

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионально образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

А.Н. Дьяченко, В.В. Шагалов

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2014

УДК 544.4
ББК 24.5
Д937

Дьяченко А.Н.

Д937 Химическая кинетика гетерогенных процессов: учебное пособие / А.Н. Дьяченко, В.В. Шагалов; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 102 с.

В пособии приведены основные законы химической кинетики и подробный вывод основных уравнений. Рассмотрены различные факторы, влияющие на протекание гетерогенных процессов, методы исследования и теории химического взаимодействия.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 240500 «Химическая технология материалов современной энергетики», специальностей 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики».

УДК 544.4
ББК 24.5

Рецензенты

Доктор химических наук, заведующий лабораторией,
Института неорганической химии СО РАН г. Новосибирск
Л.М. Левченко

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Томского государственного университета
В.В. Козик

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2014
© Дьяченко А.Н., Шагалов В.В., 2014
© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА	7
1.1. Общие понятия	7
1.2. Скорость химической реакции	8
1.3. Обратимые и необратимые реакции.	11
2. КИНЕТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	12
2.1. Молекулярность	12
2.2. Порядок реакции	12
2.3. Методы определения порядка реакции	17
3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ	20
3.1. Влияние температуры на скорость реакции	20
3.2. Методы определения энергии активации	23
4. КИНЕТИКА РЕАГИРОВАНИЯ	26
4.1. Кинетические теории	26
4.2. Кинетика гетерогенных химических реакций	30
4.3. Поверхность раздела	31
5. ГЕОМЕТРИЯ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА	33
5.1. Природа поверхности раздела	33
5.2. Площадь поверхности раздела	36
5.3. Геометрия поверхности раздела	36
6. ДИФФУЗИОННО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО РЕАГИРОВАНИЯ	40
6.1. Диффузия к границе раздела фаз	40
6.2. Требования к моделям процессов гетерогенного реагирования	42
7. КВАЗИГОМОГЕННАЯ МОДЕЛЬ	43
7.1. Кинетическая область реагирования	44
7.2. 1-я переходная область	44
7.3. Внешне кинетическая область	44
7.4. 2-ая переходная или внешне переходная область	45
7.5. Внешнедиффузионная область	45
7.6. Внутренне диффузионная область	46
8. МОДЕЛЬ С ФРОНТАЛЬНЫМ ПЕРЕМЕЩЕНИЕМ ЗОНЫ РЕАКЦИИ	47
8.1. Стадии реагирования	47
8.2. Скорость процессов при уменьшении размеров сферических частиц	52

8.3.	Способы определения лимитирующей стадии	54
9.	КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, СОПРОВОЖДАЮЩИХСЯ ОБРАЗОВАНИЕМ ТВЕРДОГО ПРОДУКТА РЕАКЦИИ	57
9.1.	Приближенное решение Яндера	58
9.2.	Упрощенная модель Кранка-Гинстлинга-Броунштейна	58
9.3.	Точное решение Картера-Валенси	60
10.	КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	62
11.	КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ, ВЫВЕДЕННЫЕ НА ОСНОВАНИИ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ЦЕПНОМ МЕХАНИЗМЕ РАЗВИТИЯ РЕАКЦИЙ	65
12.	АДСОРБЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ СТАДИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	67
13.	ХЕМОСОРБЦИЯ	70
14.	МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ ГАЗ – ТВЕРДОЕ	76
14.1.	Выбор метода кинетических исследований	76
14.2.	Характеристика методов и их аппаратного оформления	77
15.	ОБОБЩЕННАЯ ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ТВЕРДОЕ – ГАЗ	80
15.1.	Изотермическая кинетика	80
15.2.	Неизотермическая кинетика. Методы термического анализа	81
16.	ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ «ГАЗ – ЖИДКОСТЬ» (ГАЗОЖИДКОСТНЫЕ РЕАКЦИИ)	87
16.1.	Описание массопередачи между газом и жидкостью	87
16.2.	Кинетические модели газожидкостных реакций	89
16.3.	Влияние температуры на массоперенос	91
16.4.	Растворимость газов в расплавленных металлах.	92
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	93

ВВЕДЕНИЕ

Производство материалов более высокого качества и максимальной чистоты и как следствие улучшение устаревшей технологии жизненно необходимо из-за конкуренции со стороны производителей. Однако, применяя только технологические средства, невозможно решить возникающие проблемы, связанные с повышением качества продукции. Постоянно ощущается необходимость все более совершенными способами овладеть различными физическими и химическими процессами, которые играют решающую роль на различных стадиях производства.

Известно, что значительная доля усилий, затрачиваемая сейчас на химические исследования, направлена на синтез новых соединений и поиск новых реакций. Между тем все больший размах приобретает изучение непосредственно самого химического процесса – перераспределения связей между реагирующими молекулами. Это обусловлено тем, что возможности управления химическим процессом возникают лишь в том случае, когда найдены и проанализированы все параметры, определяющие химический процесс.

Описательная химия, термодинамика, кинетика, теоретическая химия и многие другие физические дисциплины пытаются различными способами проникнуть в механизм химического процесса. Среди них кинетика, вооруженная современными физическими средствами, занимает особое положение. Дело в том, что она ставит своей *задачей изучение направления химического процесса и его скорости в зависимости от различных факторов.*

Как известно, химическое превращение обычно состоит из совокупности отдельных процессов. Первоначально необходимо проанализировать отдельные случаи и только потом переходить к более сложным совокупным процессам. Именно таким образом, проведя тщательное экспериментальное исследование определенного числа элементарных реакций, Макс Боденштейн в начале века заложил основы кинетики гомогенных процессов.

Осуществить подобное в области кинетики гетерогенных процессов – задача более сложная и экспериментально менее разрешимая, что фактически и определило ее замедленное развитие.

В гомогенной среде аналитические концентрации реагентов сравнительно легко измеримы и достаточно просто связаны с концентрациями реакционно-способных молекул. Скорость превращения которых определяет кинетику всего процесса. Иначе обстоит дело в гетерогенных реакциях, где концентрации в жидкой или газообразной фазах связаны законами равновесия с концентрациями адсорбированных молекул, в которых роль твердого вещества до сих пор выясняется. Хотя механизм

процессов в адсорбированной фазе не установлен, формальную кинетику процесса можно определить в том случае, если площадь поверхности твердой фазы и ее природа не изменяются.

Когда твердое вещество само участвует в реакции, возникают трудности другого порядка – кинетические измерения дают лишь общую картину процесса, в которой не учитываются такие детали, как локализация реакции, а также характер процессов в твердом веществе и механизм всего процесса.

Вначале результаты исследований гетерогенных реакций пытались объяснить с помощью понятий, взятых из области кинетики гомогенных реакций. В действительности гетерогенная реакция сложнее. Из наблюдений по образованию новой фазы при кристаллизации или конденсации, также, как и по разложению солей, можно представить себе, что даже в простом случае превращение твердого вещества осуществляется в несколько стадий, которые связаны с образованием и ростом зародышей на поверхности твердого вещества. В результате создается реакционная поверхность раздела, постепенно углубляющаяся в образец.

Отдельные этапы химической реакции имеют различный характер, поэтому возможны различные варианты кинетического описания реакционной схемы. Для одной и той же реакционной системы скорость процесса зависит от структуры и текстуры твердого вещества, наличия дефектов в кристаллической решетке и содержания различных примесей. Повышение температуры приводит к более энергичной реакции в гетерогенной системе, следовательно, элементарные стадии всего процесса нуждаются в энергии активации, как и гомогенные реакции.

Кинетика гетерогенных процессов играет важную роль в самых разнообразных областях, таких, как производство цемента, высокоактивных поглотителей, пигментов и смесей оксидов для электронных устройств; изготовление порошкообразных ингредиентов; создание сложных и высокопрочных материалов; селективное выщелачивание, обжиг, сгорание твердых веществ в топках и ракетах; порошковая металлургия; изготовление пористой и плотной керамики; очистка газов с помощью адсорбции или хемосорбции на твердых веществах и т.д.

1. ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА

1.1. Общие понятия

Химическая кинетика – наука, изучающая закономерности протекания химических процессов во времени. На основании основного постулата химической кинетики, раздел химической кинетики, в котором рассматривается метод нахождения зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ, получил название формальной кинетики.

Химическая реакция – превращение одного или нескольких исходных веществ в отличающиеся от них по химическому составу или строению вещества. В отличие от ядерных реакций, при химических превращениях ядра атомов не меняются, в частности не изменяется их общее число, изотопный состав химических элементов, при этом происходит перераспределение электронов и ядер и образуются новые химические вещества.

Существует большое количество признаков, по которым можно классифицировать химические реакции: число и состав исходных веществ и продуктов реакции; агрегатное состояние реагентов и продуктов реакции; число фаз, в которых находятся участники реакций; природа переносимых частиц; возможность протекания реакции в прямом и обратном направлении; знак теплового эффекта.

В данном курсе, будем рассматривать только классификацию по агрегатному состоянию реагентов и продуктов реакции. Такие реакции принято разделять на четыре типа:

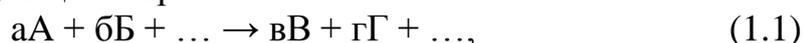
- Гомогенные гомофазные реакции. Исходные реагенты и продукты реакции находятся в одной фазе. Пример: обменные реакции в растворах с образованием растворимых продуктов; горение угарного газа с образованием углекислого.
- Гетерогенные гомофазные реакции. Реагенты и продукты находятся в пределах одной фазы, однако реакция протекает на границе раздела фаз. Пример: большинство каталитических процессов, получение аммиака на поверхности катализатора.
- Гомогенные гетерофазные реакции. Реагенты и продукты находятся в пределах нескольких фаз, однако реакция протекает в одной фазе. Пример: реакции протекающие в растворах с выделением твердых или газообразных продуктов реакции; взаимодействие газообразных аммиака и хлорида водорода с образованием твердого фторида аммония.

- Гетерогенные гетерофазные реакции. В этом случае реагенты находятся в разном фазовом состоянии, продукты реакции также могут находиться в любом фазовом состоянии. Пример: реакции растворения; горение угля на воздухе.

Фаза (термодинамическая) – термодинамически однородная по свойствам часть термодинамической системы, отделенная от других фаз поверхностями раздела, на которых скачком изменяются некоторые свойства системы. В однокомпонентной системе разные фазы могут быть представлены различными агрегатными состояниями или разными полиморфными модификациями вещества. В многокомпонентной системе фазы могут иметь различный состав и структуру. В любом случае при наличии раздела фаз подразумевается принципиальная возможность перехода вещества из одной фазы в другую.

1.2. Скорость химической реакции

Пусть протекает реакция, уравнение которой в общем, виде можно записать следующим образом:



где a ; b и v ; g – стехиометрические коэффициенты исходных и конечных веществ; A ; B и V ; G – исходные и конечные вещества.

Под *скоростью химической реакции* подразумевается, какое количество молекул данного вида реагирует в единицу времени.

Скорости различных реакций можно сравнивать, если относить скорость реакции к единице объема. Поэтому *скорость реакции определяют числом молекул или молей данного вещества, реагирующих в единицу времени в единице объема*.

Для определения скорости химической реакции достаточно знать изменение во времени количества только одного из веществ - участников реакции (исходного или конечного), так как изменение количества всех остальных веществ можно найти на основании стехиометрии из уравнения (1.1).

По скорости, гетерогенные реакции можно разделить на следующие категории:

- Реакции с постоянной скоростью. Это имеет место лишь в особом случае гетерогенной реакции между твердым веществом и жидкостью или газом при условии, что: а) концентрация реагента постоянна; б) поверхность твердого вещества не изменяется в течение процесса. Характерно для каталитических реакций в потоке.
- Реакции, скорость которых уменьшается со временем. Это может происходить за счет: а) снижения концентрации од-

ного из реагентов; б) уменьшения площади поверхности одного из реагентов; в) образования защитной пленки продуктов реакции на поверхности твердого реагента. Наиболее распространенный случай.

- Реакции со скоростью, увеличивающейся с течением времени. Такие процессы называют автокаталитическими; продукт реакции в последствие катализирует исходную реакцию. Например, газофазное фторирование диоксида урана, когда образующиеся пары воды ускоряют процесс.

Скорости изменяются от бесконечно малых до бесконечно больших значений. Поэтому очевидно, что *необходимо знание факторов, воздействующих на протекание реакции до конца за минимальное время.* Следует учитывать следующие основные параметры:

- Влияние концентрации реагентов. Если одним из реагентов является газ, то необходимо знать влияние давления, чтобы эффективно использовать сосуды высокого давления.
- Влияние температуры. Некоторые гетерогенные реакции значительно ускоряются с повышением температуры.
- Влияние перемешивания или скорости потока газа.
- Влияние размеров частиц.

Еще в самом начале исследований химической кинетики было сделано предположение, что реагируют только те молекулы, которые сталкиваются. Чтобы произошел акт реакции, необходимо столкновение молекул исходных веществ, т.е. молекулы должны сблизиться друг с другом на расстояние порядка атомных размеров. Вероятность найти в некотором малом объеме в данный момент a молекул вещества А, b молекул вещества В и т.д. пропорциональна $C_A^a C_B^b$, следовательно, число столкновений в единице объема за единицу времени пропорционально этой величине; отсюда вытекает уравнение (1.2).

$$\omega = k_1 C_A^a C_B^b, \quad (1.2)$$

где ω – скорость химической реакции; k_1 – константа скорости химической реакции; C_A и C_B – концентрации реагирующих веществ; a и b – стехиометрические коэффициенты веществ.

