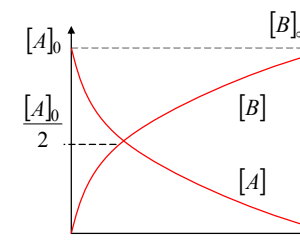
$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots \quad (1)$$

относительные концентрации

$$y = \frac{[A]}{[A]_0 + [B]_0}, \quad z = \frac{[B]}{[A]_0 + [B]_0} \quad (7)$$

$$y + z = 1$$

Пересечение кривых соответствует половине начальной концентрации реагента



Простая реакция второго порядка



$$d[A]/dt = -2k[A]^2 \quad (9)$$

Множитель 2 появляется потому, что в каждом элементарном акте расходуются две молекулы.

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2kt$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + 2kt[A]_0} \quad (10)$$

Если мы построим зависимость обратной концентрации от времени, то мы получим прямую линию с наклоном $2k$. Для разных начальных концентраций получим набор параллельных прямых

Если установлено, что реакция имеет второй порядок, то на основе данных эксперимента константу скорости можно определить по формуле

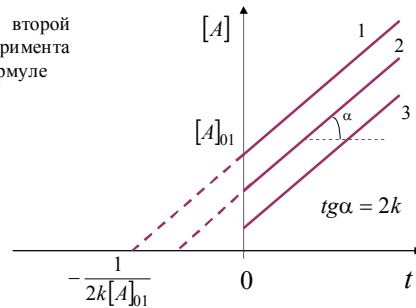
$$k = \frac{[A]_0 - [A]}{2[A]_0[A]t}$$

Из уравнения (10), найдем период полупревращения ($[A] = [A]_0/2$)

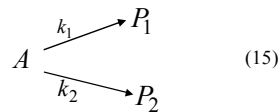
$$t_{1/2} = \frac{1}{2k[A]_0}$$

В отличие от реакции первого порядка, период полупревращения зависит от начальной концентрации реагента.

Размерность константы скорости зависит от суммарного порядка элементарной реакции



При протекании двух параллельных реакций первого порядка реакцию можно представить в виде



$$\begin{cases} d[A]/dt = -(k_1 + k_2)[A] \\ d[P_1]/dt = k_1[A] \\ d[P_2]/dt = k_2[A] \end{cases} \quad (16)$$

Независимы только два уравнения. Первое уравнение интегрируется сразу

$$[A] = [A]_0 \exp(-(k_1 + k_2)t) \quad (17)$$

Из двух других следует

$$\left. \begin{aligned} [P_1]/[P_2] &= k_1/k_2 \\ [A]_0 &= [A] + [P_1] + [P_2] \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Уравнение материального баланса $[A]_0 = [A] + [P_1] + [P_2]$ \implies (19)

$$[P_1] = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A]_0 [1 - \exp(-(k_1 + k_2)t)] \quad (20)$$

$$[P_2] = \frac{k_2}{k_1 + k_2} [A]_0 [1 - \exp(-(k_1 + k_2)t)]$$

Другой реакцией, в которой в образовании продукта участвуют две молекулы, будет реакция вида



Это – **бимолекулярная реакция с суммарным вторым порядком**.

Стехиометрические начальные концентрации.

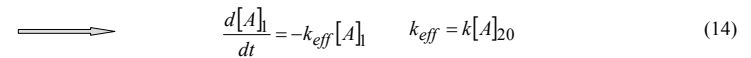
$$\frac{d[P]}{dt} = k[A]_1[A]_2; \quad \frac{d[A]_1}{dt} = -k[A]_1^2 \quad (12)$$

Этот случай сводится к предыдущему, но вместо $2k$ в уравнении стоит k

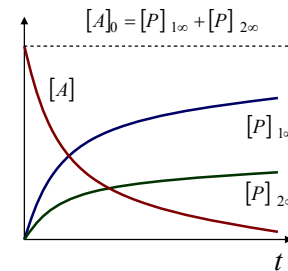
$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad (13)$$

Один из реагентов берется в избытке так, что его концентрацию в ходе реакции можно считать практически неизменной

$$[A]_{20} \gg [A]_0$$



Этот случай сводится к первому. Говорят, что в этом случае реакция проходит в условиях псевдопервого порядка



Изменение концентраций во времени для двух параллельных реакций

Как расходование реагента, так и образование продуктов, подчиняются закону скорости первого порядка: графики зависимостей

$$\ln[A], \ln([P]_{1\infty} - [P]_1), \ln([P]_{2\infty} - [P]_2)$$

от времени дают прямую линию, тангенс угла наклона которой равен $-(k_1 + k_2)$

Для определения каждой из констант по данным эксперимента нужно из (20) исключить выражение в квадратных скобках с помощью (17). Найдем

$$\frac{[P]_1}{([A]_0 - [A])} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \quad \frac{[P]_2}{([A]_0 - [A])} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \quad (21)$$

Графики зависимости концентраций продуктов от концентрации реагента $([A]_0 - [A])$ представляют собой прямые линии с разными наклонами.