Известны случаи, когда каждое столкновение приводит к реакции. В других случаях, лишь малая доля столкновений приводит к реакции, потому что реагировать, способны лишь молекулы с энергией много большей, чем средняя энергия при данной температуре. Это не влияет на применимость уравнения (1.2), т.к. число столкновений, приводящих к реакции, пропорционально общему числу столкновений.

Полученное выражение иногда называют **основным постулатом химической кинетики**.

Физический смысл k_1 можно найти, если принять, что все концентрации равны единице, т.е. $C_A = C_B = \dots = 1$.

При этом условии:

$$\omega = k_1. \quad (1.3)$$

Таким образом, **константа скорости** химической реакции есть скорость этой реакции при условии, что концентрации реагирующих веществ постоянны и равны единице. Константу скорости иногда называют **удельной скоростью химической реакции**.

Из выражения (1.2) следует, что скорость реакции является функцией времени, так как с течением времени изменяются концентрации реагирующих веществ.

Количественно скорость химической реакции ω выражается числом единиц массы одного из продуктов или реагентов, которые образуются или прореагируют в единицу времени τ в единице объема системы V .

$$\omega = -\frac{1}{V} \frac{dn}{d\tau}, \quad (1.4)$$

где n - число частиц (молекул) реагентов.

При постоянном объеме

$$\omega = \frac{d(n/V)}{d\tau} = -\frac{dc}{d\tau}. \quad (1.5)$$

Таким образом, скорость химической реакции можно выразить как бесконечно малое изменение концентрации одного из компонентов реакции, отнесенное к бесконечно малому промежутку.

Скорость гетерогенных химических реакций относят не к единице объема, а к единице поверхности реагирования в единице объема или к пропорциональным ей величинам.

Кинетическое уравнение – зависимость, выражающая в явной форме скорость реакции как функцию концентраций или парциальных давлений P компонентов реакции.

$$\omega = -\frac{dc}{d\tau} = k \cdot f(C_1, C_2 \dots P_1 P_2) \text{ – гомогенные реакции; } \quad (1.6)$$

$$\omega = -\frac{dc}{d\tau} = k \cdot F \cdot f(C_1, C_2 \dots P_1 P_2) \text{ – гетерогенные реакции, } \quad (1.7)$$

где F – площадь поверхности.

Коэффициент пропорциональности – k для каждой реакции при $T = \text{const}$ является величиной постоянной и называется константой скорости реакции или удельной скоростью реакции. В действительности **константа скорости**, согласно закону Аррениуса, является **функцией температуры**.

1.3. Обратимые и необратимые реакции.

Обратимыми в химической кинетике называют такие реакции, которые одновременно и независимо протекают в двух направлениях - прямом и обратном, но с различными скоростями. Для обратимых реакций характерно, что через некоторое время после их начала скорости прямой и обратной реакций становятся равными и наступает состояние химического равновесия.

Все химические реакции обратимы, но при определенных условиях некоторые из них могут протекать только в одном направлении до практически полного исчезновения исходных продуктов. Такие реакции называют *необратимыми*. Обычно необратимыми бывают реакции, в которых хотя бы один продукт реакции выводится из области реакции (в случае реакции в растворах – выпадает в осадок или выделяется в виде газа), или реакции, которые сопровождаются большим положительным тепловым эффектом. В случае ионных реакций, реакция является практически необратимой, если в результате нее образуется очень малорастворимое или малодиссоциированное вещество.

Рассмотренное здесь понятие обратимости реакции не совпадает с понятием термодинамической обратимости. Обратимая в кинетическом смысле реакция в термодинамическом смысле может протекать необратимо. Для того чтобы реакцию можно было назвать обратимой в термодинамическом смысле, скорость прямого процесса должна бесконечно мало отличаться от скорости обратного процесса и, следовательно, процесс в целом должен протекать бесконечно медленно.

Скорость химической реакции (1.1) описывается уравнением (1.2), а в случае прямой реакции может быть, представлено в виде:

$$\vec{\omega} = \vec{k} C_A^a C_B^b, \quad (1.8)$$

где \vec{k} – константа скорости прямой реакции.

Подобно этому, скорость обратной реакции:

$$\overleftarrow{\omega} = \overleftarrow{k} C_B^b C_C^c. \quad (1.9)$$

При равновесии $\vec{\omega} = \overleftarrow{\omega}$, следовательно:

$$\frac{C_B^b C_C^c}{C_A^a C_B^b \dots} = \frac{\overleftarrow{k}}{\vec{k}} = K. \quad (1.10)$$

Это уравнение выражает закон действующих масс для химического равновесия в идеальных системах; K – константа равновесия. В идеальных газовых смесях и в идеальных жидких растворах скорости простых (одностадийных) реакций подчиняются *закону действующих масс*.

Константа равновесия позволяет найти равновесный состав реакционной смеси при данных условиях.

2. КИНЕТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химические реакции классифицируют или по признаку молекулярности, или по признаку порядка.

2.1. Молекулярность

Молекулярность – определяется числом молекул, одновременным взаимодействием между которыми осуществляется акт химического превращения. По этому признаку реакции разделяют на: мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные. Вероятность одновременного столкновения большого числа частиц мала, и реакций имеющих более высокую молекулярность неизвестно. Если, исходя из уравнения реакции в процессе участвует больше трех веществ, это указывает на сложный механизм протекания процесса, который можно рассматривать как ряд последовательных превращений с более низкой молекулярностью.

2.2. Порядок реакции

Химические реакции редко протекают в одну стадию, как их принято записывать в учебниках химии. В обычной одностадийной записи уравнений химических реакций указывается только начальное и конечное состояние системы, что является, по существу символическим выражением материального баланса (закона сохранения вещества). В действительности реакция обычно протекает через ряд промежуточных стадий, причем скорость реакции определяется скоростью наиболее медленной стадии.

Порядок реакции равен сумме показателей степеней концентраций в уравнении, выражающем зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Реакции могут быть нулевого, первого, второго, третьего и дробного порядка.

Например, рассмотрим распад перекиси водорода. Согласно уравнению реакции:



должен протекать как реакция второго порядка, на самом деле порядок этой реакции изменяется в зависимости от условий ее проведения и может быть первым или дробным. Последнее, таким образом, указывает на то, что реакция протекает через различные промежуточные стадии.

В применении к гетерогенным процессам различают истинный и кажущийся порядок реакции. *Истинный порядок* – порядок реакции относительно концентрации компонента участвующего на поверхности твердой фазы. *Кажущийся порядок* – порядок реакции зависит от соотношения между объемной и поверхностной концентрациями. Кинетиче-

скому уравнению с этой точки зрения отвечает кажущийся порядок. Величина наблюдаемого (кажущегося) на опыте порядка реакции может зависеть от условий эксперимента.

Если опыт проводится в избытке одного из компонентов, таким образом, изменение его концентрации и влияние на скорость будет незаметным. Тогда $n_{\text{каж}} = 0$ по данному компоненту.

2.2.1. Реакции нулевого порядка

Нулевой порядок может быть у реакции, когда расходование вещества за счет взаимодействия постоянно восполняется из другой фазы. Также нулевой порядок возможен, когда для протекания реакции необходимо производить внешнее воздействие на систему и скорость процесса не будет зависеть от концентрации реагирующих веществ. К таким реакциям можно отнести: электролиз; фотохимические превращения; большинство эндотермических реакций для проведения, которых необходим постоянный подвод тепла; каталитические процессы, зависящие от количества катализатора.

Скорость реакции нулевого порядка описывается уравнением:

$$\omega = -\frac{dC}{d\tau} = k. \quad (2.1)$$

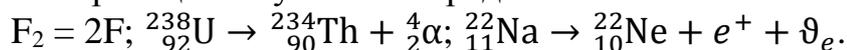
Интегрируя выражение в пределах $C = C_0$ при $\tau = 0$ и $C = C$ при $\tau = \tau$, получим:

$$C = C_0 - k\tau. \quad (2.2)$$

В соответствии с выражением (2.2) концентрация линейно уменьшается от времени, наблюдается линейная зависимость.

2.2.2. Реакции первого порядка.

К реакциям первого порядка относятся мономолекулярные реакции, например, реакции разложения молекул, реакции внутримолекулярных перегруппировок и реакции радиоактивного распада. Однако, реакции, протекающие под действием ионизирующего излучения (радиолиз) относятся к реакциям нулевого порядка.



$$\omega = -\frac{dC}{d\tau} = kC. \quad (2.3)$$

Интегрируя выражения в пределах $C = C_0$ при $\tau = 0$ и $C = C$ при $\tau = \tau$:

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = \int_0^\tau k d\tau. \quad (2.4)$$

Отсюда:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k\tau, \quad (2.5)$$

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}, \quad (2.6)$$

или:

$$C = C_0 e^{-k\tau}. \quad (2.7)$$

Из уравнения (2.6) следует, что константа скорости реакции первого порядка имеет размерность $[\tau^{-1}]$ и, ее численное значение не зависит от единиц, в которых измеряется концентрация.

Как следует из уравнения (2.7), концентрация экспоненциально уменьшается со временем, прошедшим с начала реакции (кривая 2 на рис.1).

Уравнение (2.7) можно линеаризовать, прологарифмировав обе части (кривая 1 на рис. 1):

$$\ln C = \ln C_0 - k\tau. \quad (2.8)$$

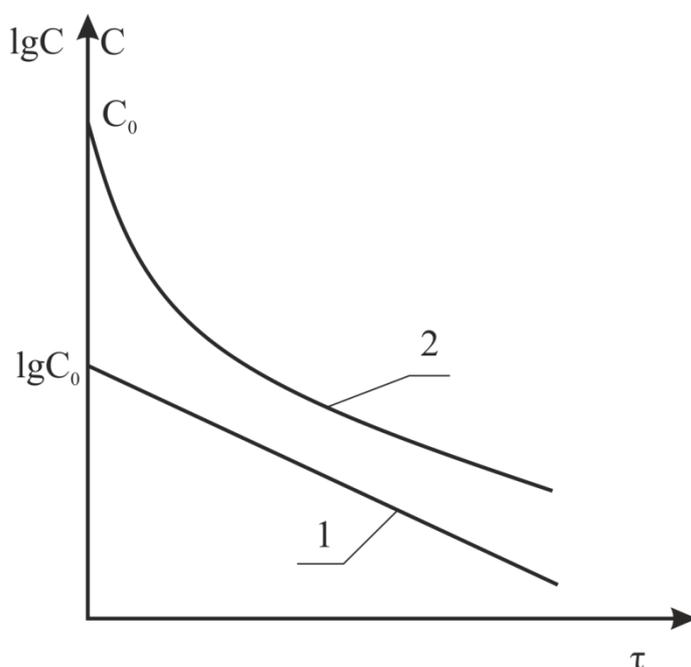


Рисунок 1. Изменение концентрации от времени для реакций первого порядка

Уравнение (2.5) иногда используют в иной форме, выражая концентрацию не через исходные вещества, а через концентрацию продукта реакции x образовавшегося к моменту τ , а начальную концентрацию C_0 обозначают a начальную концентрацию.

$$\ln \frac{a}{a-x} = k\tau. \quad (2.9)$$

Для характеристики реакции часто вместе с величиной константы скорости пользуются величиной времени полупревращения $\tau_{1/2}$, т.е. времени, в течение которого претерпевает превращение половина исходного вещества. Очевидно, для реакций первого порядка время полупревращения,

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2, \quad (2.10)$$

не зависит от исходной концентрации. Отсюда следует:

$$k = \frac{\ln 2}{\tau} = \frac{0,6932}{\tau}. \quad (2.11)$$

Константу k в ядерной физике называют постоянной распада (λ) и, в отличие от константы скорости для химических реакций, она не зависит от температуры.

2.2.3. Реакции второго порядка

Для реакций второго порядка, если реагенты имеют одинаковые концентрации, кинетическое уравнение имеет вид:

$$-\frac{dC}{d\tau} = kC^2. \quad (2.12)$$

После разделения переменных и интегрирования получим:

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^2} = \int_0^\tau k d\tau, \quad (2.13)$$

и,

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k\tau. \quad (2.14)$$

Отсюда следует, что для реакции второго порядка должна соблюдаться прямолинейная зависимость между величиной $1/C$ и временем, а так же, что время полураспада зависит от начальной концентрации:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kC_0}. \quad (2.15)$$

Итак, основная задача определить k , но прежде чем использовать любое уравнение необходимо убедиться, что данная реакция имеет именно тот порядок, которому соответствует это уравнение. Поэтому первейшая задача определить порядок реакции. Поскольку размерность скорости не зависимо от порядка реакции есть $[C][\tau^{-1}]$ то:

Мономолекулярные реакции: $F_2 = 2F$.

$$\omega = -\frac{dC}{d\tau} = kC_{F_2}, \quad (2.16)$$

здесь C_{F_2} – концентрация исходного вещества. k – имеет размерность τ^{-1} , c^{-1} .

Бимолекулярные реакции: $H_2 + F_2 = 2HF$.

$$\omega = -\frac{dC}{d\tau} = kC_{H_2}C_{F_2} = kC^2, \quad (2.17)$$

при $C_{H_2} = C_{F_2}$. Размерность $C = \text{моль/л}$, $k = 1/\text{моль}\cdot\text{с/л} = \text{л/моль}\cdot\text{с}$.

Тримолекулярные реакции: $A + B + B = AB_2$.

$$\omega = -\frac{dC}{d\tau} = kC_A C_B C_B = kC^3, \quad (2.18)$$

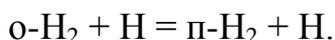
при $C_A = C_B = C_B = C$. Размерность $k = 1/(\tau C^2) = \tau^{-1}C^{-2}$; $C = \text{моль/л}$; $k = \text{л}^2/\text{с}\cdot\text{моль}^2$.

2.2.4. Дробный порядок реакции

Для сложных реакций порядок реакции редко совпадают с суммой стехиометрических коэффициентов, он может быть числом переменным,

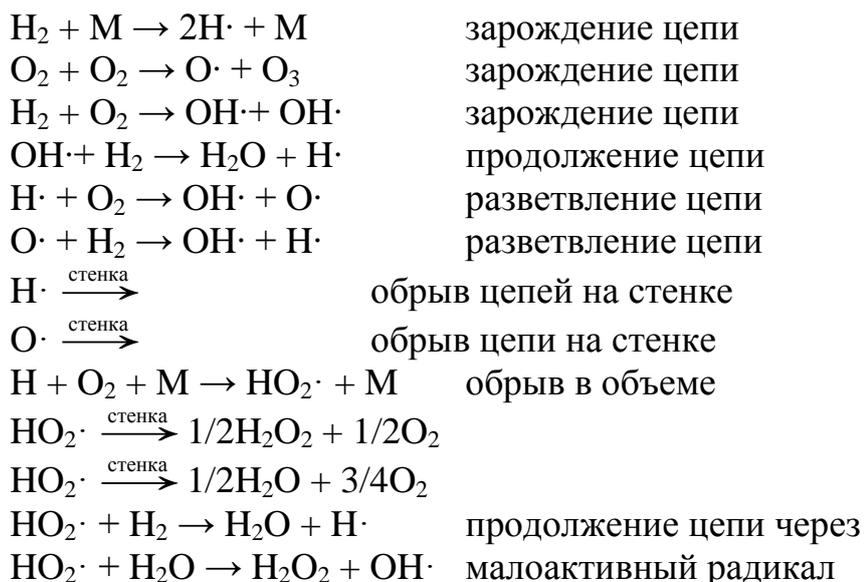
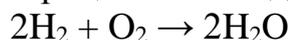
дробным и даже отрицательным. Как уже сказано, подавляющее большинство химических реакций протекает по стадиям, поэтому порядок реакции не может быть определен как сумма стехиометрических коэффициентов веществ, вступающих в химическую реакцию. Для определения порядка реакции необходимо сначала установить порядок реакции по каждому веществу, вступающему в реакцию. Сумма порядков реакции по каждому веществу и дает порядок реакции в целом.

Дробный порядок возможен в том случае, если механизм реакции имеет многостадийный характер, причем самых медленных стадий окажется несколько, или лимитирующая стадия окажется обратимой. Пример – реакция превращения о-водорода в п-водород (в молекуле ортоводорода спины ядер атомов параллельны, а в молекуле параводорода – антипараллельны):



Итак, *разница между порядком химической реакции и ее молекулярностью* состоит в том, что *порядок относится к кинетическому уравнению*, описывающему скорость реакции, а *молекулярность – к ее механизму* и показывает, сколько молекул участвует в элементарном акте взаимодействия.

Например, рассмотрим образование воды горением водорода в кислороде. За всей простотой написания реакции взаимодействия водорода с кислородом с образованием воды стоит сложный многостадийный цепной процесс взаимодействия.



Так как время жизни радикалов ничтожно мало, то вероятность их взаимодействия между собой довольно низкая.

Суммарная скорость реакции описывается уравнением:

$$\omega = kC_{\text{H}_2}^{0,4}C_{\text{O}_2}^{0,3}, \quad (2.21)$$

где порядок по водороду и кислороду – 0,4 и 0,3 соответственно, суммарный порядок – 0,7, а молекулярность равна 3.

2.3. Методы определения порядка реакции

Существует много методов определения порядка реакции, однако, наиболее распространенными являются методы подстановки уравнений и методы изолирования (Оствальда), когда вначале находят частные порядки реакций по каждому веществу, значительно увеличив концентрацию других, а общий порядок будет равен сумме частных порядков. С помощью методов подстановки можно определить только целочисленные значения порядка реакции, что характерно для простых реакций. Дробные порядки реакций определяются методами изолирования.

2.3.1. Метод подстановки (целочисленный)

Заключается в подстановке значений экспериментальных данных ($\tau, \tau_1, \tau_2, \tau_3; C_0, C_1, C_2, C_3$) последовательно в кинетические уравнения для реакции 0, 1, 2 и 3 порядков и определении, какое из них приводит к постоянному значению k . В каком уравнении будет постоянна константа скорости, оно и будет описывать процесс.

Таблица 1

Зависимость константы скорости от концентрации для различных порядков реакции

Порядок реакции	Выражение для константы скорости
0	$k = \frac{C_0 - C}{\tau}$
1	$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$
2	$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C} \right) = \frac{1}{\tau} \frac{C_0 - C}{C_0 C}$
3	$k = \frac{1}{\tau} \frac{C_0^2 - C^2}{2C_0^2 C^2}$

2.3.2. Графический метод определения порядка реакции (целочисленный)

Заключается в построении графика выражающего зависимость различных функций C от τ . Чтобы определить порядок необходимо получить прямую линию функции в соответствующих координатах. В случае реакции 0-го порядка линейную зависимость дает C от τ . В случае

реакции 1-го порядка линейную зависимость дает $\lg C$ от τ . В случае реакции 2-го порядка – $1/C$ от τ и для реакции 3-го порядка – $1/C^2$ от τ .

Таблица 2

Выражения концентрации от времени реагирования для различных порядков реакции

Порядок реакции	Зависимость концентрации от времени
0	$C = C_0 - k\tau$
1	$\ln C = \ln C_0 - k\tau$
2	$\frac{1}{C} = k\tau + \frac{1}{C_0}$
3	$\frac{1}{C^2} = k\tau + \frac{1}{C_0^2}$

2.3.3. Графический метод определения порядка реакции (дробный)

Порядок реакции определяется по зависимости скорости реакции ω от текущей концентрации реагирующего вещества C (рис. 2):

$$\omega = kC^n, \quad (2.19)$$

$$n = \frac{\lg \omega_2 - \lg \omega_1}{\lg C_2 - \lg C_1} = \operatorname{tg} \varphi, \quad (2.20)$$

$$a = \lg k. \quad (2.21)$$

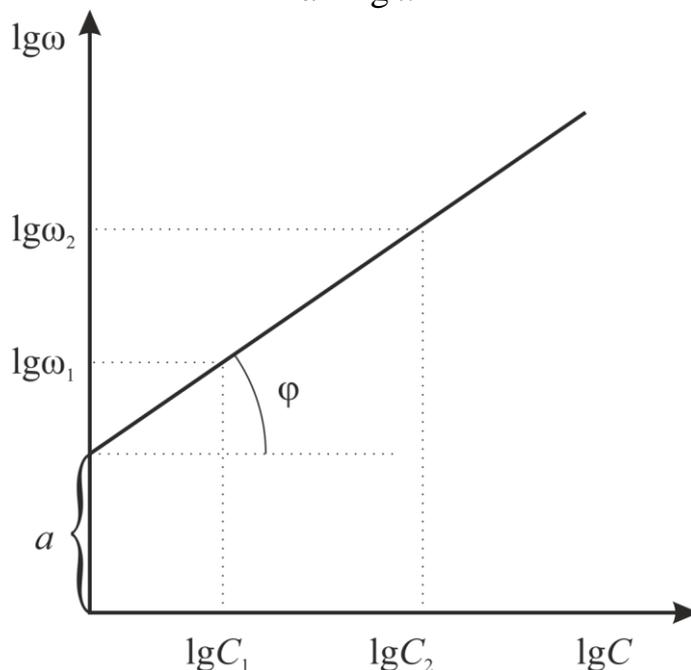


Рисунок 2. Зависимость логарифма скорости реакции от концентрации

2.3.4. Аналитические методы определения порядка реакции (дробные)

а) Порядок реакции определяется по начальной скорости реакции (метод Вант-Гоффа):

$$n = \frac{\lg \omega_0' - \lg \omega_0''}{\lg C_0' - \lg C_0''}, \quad (2.22)$$

где ω_0' и ω_0'' начальные скорости реакции при начальных концентрациях C_0' и C_0'' .

б) Дифференциальный метод по одной кинетической кривой:

На различных участках кинетической кривой определяют скорость реагирования либо построением касательных, либо, наиболее простой способ, рассчитывают среднюю скорость на небольшом промежутке времени.

$$\omega_{\text{ср}} = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}. \quad (2.23)$$

Таким же способом на другом участке кинетической кривой определяют второе значение скорости. Обычно рассматривают промежутки с одинаковым изменением времени или концентрации.

Для определения константы скорости и порядка реакции необходимо решить систему уравнений с двумя неизвестными:

$$\begin{cases} \ln \omega_{\text{ср}1} = \ln k + n \ln C_1, \\ \ln \omega_{\text{ср}2} = \ln k + n \ln C_2, \end{cases} \quad (2.24)$$

где $\omega_{\text{ср}1}$ и $\omega_{\text{ср}2}$ скорость реакции соответствующая концентрации реагента – C_1 и C_2 .

в) Порядок реакции определяется по времени τ_a' и τ_a'' одинаковой степени превращения α при начальных концентрациях C_0' и C_0'' :

$$n = 1 + \frac{\lg \tau_a' - \lg \tau_a''}{\lg C_0'' - \lg C_0'}. \quad (2.23)$$

3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

3.1. Влияние температуры на скорость реакции

Влияние температуры на скорость протекания процесса не однозначно, но в подавляющем большинстве случаев приводит к ускорению протекания процесса. На рисунке 3 приведены типичные варианты изменения скорости процесса от температуры.

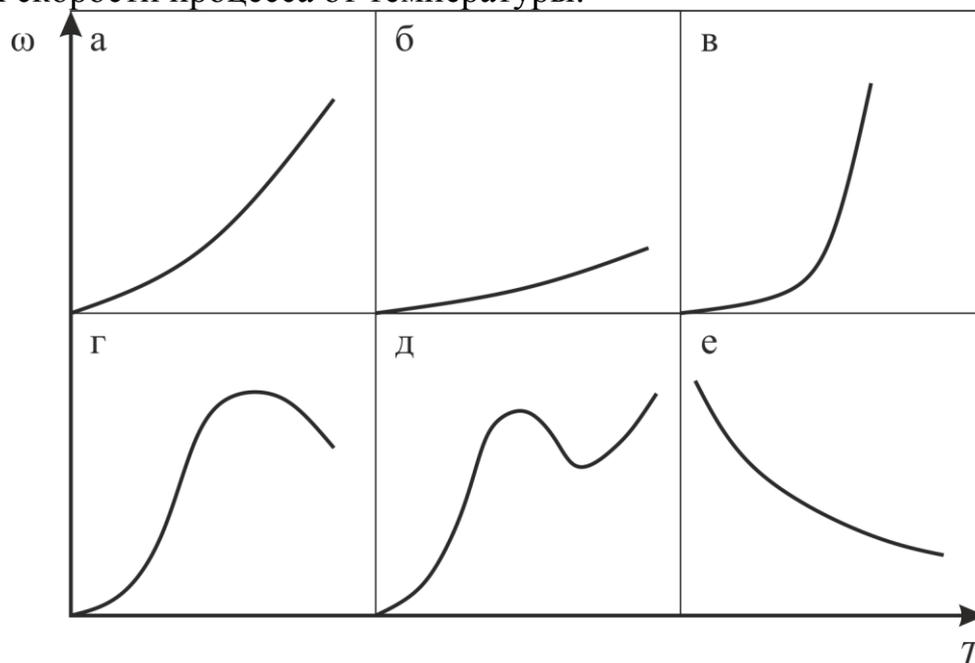


Рисунок 3. Зависимость скорости реакции от температуры

а – нормальный характер зависимости, когда с увеличением температуры происходит быстрое возрастание скорости; б – гетерогенные реакции в диффузионной области; в – зависимость характерная для взрывчатых процессов (скачек скорости реакции при достижении температуры воспламенения); г – каталитическая реакция, скорость которой определяется скоростью адсорбции (количество адсорбированного вещества уменьшается с возрастанием температуры); д – характерная кривая для реакций, осложненных побочными процессами, скорость которых становится значительной при высоких температурах; е – скорость реакции уменьшается с повышением температуры, например для $O_2 + NO$, при которой более полному равновесному превращению способствуют более низкие температуры

Следует сказать, что зависимость типа а – характерна для простых реакций, другие же типы температурной зависимости – для сложных реакций или реакций, на протекание которых влияет скорость физических процессов.