Последовательность двух реакций первого порядка отвечает схеме



Кинетический анализ зависит от соотношения реакционной способности реагента и промежуточного продукта

$k_1 \gg k_2$ Промежуточный продукт гораздо менее реакционноспособен, чем исходный реагент. Первая стадия практически завершается до того, как начинается вторая стадия. В результате каждую стадию можно рассматривать как независимую реакцию первого порядка.

$k_1 \ll k_2$ Вторая стадия быстро следует за первой, поэтому в любой момент времени справедливо

$$[B] \ll [A]$$

При построении кинетической модели вполне можно принять $d[B]/dt \approx 0$

Такой подход соответствует **методу стационарных состояний Боденштейна**

В случае незначительного различия реакционной способности исходного реагента и промежуточного продукта

$$\begin{cases} d[A]/dt = -k_1[A] \\ d[B]/dt = k_1[A] - k_2[B] \\ d[P]/dt = k_2[B] \end{cases} \quad (23)$$

Большую группу реакций составляют **гомогенные каталитические реакции**, в которых катализатор участвует в образовании высокореакционноспособного промежуточного продукта, не меняя стехиометрии реакции. Если катализатором реакции является конечный или промежуточный продукт, то такие реакции называют **автокаталитическими**.

Существует фундаментальное различие между понятиями «**схема реакции**» и «**механизм реакции**», которые в литературе часто употребляются как тождественные. Схема остается формальным описанием реакции (ее макроскопического проявления) и не требует никаких предположений о свойствах компонентов. Установление механизма реакции должно дать ответ на ряд вопросов: где расположены активные центры в реагентах; какие свойства проявляют реагенты; какие связи рвутся или образуются в каждой из стадий реакции; что представляют собой промежуточные продукты; каковы состав и структура промежуточных комплексов? Эти вопросы определяются современными представлениями о строении вещества и теории химической связи, т.е. при изучении микропроцессов.

Очевидно, что **скорость реакции зависит от условий ее осуществления**, в частности, от температуры и давления.

Существует несколько уравнений, пригодных для количественного описания температурной зависимости констант скорости элементарных реакций. Самое известное из них – **уравнение Аррениуса** — имеет вид

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (26)$$

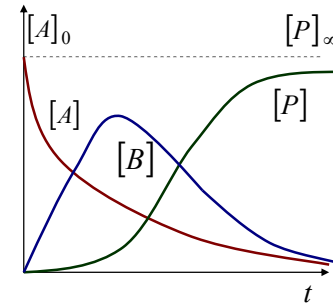
Предэкспоненциальный множитель Энергия активации

Интегрирование системы уравнений (23) с учетом уравнения материального баланса приводит к формулам

$$[A] = [A]_0 \exp(-k_1 t)$$

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]$$

$$[P] = [A]_0 \left[1 - \frac{1}{k_2 - k_1} (k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)) \right]$$



Кривая $[B]$, очевидно, проходит через максимум. Положение максимума можно найти из условия

$$\frac{d[B]}{dt} = 0,$$

которое дает

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2} \quad (25)$$

Для объяснения температурной зависимости скорости реакции существует несколько различных теорий. Так, **физический смысл энергии активации** объясняется в теории активированного комплекса и в теории столкновений. Прежде всего, предполагается ее корреляция с энергией связи. Но без ответа остается вопрос, почему тот или иной процент энергии рвущихся связей необходим для активации. Величина энергии активации меняется в широких пределах для разных реакций. Если гомогенная реакция протекает в нормальных условиях, то **отклонение зависимости ее скорости от температуры от аррениусовской зависимости связывают с тем, что измеряемая константа скорости является сложной и относится к более чем одной стадии реакции**.