В 1884 г. Вант-Гофф установил из равенства (изобары Вант-Гоффа) $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$, что $\ln K$ должен быть линейной функцией от $1/T$. Это основано на том, что любую реакцию можно рассматривать состоящей из двух уравнений: для прямой и обратной реакций, протекающих в равновесной системе. Результирующее уравнение имеет вид:

$$\frac{d\ln\frac{\bar{k}}{k}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad \frac{d\ln\bar{k}}{dT} - \frac{d\ln k}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (3.1)$$

Если принять, что $\Delta H = \vec{E} - \bar{E}$, и I – некая константа, то:

$$\frac{d\ln\bar{k}}{dT} - \frac{d\ln k}{dT} = \frac{\vec{E}}{RT^2} - \frac{\bar{E}}{RT^2}. \quad (3.2)$$

С точностью до постоянной величины I можно считать, что слагаемые правой и левой части равны друг другу попарно, то есть

$$\frac{d\ln\bar{k}}{dT} = \frac{\vec{E}}{RT^2} + I, \quad \frac{d\ln k}{dT} = \frac{\bar{E}}{RT^2} + I. \quad (3.3, 3.4)$$

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что константа $I = 0$. Поэтому, отбрасывая индексы, уравнения (3.3 и 3.4) можно записать

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}. \quad (3.5)$$

Это уравнение (уравнение Аррениуса) дает зависимость константы скорости химической реакции от температуры (T). Интегрируя полученное уравнение при условии постоянства E , получим:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A, \quad (3.6)$$

где $\ln A$ – константа интегрирования. График полученного уравнения в координатах $\ln k$ и $1/T$ (Аррениусовы координаты) дает прямую линию (рис. 4). Отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует $\ln A$, а тангенс угла наклона кривой отношению:

$$\operatorname{tg} \varphi = -E/R. \quad (3.7)$$

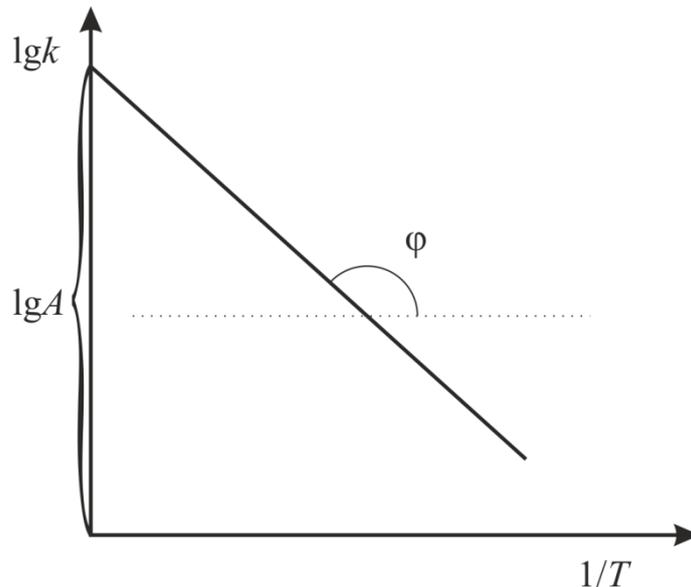


Рисунок 4. Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры

Потенцируя уравнение (3.6) получаем выражение:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}. \quad (3.8)$$

Аррениус считал, что E представляет собой разность энергий исходных реагентов и реагентов в активированном состоянии, в последствие была названа Траутцем *энергией активации*. Она является характеристикой реакции и определяет влияние температуры на скорость реакции. Из уравнения (3.8) видно, что константами, характеризующими реакцию, являются предэкспоненциальный множитель A и энергия активации E . Если выражение (3.5) проинтегрировать в пределах от T_1 до T_2 , то получим:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right). \quad (3.9)$$

Параметр E в случае простых реакций, протекающих в одну стадию показывает какой минимальной энергией, в расчете на 1 моль, должны обладать реагирующие молекулы, чтобы они могли вступить в реакцию.

В случае сложных реакций или реакций, протекающих в несколько стадий E не имеет строгого физического смысла и является некоторой функцией энергии активации отдельных стадий, обычно называемой эмпирической (кажущейся) энергией активации.

Никакой особой формы энергии, отвечающей энергии активации в молекулах нет. Энергия активации — это избыточное количество энергии (по сравнению со средней величиной), которой должна обладать молекула в момент столкновения, чтобы быть способной к химическому взаимодействию.

Избыточная энергия может быть:

1. Повышенная кинетическая энергия вращательного или поступательного движения.
2. Повышенная энергия взаимного колебания атомов или атомных групп в молекулах.
3. Повышенная энергия движения электронов.

Так, например, повышенная энергия движения электронов может достигаться при поглощении света (или от воздействия электромагнитных полей). Энергия электронов в атомах может повышаться при разрыве валентной связи (диссоциации, образование свободных радикалов или других атомов с ненасыщенной валентностью, при ударе молекул о стеклу сосуда, электроразряд, ультразвук, излучения и т.д.). Обычно при рассмотрении вопросов химической кинетики приходится иметь дело с системами, в которых доля активных молекул $N^*/N = 10^{-10} - 10^{-20}$. Если меньше — скорость реакции чрезвычайно мала, если больше — реакция протекает со взрывом.

Интересно рассмотреть связь энергии активации с тепловым эффектом реакции. Химическую реакцию, протекающую при $P=\text{const}$, можно представить, как переход системы из энергетического состояния 1 в состояние 2 с теплотой ΔH . На рисунке. 5 видно, что переход системы из энергетического состояния 1 в состояние 2 возможен при затрате энергии E_1 , а обратный переход – при затрате энергии E_2 . При осуществлении реакции в прямом направлении выделяется энергия.

$$-\Delta H = E_2 - E_1. \quad (3.10)$$

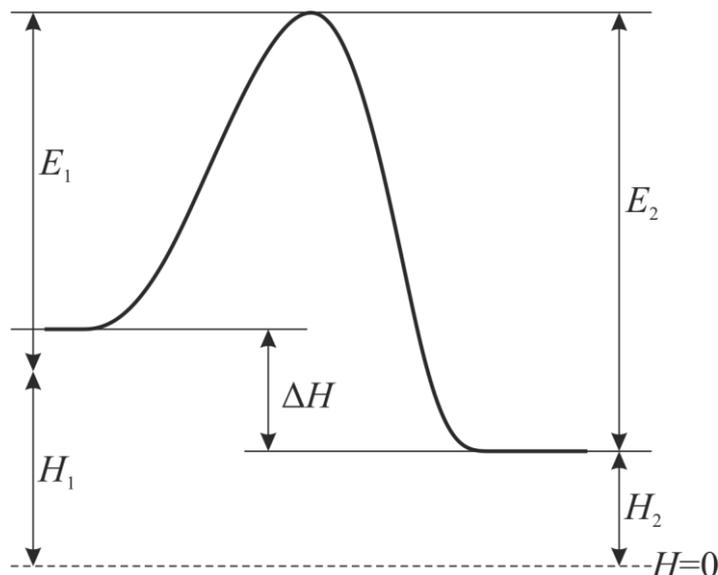


Рисунок 5. Изменение энергии в системе при переходе из одного состояния в другое

Величина $-\Delta H$ равна разности энтальпий исходных и конечных продуктов реакции

$$-\Delta H = H_1 - H_2, \quad (3.11)$$

отсчитываемых от некоторого уровня, принятого за нулевой $H=0$.

3.2. Методы определения энергии активации

3.2.1. По экспериментальным значениям константы скорости реакции

$$E = AR = R \operatorname{tg} a = R \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (3.12)$$

$$A = \ln k_1 + \frac{1}{T_1} \operatorname{tg} a = \ln k_2 + \frac{1}{T_2} \operatorname{tg} a = \ln k_0, \quad (3.13)$$

где $k_0 = k$ при $T = \infty$ (экстраполяция) (рисунок 6).

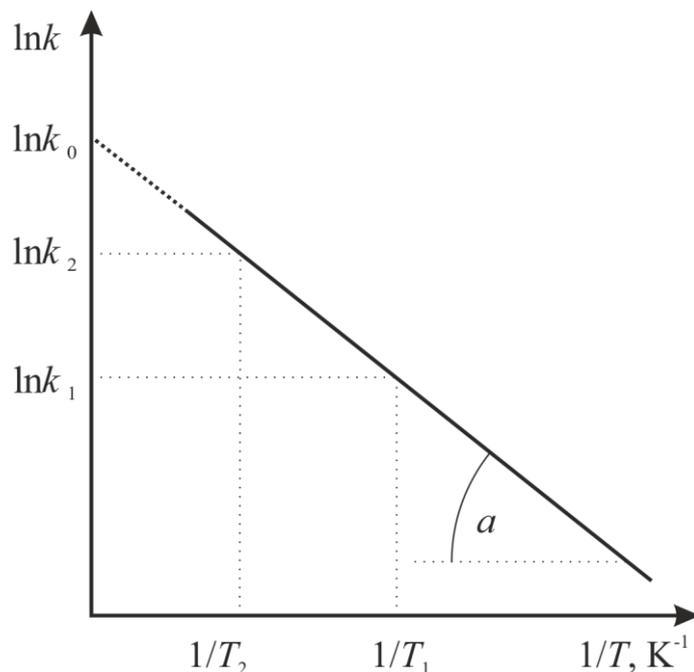


Рисунок 6. Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры

3.2.2. Без вычисления константы скорости реакции

Энергия активации может быть определена по времени полупревращения $\tau_{0,5}$ или времени превращения τ_a одной и той же доли a исходного вещества при разных температурах. Определяется графическим или аналитическим методом.

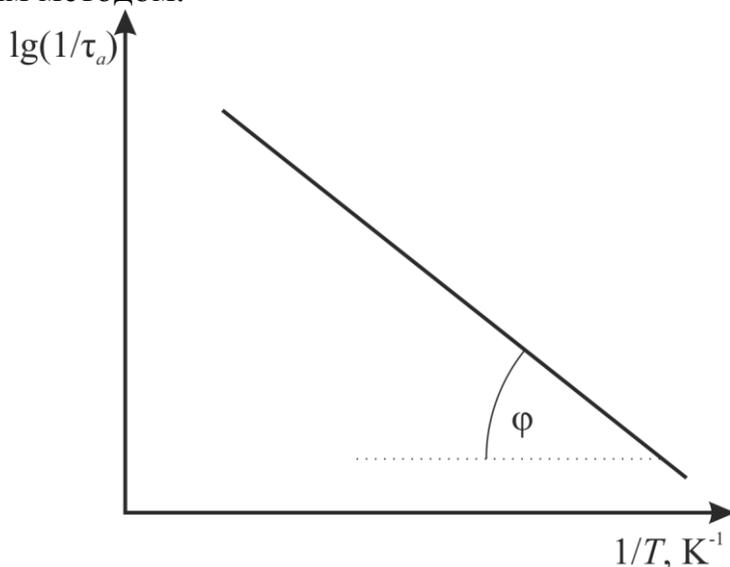


Рисунок 7. Зависимость логарифма обратного времени превращения определенной доли вещества от обратной температуры

$$E = -2,3Rtg\varphi, \quad (3.14)$$

либо,

$$E = 2,3R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{\tau_a'}{\tau_a''}, \quad (3.15)$$

τ_a' и τ_a'' отвечают, соответственно, T_1 и T_2, K .

Для последовательных реакций метод применим лишь к первой стадии – превращению исходного вещества. Для автокаталитических и самоускоряющихся реакций иного типа метод не применим.

3.2.3. По скорости подачи реагирующих веществ

В случае проведения реакций в динамических условиях (в потоке) при постоянном давлении и неизменности начальных концентраций реагирующих веществ у входа в реакционную зону, энергия активации определяется по скоростям подачи реагирующих веществ v_m , соответствующим одинаковой степени превращения a при различных температурах рис. 8.

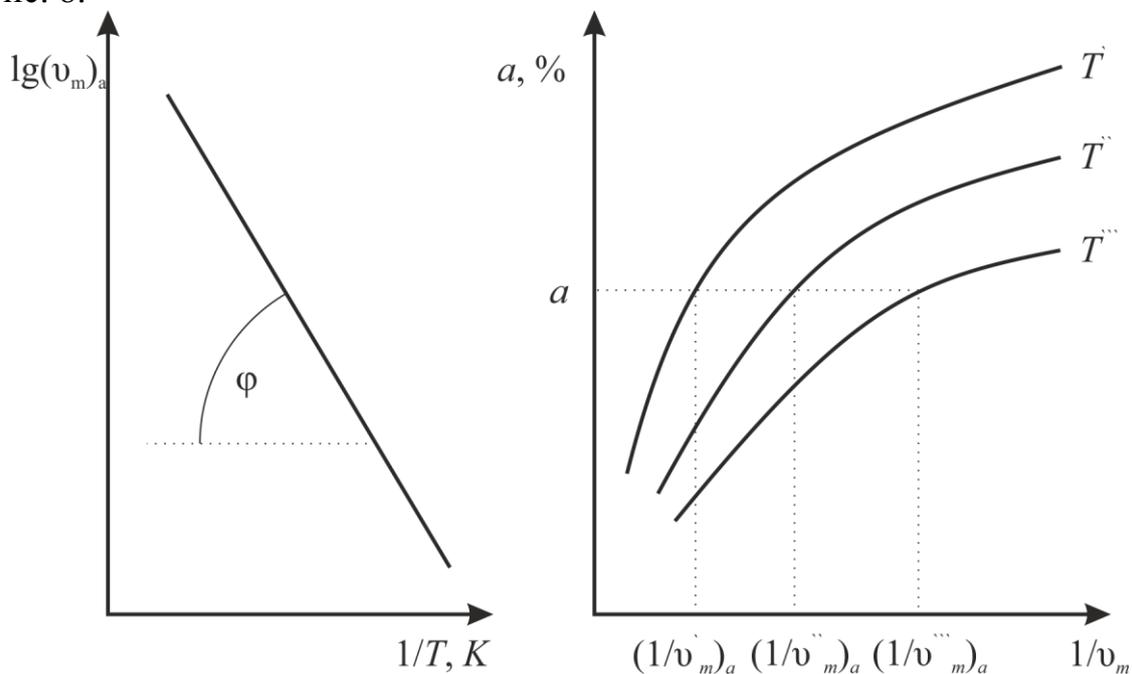


Рисунок 8. Линеаризация и зависимость степени превращения от обратной скорости потока при различных температурах

$$E = -2,3R \operatorname{tg} \varphi, \quad (3.14)$$

либо,

$$E = 2,3R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{(v_m)_a'}{(v_m)_a''}, \quad (3.15)$$

$(v_m)_a'$ и $(v_m)_a''$ отвечают, соответственно, T_1 и T_2, K .

Было сделано много попыток рассчитать теоретически энергию активации. Выдвинуты две основные теории: теория соударений и теория активированного комплекса.

4. КИНЕТИКА РЕАГИРОВАНИЯ

Для описания процессов происходящих в результате химических реакций выдвигались различные теории. Наибольшее распространение нашли две простейшие, наиболее наглядные теории взаимодействия: теория соударений (теория активных столкновений ТАС) и теория активированного комплекса (ТАК).

4.1. Кинетические теории

4.1.1. Теория соударений

В 1918 г. Льюис предположил, что для протекания реакции $A + B = AB$ должны столкнуться две молекулы A и B . Поэтому, зная число столкновений, можно, казалось бы, рассчитать скорость химической реакции. Однако если сравнить расчетное число соударяющихся молекул с числом реагирующих молекул, которое определяется экспериментально, то обнаруживаются два противоречия. Во-первых, число соударений примерно в 10^{17} раз больше числа реагирующих молекул, т.е. из каждых 10^{17} соударений только одно соударение является эффективным в осуществлении реакции. Во-вторых, в то время как при повышении температуры на 10°C число бинарных столкновений увеличивается примерно на 2 %, скорость химической реакции возрастает на 200-300 %.

Эти противоречия были разрешены при допущении, что реакция происходила только в том случае, если соударяющиеся молекулы обладали некоторой избыточной энергией; все остальные соударения неэффективны и не приводят к химической реакции, т.е. *скорость реакции равна общему числу соударений, умноженному на долю эффективных соударений*. Это допущение опиралось на изучении: 1) распределения скоростей реагирующих молекул и 2) влияния температуры.

Допущения в теории соударений:

1. Закон распределения скоростей.

Все молекулы газа движутся с различными скоростями из-за частых соударений. Между молекулами постепенно происходит взаимообмен количеством движения и, следовательно, их скорости изменяются: одни молекулы увеличивают свою скорость, другие – уменьшают. Математический закон, которому подчиняется распределение скоростей и энергий, был найден Максвеллом и Больцманом в 1860 г. Согласно этому закону, доля $\Delta N/N$ молекул, обладающих большими скоростями, чем средняя скорость v , или кинетической энергией, превышающей величину $\frac{1}{2}mv^2$, составляет:

$$\frac{\Delta N}{N} = e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = e^{-E/RT}, \quad (4.1)$$

где k – константа Больцмана ($1,3806 \cdot 10^{-23}$ Дж/К); v – средняя квадратичная скорость, см/с.

($1 \text{ эрг} = 1 \text{ г} \cdot \text{см}^2 / \text{с}^2 = 10^{-7} \cdot \text{Дж (точно)} = 6,24150965(16) \cdot 10^{11} \text{ эВ} \approx 0,6 \text{ ТэВ}$)

В дифференциальной форме это уравнение имеет вид:

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dE} = \frac{1}{RT} e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (4.2)$$

где R – универсальная газовая постоянная ($8,3144 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$); T – температура газа, К.

На рисунке 9 представлен график, построенный по уравнению (4.2). Доля молекул, энергия которых лежит в пределах определенного интервала, изображается площадью столбика, ограниченного кривой и соответствующими ординатами.

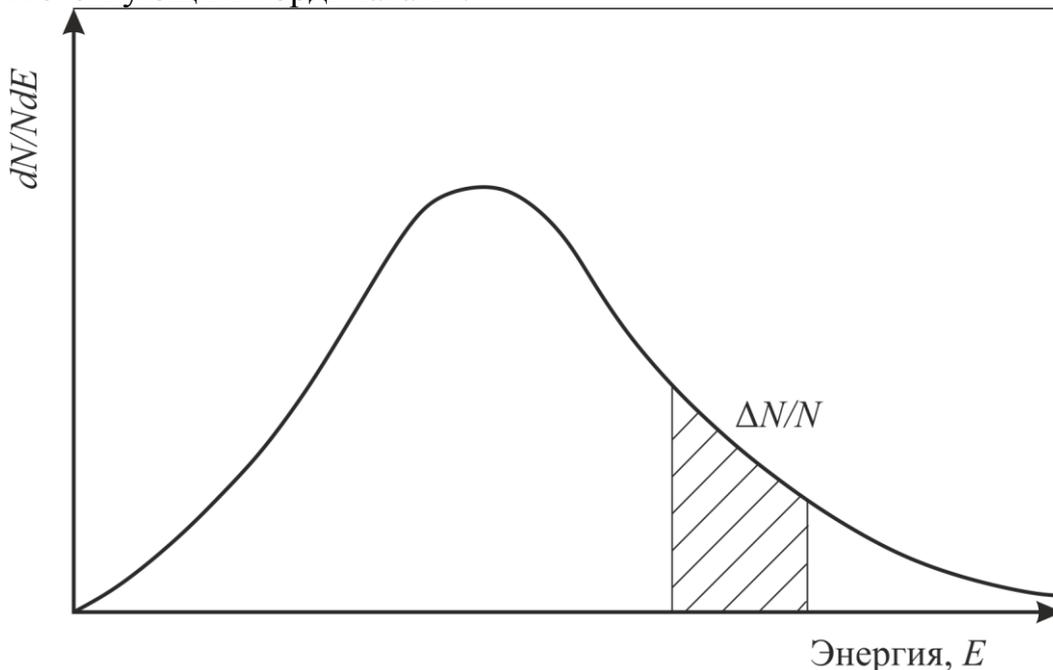


Рисунок 9. Распределение молекул по энергии по Максвеллу-Больцману.

В результате соударений всегда имеется несколько молекул с энергиями, намного превосходящими среднее значение. Таким образом, возможны столкновения между молекулами, имеющими высокую энергию (выше энергии активации), необходимую для реакции, но число таких соударений будет составлять очень небольшую долю от общего числа столкновений, происходящих в газе. Это объясняет тот факт, что лишь небольшая часть соударений приводит к реакции.

2. Влияние температуры на распределение скорости.

С ростом температуры наблюдается смещение максимума в сторону более высокой скорости (см. рисунок 10.); происходит резкое увеличение числа молекул, имеющих скорости намного выше средней (при скорости ω имеется число (доля) молекул n_1 , при температуре T_1 , которое увеличивается до n_2 при температуре T_2 , $T_2 > T_1$). Общее число молекул, имеющих скорости равные или большие определенного значения ω ,

определяется площадью под кривой. Но именно небольшая доля молекул n_1 и n_2 при температурах T_1 и T_2 в конце кривых распределения, обладающих максимальными энергиями и скоростями в сечениях и будет определять эффективную долю столкновений, приводящих к их взаимодействию.

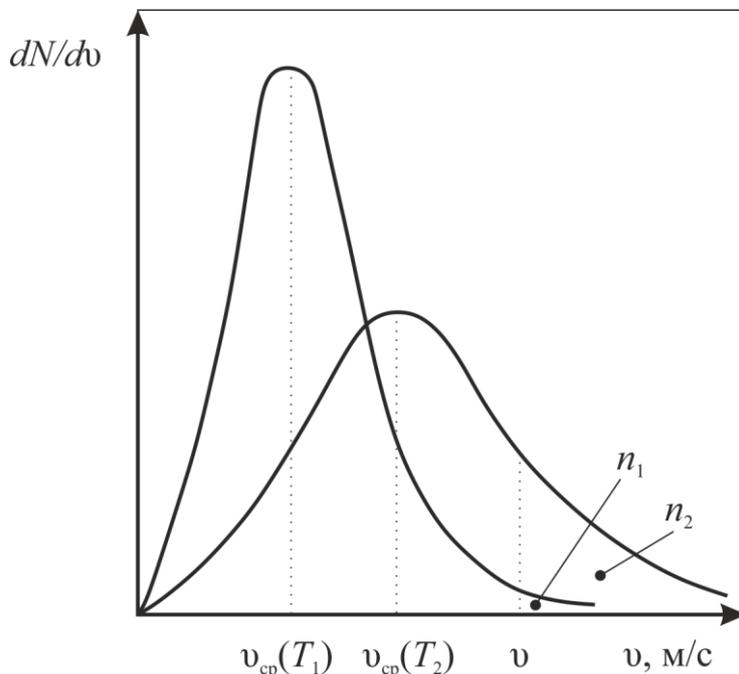


Рисунок 10. Кривые распределения скоростей

Экспоненциальный фактор в уравнении Максвелла учитывает изменение формы кривой при повышении температуры. Если $1/2mv^2=E$, где m – молекулярный вес, то член $1/2mv^2$ будет представлять собой кинетическую энергию 1 моля молекул, каждая из которых имеет одну и ту же скорость v . Член $\exp(-E/RT)$ называется фактором Больцмана. Этот фактор заметно увеличивается с увеличением температуры. Хотя общее число столкновений незначительно изменяется с ростом температуры, доля эффективных столкновений сильно повышается. Таким образом, отмеченное влияние температуры на скорость реакции может быть объяснено тем, что в газах (или растворах) имеются молекулы со всеми значениями скоростей и кинетических энергий. Число молекул с энергией, равной или большей, определенного значения E , составляет приблизительно $\exp(-E/RT)$ часть от общего числа молекул. Так, например, повышение абсолютной температуры газа вдвое (от 1000 K до 2000 K) приводит к увеличению средней кинетической энергии молекул в 2 раза, но доля молекул, обладающих энергией свыше 80 кДж/моль возрастает в 123 раза. Если повышать температуру от 300 до 600 K, то разница в доле

молекул, обладающих энергией больше 80 кДж/моль еще нагляднее и составляет $9,2 \cdot 10^6$ раз, хотя доля этих молекул составляет небольшое количество $1,2 \cdot 10^{-14}$ и $1,1 \cdot 10^{-7}$ для 300 и 600 К соответственно.

4.1.2. Теория активированного комплекса.

Теория столкновений непригодна для сложных молекул потому, что она предполагает существование молекул в виде идеальных упругих сферических частиц. Однако для сложных молекул, помимо поступательной энергии, должны быть учтены другие виды молекулярной энергии, например, вращательная и колебательная. По теории столкновений невозможно существование реакций, в которых должны столкнуться три и более молекулы. Кроме того, реакции разложения типа $AB = A + B$ трудно объяснить этой теорией.

Для преодоления указанных затруднений Х. Эйринг в 1935 г. предложил теорию активированного комплекса. Всякая химическая реакция или любой другой молекулярный процесс, протекающий во времени (диффузия, вязкое течение и т.д.), состоит в непрерывном изменении расстояний между ядрами атомов. При этом конфигурация ядер, отвечающая начальному состоянию, через некоторую промежуточную конфигурацию – активированный комплекс или переходное состояние – превращается в конечную конфигурацию. *Предполагается, что активированный комплекс образуется как промежуточное состояние во всех химических реакциях.* Он рассматривается, как молекула, которая существует лишь временно и разрушается при определенной скорости. Этот комплекс образуется из таких взаимодействующих молекул, энергия которых достаточна для того, чтобы они смогли близко подойти друг к другу по схеме: реагенты \Leftrightarrow активированный комплекс \Rightarrow продукты. Активированный комплекс имеет промежуточную структуру между реагентами и продуктами. *Энергия активации реакции есть дополнительная энергия, которую должны приобрести реагирующие молекулы, чтобы образовать активированный комплекс, необходимый для протекания реакции.*

Энергия активации всегда представляет поглощенную энергию, независимо от того, является ли общее изменение ее для реакции положительным (эндотермическая реакция) или отрицательным (экзотермическая реакция). Это схематично показано на рисунке 11.