Большое значение для скорости реакции имеет и такая величина, характеризующая переходное состояние, как **активационный объем**. В соответствии с теорией переходного состояния зависимость константы скорости **одностадийной жидкофазной реакции** (элементарной реакции) от давления можно выразить уравнением

$$d(\ln k)/dp = -\Delta V^\ddagger / RT - \gamma(n-1)$$

активационный объем (зависит от давления)

коэффициент изотермической сжимаемости растворителя

Порядок реакции

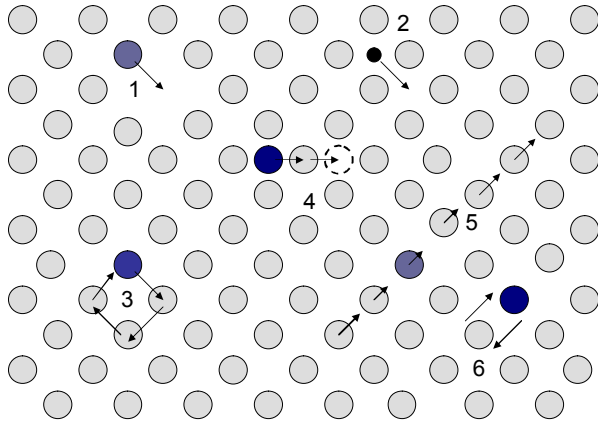
ДИФфуЗИЯ – КОНТРОЛИРУЮЩАЯ СТАДИЯ ГЕТЕРОГЕННОВО ПРОЦЕССА

Большинство процессов в конденсированных системах являются гетерогенными, т.е. происходят в различных соприкасающихся фазах, отделенных друг от друга поверхностью раздела. Кинетика гетерогенных реакций, т.е. реакций, протекающих на границе раздела фаз, более сложна, так как их «элементарными» стадиями являются диффузионные перемещения реагентов и продуктов.

Процессом диффузии и сопутствующими явлениями (адсорбцией, объемными реакциями и др.) в значительной степени определяется реальное распределение элементов, химических соединений и фаз, обеспечивающих то или иное распределение физических свойств сложных материалов, при обработке поверхностей и нанесении покрытий. Очевидно, что обработка поверхности любым из известных технологических способов - очень сложный процесс, который на данном этапе исследования не может быть описан ни одной из известных до сих пор моделей. Роль диффузии и ее механизмы в таких условиях весьма разнообразны.

Несмотря на сложность и взаимообусловленность различных физико-химических процессов, наблюдающихся при химико-термической обработке поверхностей и нанесении покрытий, качественное представление о возможном распределении легирующих элементов в поверхностном слое можно получить на основе достаточно простых моделей, в которых анализируются различные физические ситуации.

ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ДИФфуЗИИ В КРИСТАЛЛАХ



1. вакансионный; 2. простой межузельный; 3. циклический обменный;
4. межузельный механизм вытеснения; 5. краудинный; 6. простой обменный

Характерной особенностью гетерогенных процессов является их *многостадийность*. Наиболее типична ситуация, когда гетерогенный процесс в двух соприкасающихся фазах включает три стадии: диффузионный подвод вещества к границе раздела фаз, химическую реакцию (или адсорбцию) на границе раздела и отвод продуктов превращения (тоже, как правило, диффузионный).

Что мы знаем о диффузии?

Закон Фика

$$\mathbf{J} = -\rho D \nabla C$$

$$\rho \frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J} \equiv \nabla \cdot (D \rho \nabla C)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Обобщенный закон Фика

$$\mathbf{J}_k = -\rho \sum_{l=1}^{n-1} D_{kl} \nabla C_l$$

D_{kl} - Парциальные коэффициенты диффузии

Если процесс протекает в **несколько последовательных стадий**, то суммарная скорость процесса определяется его медленной стадией, которая является *контролирующей*.

$x < 0$ (внешняя область)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

коэффициент диффузии во внешней области

осуществляется диффузионный подвод вещества к поверхности $x = 0$

Примем, что в слое толщиной Δ , прилегающем к поверхности, установилось стационарное состояние

$$C(-\Delta, t) = C_0 \quad C(0, t) = C'$$

На поверхности происходит химическая реакция первого порядка со скоростью $\varphi = kC'$

В стационарном состоянии все количество вещества, приходящее в единицу объема у поверхности в единицу времени полностью тратится в реакции, что отражает равенство

коэффициент массоотдачи, величина которого определяется величиной коэффициента диффузии (или иным механизмом переноса) во внешней области

$$kC' = \beta(C_0 - C') \iff C' = \frac{\beta C_0}{k + \beta}$$

скорость гетерогенного процесса есть

$$\varphi = \frac{\beta k C_0}{k + \beta}$$

Процесс может протекать по-разному в зависимости от того, какая стадия является медленной

Если медленным является подвод вещества к поверхности, то

$$\beta \ll k \quad C' \ll C_0 \quad \varphi = \beta C_0$$

т.е. скорость суммарного процесса определяется коэффициентом массопередачи или коэффициентом внешней диффузии. Говорят, что **процесс контролируется внешней диффузией** или находится во внешедиффузионной области