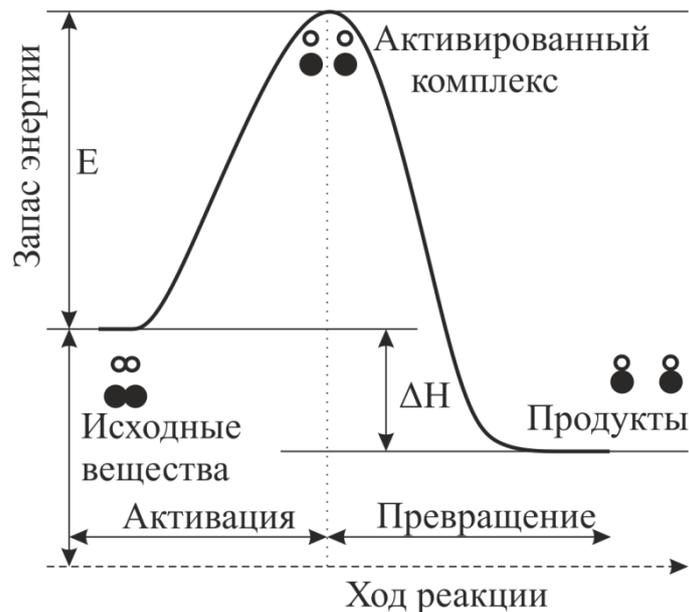


Рисунок 11. Энергетическая схема образования активированного комплекса

Активация – сообщение молекулам такого количества энергии, что при их эффективном столкновении происходит образование веществ в активированном состоянии.

Превращение – образование из веществ, находящихся в активированном состоянии, продуктов реакции.

Если система не может перейти через этот энергетический барьер в ней не могут произойти химические превращения. Значит, эта система химически неактивна и нуждается в некоторой дополнительной энергии для активации. Количество этой дополнительной энергии зависит от того, какой энергией уже обладает система.

Энергия исходной системы не может быть меньше ее нулевой энергии (т.е. при 0 К). Для активации любой системы достаточно сообщить ей дополнительную энергию. Эта энергия называется истинной энергией активации.

Истинной энергией активации элементарного химического акта называется минимальная энергия, которой должна обладать исходная система сверх своей нулевой энергии (т.е. при 0 К), чтобы в ней могли произойти химические превращения. Разность истинной энергии активации обратной и прямой реакций равна тепловому эффекту реакции при абсолютном нуле.

4.2. Кинетика гетерогенных химических реакций

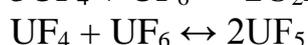
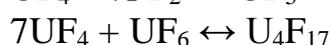
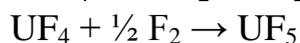
Механизм химической реакции

Стехиометрическое уравнение химической реакции показывает, в каких соотношениях вещества вступают во взаимодействие. Однако

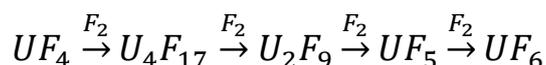
очень редко реакция протекает по схеме описываемой таким уравнением. Например:



Данное стехиометрическое уравнение показывает, что молекула фтора сталкивается с молекулой тетрафторида урана и реагирует с образованием гексафторида урана. В действительности реакция протекает по более сложному механизму через несколько последовательных стадий с образованием промежуточных фторидов, как за счет прямой реакции UF_4 с F_2 , так и за счет побочных реакций UF_4 с UF_6 :



Промежуточные фториды с повышением температуры разлагаются или диспропорционируют на UF_4 и UF_6 , поэтому последние три реакции являются равновесными. Таким образом, процесс протекает по реакции:



При этом происходит усложнение процесса за счет диспропорционирования промежуточных фторидов. Исследование механизма показали, что диспропорционирование имеет существенное значение при высоких температурах.

Не следует думать, что простота написания уравнения химической реакции означает легкость ее протекания. Практически – механизм реагирования устанавливают экспериментально путем подбора вероятных реакций с последующим выбором уравнений, которые лучше всего соответствуют опытным данным.

4.3. Поверхность раздела

В гетерогенных реакциях между реагирующими веществами имеется поверхность раздела. Например, при реакции между твердым веществом и газом поверхностью раздела является поверхность твердого вещества, соприкасающегося с газом. Для системы жидкость – жидкость поверхность их раздела – поверхность соприкосновения между двумя несмешивающимися жидкостями. Все гетерогенные реакции делятся на пять видов реакций по характеру поверхности раздела: твердое тело – газ; твердое – жидкость; твердое – твердое; жидкость – газ; жидкость – жидкость. В таблице 3 приведены примеры различных видов гетерогенных

реакций. Во всех этих случаях взаимодействующие молекулы должны быть переведены из одной фазы в другую.

Таблица 3

Примеры гетерогенных некаталитических реакций

Поверхность раздела	Реакции	Примеры
Твердое тело – 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	$T \rightarrow Ж$, $T + Ж_1 \leftrightarrow Ж_2$, $T + Ж_1 \rightarrow Ж_2$, $T_1 + Ж_1 \rightarrow T_2 + Ж_2$	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.
Жидкость – газ	$Ж \leftrightarrow \Gamma$, $Ж_1 + \Gamma_1 \rightarrow Ж_2 + \Gamma_2$, $Ж_1 + \Gamma \rightarrow Ж_2$	Физические: дистилляция – конденсация, абсорбция. Химические: хемосорбция, окислительно-восстановительные реакции.
Жидкость – жидкость	$Ж_1 \leftrightarrow Ж_2$ $Ж_1 + Ж_2 \leftrightarrow Ж_3$	Жидкостная экстракция, реакция шлак – металл, экстракция металла – металлом.

5. ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА

5.1. Природа поверхности раздела

Для реакций, в которых участвует твердое вещество (Т-Г, Т-Ж, Т-Т), характер поверхности раздела играет основную роль при рассмотрении кинетики процесса. Вызвано это существованием дефектов решетки и вакансий. Если в веществе отсутствуют дефекты и количественное соотношение атомов постоянно, не зависимо от способа получения, то такие вещества называют *дальтонидами*. Обычно к дальтонидам относят вещества с молекулярной структурой, поскольку молекулы состоят из вполне конкретных атомов. Однако, для большинства неорганических веществ о молекулярности можно говорить лишь в химическом смысле этого слова, нельзя найти молекул NaCl , UO_2 , Ce_2O_3 , HNO_3 . Эти вещества обладают ионной связью у которой нет ограничения на количество связей для каждого иона. Такие вещества называются *бертоллиды*.

В идеальном кристалле вида АВ при абсолютном нуле число атомов А точно равно числу атомов В. При температуре выше абсолютного нуля тепловые колебания атомов способствуют появлению дефектов решетки, а именно дефектов Шоттки и Френкеля (рис.12-13, деформации кристаллической решетки не изображены). Дефект Шоттки состоит из вакансий катионов и анионов, т.е. катионные и анионные узлы не заполнены. Считается, что вакансии мигрируют к поверхности кристалла. Дефект Френкеля состоит из вакансий одного вида (катионной или анионной) и атома, который в идеальном случае должен занять междоузлие. В кристалле, содержащем дефект Френкеля или дефект Шоттки, число атомов А равно числу атомов В, т.е. соединение стехиометрическое.

Существует группа соединений, у которых некоторые узлы в решетке могут быть свободными, и число атомов А не равно числу атомов В. Это нестехиометрические соединения. Двуокись урана (UO_2) фактически относится к фазе, у которой для одной и той же кристаллической структуры состав изменяется от $\text{UO}_{1,6}$ до $\text{UO}_{2,3}$ без значительных изменений типа кристаллической решетки.

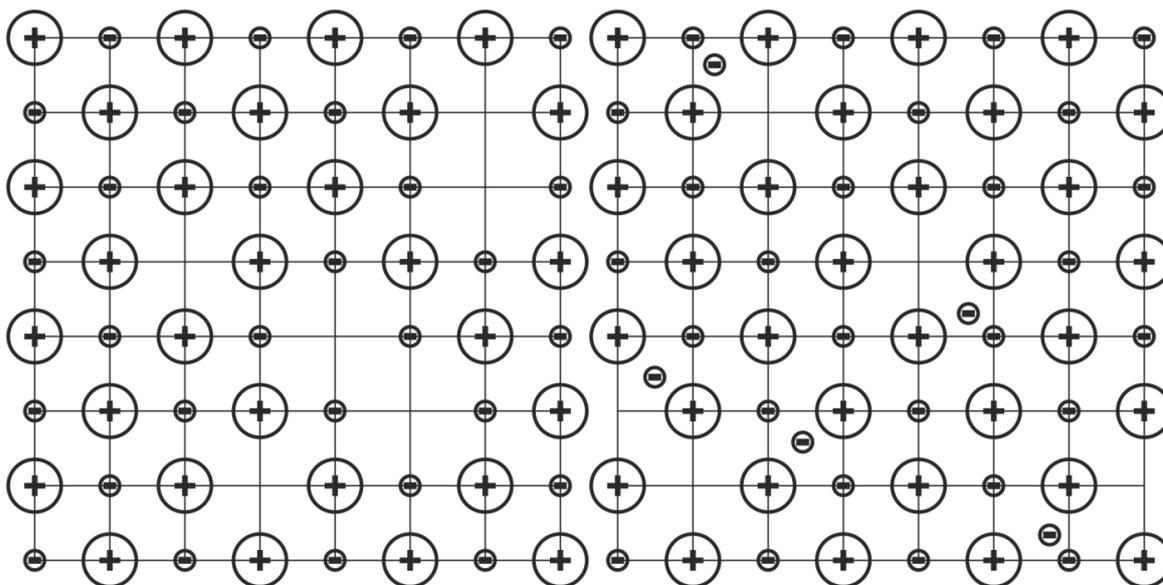


Рисунок 12. Дефект Шоттки

Рисунок 13. Дефект Френкеля

Существуют четыре типа нестехиометрических соединений (рис.14÷17):

Дефицит атомов неметалла (анионов).

Тип а. При удалении атомов неметалла из кристаллической решетки в ней образуются вакансии и появляется избыток атомов металла. Электроны, которые связаны анионами, остаются в вакансиях. Примеры: KCl , NaCl , KBr , $\delta\text{-TiO}$, ThO_2 , CeO_2 , PbS .

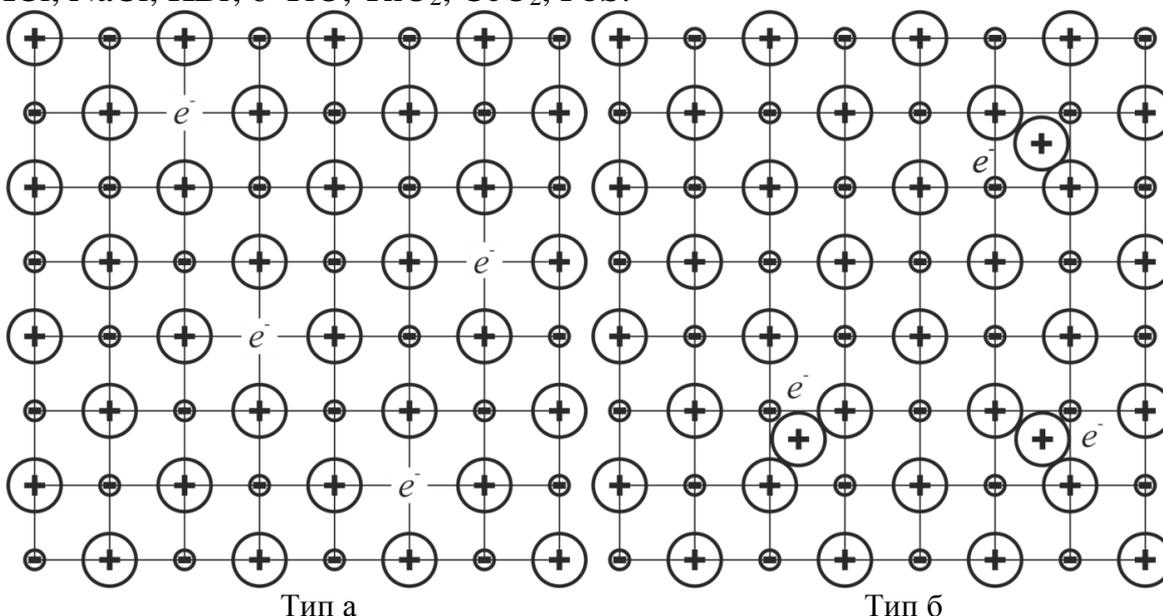


Рисунок 14. Дефицит атомов неметалла

Тип б. При недостатке атомов неметалла в кристаллической решетке электроны, ранее связанные с ними, остаются после удаления ато-

мов, а избыточные ионы металла вынуждены занять междоузлия, а свободные электроны располагаются рядом с этими междоузельными катионами. Примеры: ZnO, CdO.

Избыток атомов неметалла (анионов)

Тип а. У решетки появляются дополнительные атомы неметалла, которые становятся анионами после захвата электронов при окислении ионов металла до более высокого валентного состояния. Пример: Cu_2O , FeO, NiO, CoO, FeS, CrS, SnS.

Тип б. Решетка приобретает дополнительные атомы неметалла, которые становятся анионами, захватывая электроны при окислении ионов металла. Добавляемые анионы занимают междоузлия. Пример: UO_2 .

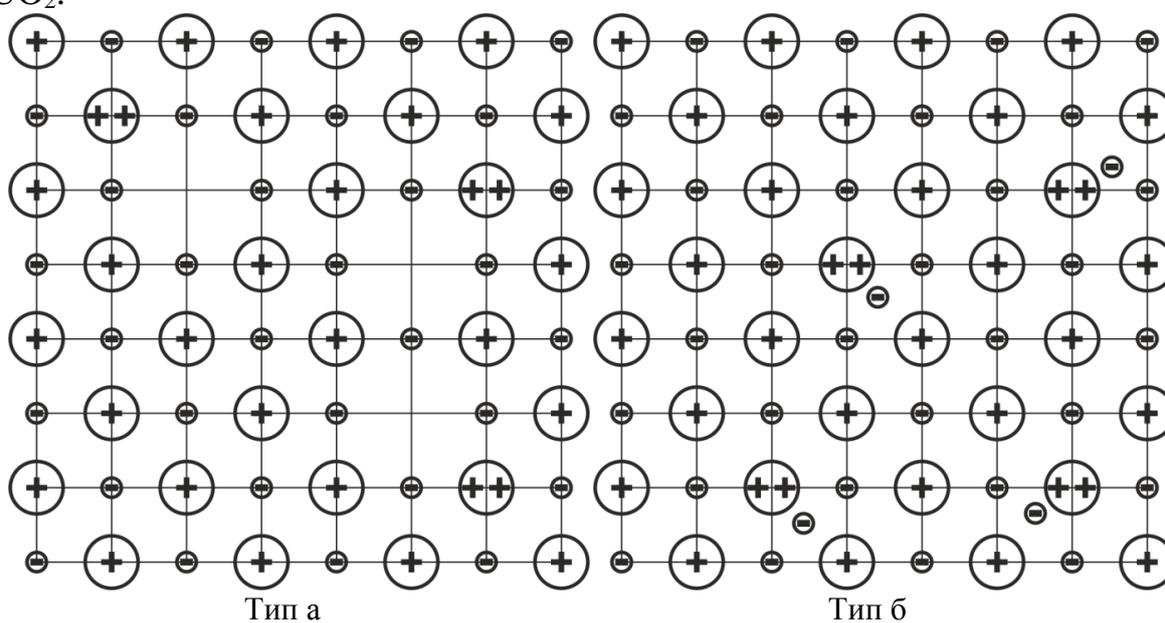


Рисунок 15. Избыток атомов неметалла

Видно, что соединения с дефектами недостатка анионов содержат свободные электроны. Захваченные электроны могут быть возбуждены до более высоких уровней энергии и у веществ А появляется окрашивание. Эти электроны – подвижны и могут перемещаться по всей кристаллической решетке. Следовательно, соединения с дефицитом атомов неметалла являются проводниками n-типа, т.е. имеют электронную проводимость.

Дефекты, связанные с избытком анионов, найдены только в соединениях тех металлов, которые могут проявлять различное валентное состояние. Соединения этого типа – так же полупроводники, но механизм проводимости иной, так как они не содержат свободных электронов. Проводимость обусловлена наличием различных состояний окисления, поэтому при разнице потенциальных энергий электрон может перейти от

иона с меньшей валентностью к иону с более высокой валентностью. Этот тип проводимости полупроводника называется р-типом (дырочная проводимость).

Измерения электропроводности подтвердили, что хемосорбция газов и паров на полупроводниках сопровождается переносом электронов из полупроводника к хемосорбированному газу или наоборот. Примеси играют важную роль, определяя тип полупроводника. Следовательно, примеси оказывают значительное влияние на кинетику гетерогенных реакций, в связи с образующимся зарядом поверхности.

Рассмотренные дефекты кристаллов относятся к точечным или нульмерным дефектам, в частности к собственным точечным дефектам. Подобные дефекты могут возникать при наличии примесных ионов. Это наиболее изученный тип дефектов. Так же существует целый ряд одно-, двух- и трехмерных дефектов, которые могут оказывать влияние на кинетику различных процессов, в частности влияние на скорость растворения кристаллов по различным осям кристалла. Подробное рассмотрение данных дефектов рассматривается в физике твердого тела.

5.2. Площадь поверхности раздела

Поскольку в гетерогенных реакциях взаимодействующие молекулы переносятся из одной фазы в другую, то скорость переноса будет зависеть от площади поверхности раздела. Поэтому, очевидно, в реакциях с твердыми телами мелкие частицы будут реагировать быстрее, чем крупные, так как у мелких частиц площадь поверхности раздела больше. В системе жидкость – газ, жидкость – жидкость две фазы обычно хорошо смешиваются, так что образуются небольшие пузырьки газа или маленькие капельки жидкости, при этом скорость реакции увеличивается.

5.3. Геометрия поверхности раздела

Форма твердого вещества, вступающего в реакцию с жидкостью или газом, играет важную роль в определении скорости процесса. Если твердое вещество имеет форму пластинки или диска, то площадь поверхности в течение реакции будет неизменной, поэтому скорость реакции будет постоянной. При условии пренебрежения реакции на торцах. Если образец имеет форму цилиндра или шара, то по мере протекания реакции площадь поверхности и соответственно скорость реакции будет меняться.

Рассмотрим реакцию системы твердое тело – жидкость, например, растворение металла в кислоте. Допустим, что концентрация кислоты остается постоянной в течение всей реакции, тогда

$$-\frac{dM}{dt} = kFC, \quad (5.1)$$

где M – масса твердого тела в момент времени τ ; F – площадь его поверхности; C – концентрация кислоты; k – константа скорости.

Отрицательный знак показывает на убывании массы при растворении.

При изменении геометрии твердого тела получаются различные кинетические уравнения.

Плоский образец (пластинка).

Площадь поверхности F будет постоянна в течение всего процесса растворения:

$$-\int_{M_0}^M dM = kFC \int_0^\tau d\tau. \quad (5.2)$$

$$M_0 - M = kFC\tau. \quad (5.3)$$

Следовательно, график зависимости $M_0 - M$ от τ должен быть прямой линией с наклоном равным kFC , из которого можно вычислить k .

Образец в форме шара.

Площадь поверхности будет убывать во времени:

$$-\frac{dM}{d\tau} = kFC, \quad (5.4)$$

$$F = 4\pi r^2, \quad (5.5)$$

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho, \quad (5.6)$$

где r – радиус, а ρ – плотность.

Следовательно,

$$r = \left(\frac{3M}{4\pi\rho}\right)^{1/3} \Rightarrow F = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{2/3} M^{2/3} \Rightarrow -\frac{dM}{d\tau} =$$

$$4k\pi \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{2/3} M^{2/3} C = k' M^{2/3} \Rightarrow -\int_{M_0}^M \frac{dM}{M^{2/3}} = k' \int_0^\tau d\tau \Rightarrow$$

$$3(M_0^{1/3} - M^{1/3}) = k'\tau. \quad (5.7)$$

Следовательно, график зависимости $(M_0^{1/3} - M^{1/3})$ от τ или $M^{1/3}$ от τ должен быть прямой линией.

Образец в виде цилиндра или проволоки.

Пренебрегая реакцией на концах и считая длину цилиндра или проволоки $l = \text{const}$, получим следующие уравнения:

$$-\frac{dM}{d\tau} = kFC, \quad (5.8)$$

$$F = 2\pi r l, \quad (5.9)$$

$$M = \pi r^2 l \rho. \quad (5.10)$$

Следовательно,

$$r = \left(\frac{1}{\pi} \frac{M}{\rho l}\right)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow F = 2\pi l \left(\frac{M}{\pi l \rho}\right)^{\frac{1}{2}} = 2 \left(\frac{\pi l}{\rho}\right)^{1/2} M^{1/2} \Rightarrow -\frac{dM}{d\tau} = k \left(\frac{\pi l}{\rho}\right)^{1/2} M^{1/2} C = k' M^{1/2} \Rightarrow -\int_{M_0}^M \frac{dM}{M^{1/2}} = k' \int_0^\tau d\tau \Rightarrow 2(M_0^{1/2} - M^{1/2}) = k' \tau. \quad (5.11)$$

Следовательно, график зависимости $M_0^{1/2} - M^{1/2}$ от τ , или $M^{1/2}$ от τ должен быть прямой линией.

Образец в форме куба.

В этом случае используем уравнения:

$$-\frac{dM}{d\tau} = kFC, \quad (5.12)$$

$$F = 6r^3, \quad (5.13)$$

$$M = r^3 \rho, \quad (5.14)$$

где r – длина ребра куба, а ρ – плотность.

Следовательно,

$$r = \left(\frac{M}{\rho}\right)^{1/3} \Rightarrow F = 6 \left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} \Rightarrow -\frac{dM}{d\tau} = 6k \left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} C = k' M^{2/3} \Rightarrow 3(M_0^{1/3} - M^{1/3}) = k' \tau. \quad (5.15)$$

Получаем уравнение такое же, как для шара (5.7).

Уравнения скорости, выраженные в прореагировавших долях.

В ряде технологических процессов измерять скорость процесса относительно оставшейся массы не всегда удобно (особенно для реакций протекающих в потоке), для более простого выражения используют понятие степень превращения.

Степень превращения (прореагировавшая доля) – отношение количества прореагировавшего вещества к исходному количеству (5.16). Количество вещества может быть выражено любым параметром (количеством молей, концентрацией, электропроводностью и т.д.) напрямую зависящим от массы вещества.

$$\alpha = \frac{M_0 - M}{M_0}. \quad (5.16)$$

Кинетические уравнения для образцов различной формы приведены ниже:

а) шар

$$\alpha = \frac{\frac{4}{3}\pi r_0^3 \rho - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho}{\frac{4}{3}\pi r_0^3 \rho} = 1 - \frac{r^3}{r_0^3} \Rightarrow \frac{r^3}{r_0^3} = 1 - \alpha \Rightarrow r = r_0(1 - \alpha)^{1/3}. \quad (5.17)$$

Для расчетов используем уравнения (5.4-5.6). Получаем:

$$\begin{aligned}
-\frac{dM}{d\tau} &= 4\pi r r^2 \frac{dr}{d\tau} \Rightarrow -4\pi r r^2 \frac{dr}{d\tau} = 4\pi r^2 kC \Rightarrow \\
-\int_{r_0}^r dr &= \frac{kC}{\rho} \int_0^\tau d\tau \Rightarrow r_0 - r = \frac{kC}{\rho} \tau \Rightarrow \\
r_0 - r_0(1-a)^{1/3} &= \frac{kC}{\rho} \tau \Rightarrow \\
1 - (1-a)^{1/3} &= \frac{kC}{r_0 \rho} \tau. \tag{5.18}
\end{aligned}$$

График зависимости $1 - (1 - a)^{1/3}$ от τ дает прямую линию.

б) Куб

$$\alpha = \frac{r_0^3 \rho - r^3 \rho}{r_0^3 \rho} = 1 - \frac{r^3}{r_0^3} \Rightarrow r = r_0(1 - \alpha)^{1/3}. \tag{5.19}$$

Для расчетов используем уравнения (5.12-5.14). Получаем:

$$\begin{aligned}
-3\pi r^2 \frac{dr}{d\tau} &= 6r^2 kC \Rightarrow \\
-\int_{r_0}^r dr &= \frac{2kC}{\rho} \int_0^\tau d\tau \Rightarrow r_0 - r = \frac{2kC}{\rho} \tau \Rightarrow \\
1 - (1-a)^{1/3} &= \frac{2kC}{r_0 \rho} \tau. \tag{5.20}
\end{aligned}$$

График зависимости $1 - (1 - a)^{1/3}$ от τ дает прямую линию.

в) цилиндр

$$\begin{aligned}
\alpha &= \frac{\pi r_0^2 l \rho - \pi r^2 l \rho}{\pi r_0^2 l \rho} = 1 - \frac{r^2}{r_0^2} \Rightarrow \frac{r^2}{r_0^2} = 1 - \alpha \Rightarrow \\
r &= r_0(1 - \alpha)^{1/2}. \tag{5.21}
\end{aligned}$$

Для расчетов используем уравнения (5.8-5.10). Получаем:

$$\begin{aligned}
-2\pi r l \frac{dr}{d\tau} &= 2\pi r l kC \Rightarrow \\
-\int_{r_0}^r dr &= \frac{kC}{\rho} \int_0^\tau d\tau \Rightarrow r_0 - r = \frac{kC}{\rho} \tau \Rightarrow \\
1 - (1-a)^{1/2} &= \frac{kC}{r_0 \rho} \tau. \tag{5.18}
\end{aligned}$$

График зависимости $1 - (1 - a)^{1/2}$ от τ дает прямую линию.

Все эти формулы имеют смысл при неизменной концентрации кислоты во времени, либо при небольших степенях реагирования и отсутствия на поверхности продуктов реакции.

6. ДИФФУЗИОННО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО РЕАГИРОВАНИЯ

В технологии урана большую роль играют процессы, протекающие на границе раздела двух фаз. Выщелачивание, осаждение сорбция, экстракция и многие другие процессы протекают между веществами находящимися в различных агрегатных состояниях. При этом стоит отметить, что с кинетической точки зрения нет различий между физическими и химическими процессами (растворение кристаллов (физический процесс) и растворение металлов в кислоте (химический процесс); адсорбция на активированном угле или цеолите (физические процессы) и сорбция на ионообменной смоле (химический процесс)). На поверхности раздела любых гетерогенных реакций возникает образование диффузионного (пограничного или двойного электрического) слоя. Диффузионный слой образуется, когда в состав обеих фаз входят заряженные частицы (ионы, электроны, молекулы). Диффузионный слой, состоящий из неподвижной газовой пленки, существует между твердым веществом и газом или между жидкостью и газом. Диффузионный слой, состоящий из неподвижной жидкостной пленки, имеет место между двумя несмешивающимися жидкостями, а твердый диффузионный слой – между двумя твердыми веществами (слой продуктов реакции, постепенно возрастающий со временем).