Если медленной является химическая реакция на поверхности, то

$$\beta \gg k \quad C' \approx C_0 \quad \varphi = kC_0$$

т.е. **скорость суммарного процесса определяется скоростью химической реакции**. Говорят, что процесс находится в кинетической области

ИЗМЕНИМ ЗАДАЧУ, добавив диффузию во внутренней области с коэффициентом диффузии D , причем полагаем, что реакция может происходить во всей внутренней области, а не только на поверхности раздела. **Следовательно, реакция и диффузия во внутренней области происходят параллельно, а в случае параллельных процессов суммарная скорость определяется быстрой стадией**. По отношению к внешней диффузии оба процесса являются последовательными.

С учетом химической реакции уравнение, описывающее изменение концентрации во внутренней области, имеет вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + kC$$

Следовательно, концентрация на поверхности раздела есть

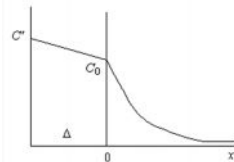
$$C' = \frac{\beta \Delta C_0}{\beta \Delta + \sqrt{Dk}}$$

Поток через поверхность раздела, характеризующий суммарную скорость процесса, есть

$$J_{x=0} = C' \sqrt{Dk} = \frac{\beta \Delta C_0 \sqrt{Dk}}{\beta \Delta + \sqrt{Dk}}$$

Отсюда находим эффективный коэффициент диффузии

$$\delta = \sqrt{D/k} \quad D_{eff} = \frac{\sqrt{Dk} \beta \Delta}{\sqrt{Dk} + \beta \Delta} \equiv \frac{D \beta \Delta \delta}{D + \beta \Delta \delta}$$



Процесс опять протекает по-разному в зависимости от того, какая стадия является медленной.

Если **медленным является подвод вещества** к границе раздела, то процесс контролирует внешняя диффузия

$$\beta \Delta \ll \sqrt{Dk} \quad C' \ll C_0 \quad J_{x=0} = \beta \Delta C_0$$

Если **медленным является процесс во внутренней области**, то справедлива оценка

$$\beta \Delta \gg \sqrt{Dk} \quad (\beta \Delta \delta \gg D) \quad C' \approx C_0 \quad J_{x=0} = C_0 \sqrt{Dk} = C_0 D / \delta$$

Решение этого уравнения для стационарного состояния $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ учетом условий

$$C(\infty, t) = 0 \quad C(0, t) = C'$$

имеет вид

$$C = C' \exp\left(-\sqrt{\frac{k}{D}} x\right)$$

Глубина диффузии

$$\delta = \sqrt{D/k}$$

Суммарная скорость процесса определяется потоком через единицу поверхности

$$J_{x=0} = -D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = C' \sqrt{Dk} = C' \frac{D}{\delta}$$

Следовательно, эффективный коэффициент k_{eff} , характеризующий скорость процесса по уравнению $\varphi = kC'$, есть

$$k_{eff} = \sqrt{Dk} = D/\delta,$$

а эффективная энергия активации равна полусумме энергий активации диффузии во внутренней области и химической реакции

Приравнивая внутренний поток потоку из внешней области (т.е. полагая, сколько вещества подводится к поверхности, столько же перерабатывается во внутренней области), найдем

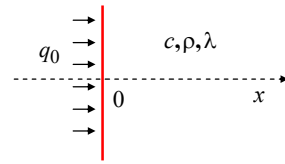
$$\beta \Delta (C_0 - C') = C' \sqrt{Dk}$$

Здесь важно соотношение между константами внутренней диффузии и реакции. Введем характерный геометрический размер для внутренней области, это может быть, например, размер зерна d

$k \ll D/d^2$ медленной является химическая реакция, то $\delta \gg d$ и в зерне практически отсутствует градиент концентрации

$k \gg D/d^2$ химическая реакция «поедает» все вещество практически на поверхности.

Простейшие теплофизические модели с химическими реакциями



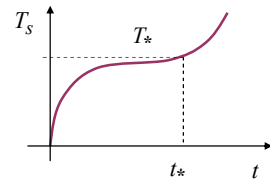
$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \pm Q k_0 \varphi_1(\eta) \varphi_2(T)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = k_0 \varphi_1(\eta) \varphi_2(T)$$

$$x = 0: -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = q_0$$

$$x \rightarrow \infty: -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = 0$$

Экзотермическая реакция



Эндотермическая реакция