6.1. Диффузия к границе раздела фаз

Для того чтобы произошел элементарный химический акт необходимо проникновение вещества через диффузионный слой.

При анализе гетерогенных процессов выделяют две принципиально различающиеся ситуации.

В первом случае – скорость химической реакции велика и превышает скорость диффузионных стадий. Процесс лимитируется скоростью диффузии. Тогда для увеличения производительности нужно стремиться к устранению тормозящего влияния диффузионных стадий. Этот случай соответствует диффузионной области протекания гетерогенного процесса.

Другая ситуация характеризуется тем, что скорость химической реакции при данном режиме осуществления процесса мала по сравнению со скоростью диффузионных стадий. Интенсификация гетерогенного процесса в целом может быть достигнута при таком изменении технологического режима, которое приведет к интенсификации химической стадии. Такие гетерогенные процессы принято называть процессами, протекающими в кинетической области.

Взаимодействие между твердым телом и газом (жидкостью) складывается из следующих стадий:

1. Перенос газа (жидкости) к поверхности твердого тела (молекулярная и конвективная диффузия).
2. Сорбция (хемосорбция) газа (жидкости) на поверхности твердого тела.
3. Химическая реакция между сорбированным газом (жидкостью) и твердым веществом.
4. Кристаллизационные процессы (разрушение кристаллической решетки исходных веществ и образование новой кристаллической решетки продуктов реакции, в случае образования твердых продуктов реакции). В случае образования газообразных продуктов реакции – перенос газообразных продуктов реакции из глубины твердых продуктов реакции к поверхности твердой частицы.
5. Десорбция газообразных продуктов реакции с поверхности твердой фазы (диффузия продуктов от поверхности).

В результате протекания гетерогенной химической реакции в разных точках реакционного пространства устанавливаются различные концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции. *Градиент концентраций более подвижного реагента является причиной возникновения диффузии* – самопроизвольного процесса переноса вещества в результате движения молекул до установления равновесного распределения концентраций. Хаотичное тепловое движение частиц вещества вызывает упорядоченный направленный его перенос в области, где возникают градиенты концентрации или где распределение концентраций отличается от равновесного.

Скорость диффузии зависит от плотности и вязкости среды, температуры, природы диффундирующих частиц, воздействия внешних сил и т. д. Закономерности этих процессов описываются законами Фика.

Согласно первому закону Фика количество вещества A , перенесенного за счет диффузии в единицу времени через поверхность S , перпендикулярную направлению переноса, пропорционально градиенту концентрации этого вещества в данный момент времени τ :

$$dM = -D \frac{dc}{dx} S d\tau. \quad (6.1)$$

Коэффициент пропорциональности D называется коэффициентом молекулярной диффузии; его единицы измерения $(\text{длина})^2(\text{время})^{-1}$, например $\text{см}^2/\text{с}$.

В общем случае концентрация меняется как в пространстве, так и во времени. Изменение концентрации вещества во времени в результате молекулярной диффузии описывается вторым законом Фика:

$$\frac{dc}{d\tau} = D \frac{d^2c}{dx^2}, \quad (6.2)$$

или для диффузии в трехмерном пространстве:

$$\frac{dC}{d\tau} = D\nabla^2 C = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right), \quad (6.3)$$

где ∇ – гамильтониан (оператор Набла).

Выразим скорость диффузии используя уравнение (6.1)

$$\omega = -\frac{1}{S} \frac{dM}{d\tau} = D \frac{dC}{dx} \approx D \frac{\Delta C}{\Delta x}, \quad (6.4)$$

где ΔC – изменение концентрации на расстоянии $\Delta x = \delta$ – толщины слоя, через который проходит диффузионный поток.

Тогда:

$$\omega = \beta \Delta C, \quad (6.4)$$

где β - коэффициент пропорциональности (коэффициент массоотдачи).

$$\beta = \frac{D}{\Delta x} = \frac{D}{\delta}. \quad (6.5)$$

Коэффициент молекулярной диффузии является функцией молекулярных свойств того вещества, которое диффундирует, и того вещества, в котором происходит диффузия первого. Коэффициент диффузии слабо возрастает с ростом температуры и уменьшается с ростом давления. Чаще всего коэффициент D определяют по опытным данным, а также по эмпирическим или полуэмпирическим зависимостям.

6.2. Требования к моделям процессов гетерогенного реагирования

Для того чтобы получить уравнение для скорости взаимодействия твердой частицы с газом или жидкостью, необходимо представить себе, что каждое подобное уравнение является упрощенным математическим представлением мысленно выбранной модели реагирования.

О. Ливеншпиль: «Необходимо твердо помнить, что самый мощный математический аппарат, приложенный к модели, не соответствующей картине процесса, является просто математическим упражнением ничего не дающем инженеру, который должен рассчитать процесс».

Это применимо не только к моделям, касающимся кинетических уравнений, но и ко всем вопросам химической технологии.

К модели процесса предъявляются два основных требования:

- она должна достаточно точно отражать картину действительного реагирования;
- для ее описания ненужно применять чрезмерно сложный математический аппарат.

Для некаталитических реакций твердой частицы с газом или жидкостью имеются две простые идеализированные модели – квазигомогенная модель и модель с фронтальным перемещением зоны реакции.

7. КВАЗИГОМОГЕННАЯ МОДЕЛЬ

Квазигомогенная модель основана на представлении того, что внешний газ проникает внутрь частицы и взаимодействует с веществом во всем объеме. При этом скорость реакции одинакова на различных участках частицы. Таким образом, все вещество постепенно превращается в продукты реакции.

Рассмотрим реакцию:

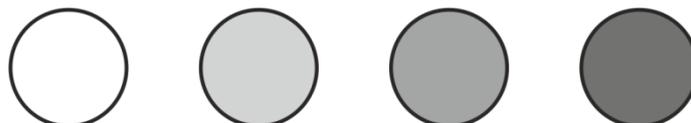
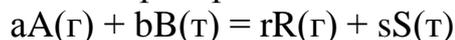


Рисунок 16. Схематическое изображение твердой частицы в ходе гетерогенного процесса (квазигомогенная модель)

В квазигомогенной модели взаимодействия процесс рассматривается с точки зрения градиента концентрации газообразного (либо жидкого) компонента от глубины его проникновения. Различают 6 областей протекания реакции. Схематически процесс протекает согласно рисунку 17.

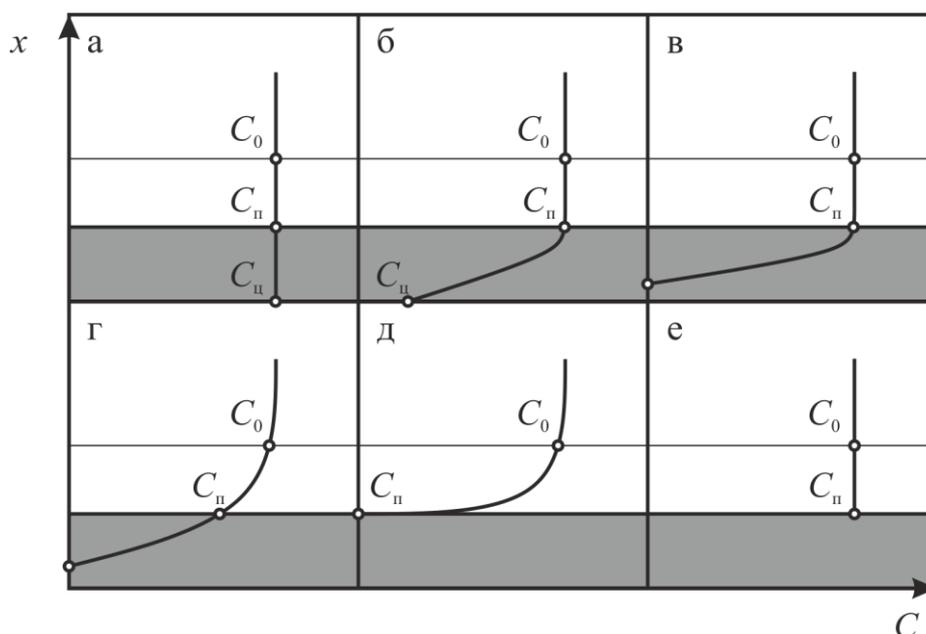


Рисунок 17. Области реагирования согласно квазигомогенной модели
 а – кинетическая, б – 1-я переходная, в – внешне кинетическая, г – 2-я внешне переходная, д – внешне диффузионная, е – внутренне диффузионная.
 C_{Γ} – концентрация газа в объеме газовой фазы, C_{Π} – концентрация газа на поверхности твердой частицы, C_{Σ} – концентрация газа в центре частицы

7.1. Кинетическая область реагирования

При равенстве $C_r = C_n = C_c$, реакция с приблизительно равными скоростями проходит как в глубине твердой частицы (в порах, трещинах), так и на ее поверхности. Скорость реакции будет выражаться уравнением:

$$\omega = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} F_{\text{пов}} f(C) = k G F_{\text{уд}} f(C), \quad (7.1)$$

где $F_{\text{пов}}$ – общая площадь реакционной поверхности, $F_{\text{уд}}$ – удельная площадь поверхности, G – количество твердого вещества. $F_{\text{пов}} = F_{\text{конт}} + F_{\text{пор}}$. $F_{\text{конт}}$ – площадь поверхности контура; $F_{\text{пор}}$ – площадь поверхности пор.

При таком режиме реагирования скорость суммарного процесса определяется только скоростью химической реакции. Поэтому область, где $C_r = C_n = C_c$, называют *чисто-кинетической или внутренне кинетической*.

При проведении реакции в этой области можно экспериментально определить кинетические параметры химической реакции, т.к. диффузия не искажает действительной картины процесса и скорость его меняется лишь при повышении температуры.

7.2. 1-я переходная область

Обычно $C_r \approx C_n \approx C_c$ при низкой температуре, когда скорость химической реакции невелика, а подвод газа к поверхности твердой частицы обеспечен необходимым диффузионным напором. С увеличением температуры или диаметра частицы выше некоторых пределов, соотношение между скоростями диффузии и химической реакции может изменяться, что приводит к нарушению условия равенства концентраций. Реакции для которых справедливы уравнения $C_r = C_n > C_c$ и $C_c > 0,1C_r$ относят к протекающим в переходной области. В этой области, называемой 1-ой переходной, процесс протекает на контурной поверхности частицы. Поскольку влияние скорости реагирования газа в порах частицы еще значительно, то математическое описание процесса затруднено.

7.3. Внешне кинетическая область

При дальнейшем увеличении размера частиц или температуры процесса, глубина проникновения газа к центру уменьшается, при этом $C_r \approx C_n$ и $C_c = 0$, а $C_l \approx 0,1C_r$ – концентрация газа на расстоянии l от центра частицы. При этом скорость реакции на контурной поверхности меньше скорости внешней диффузии, но значительно больше скорости диффузии газа к центру частицы по ее трещинам и порам. Газ не успевает проникнуть внутрь частицы и полностью реагирует на ее внешней поверхности. Скорость внешней диффузии не является лимитирующей для суммарной скорости.

$$\omega = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} F_{\text{конт}} f(C). \quad (7.2)$$

Параметры уравнения характеризуют реагирование на контурной поверхности, поэтому область, для которой справедливо это уравнение называется кинетической или внешне кинетической. На реакции, относящиеся к этой области, сильно влияет температура, хотя в меньшей степени, чем для реакций в кинетической области. Изменение гидродинамического режима (в определенных пределах) так же, как и в чисто кинетической области не сказывается на интенсивности процесса.

В чисто кинетической области скорость реакции пропорциональна полной внутренней поверхности вещества, которая линейно связана с его массой. Во внешне кинетической области скорость реакции пропорциональна контурной поверхности вещества. Поэтому:

$$\omega_G = \frac{1}{G} \frac{dM}{dt}, \text{ моль/кг}\cdot\text{с} \quad (7.3)$$

чисто кинетическая область – скорость относят к единице массы.

$$\omega_F = \frac{1}{F} \frac{dM}{dt}, \text{ моль/м}^2\cdot\text{с} \quad (7.4)$$

Внешне кинетическая область – скорость относят к единице внешней поверхности.

Наиболее применимым для внешне кинетической области является уравнение сокращающейся (сжимающейся) сферы.

$$1 - (1 - a)^{1/3} = kt. \quad (7.5)$$

7.4. 2-ая переходная или внешне переходная область

Увеличение скорости при повышении температуры может перевести процесс из внешне кинетической во внешне переходную область. Она характеризуется наличием разницы концентраций реагирующего газа в объеме газа на контурной поверхности частицы. Ее границы описываются условиями: $0,1C_r < C_n < 0,9C_r$ и $C_n = 0$. Диффузионный напор велик и влияние гидродинамического режима на интенсивность процесса сопоставимо с влиянием температуры. Таким образом скорость суммарной реакции зависит как от скорости химической реакции, так и от скорости переноса реагирующего газа к поверхности частицы. Скорость внутренней диффузии равна нулю.

7.5. Внешне диффузионная область

Следующая внешне диффузионная область характеризуется максимальным градиентом концентрации реагирующего газа – в объеме газа и на поверхности частицы, причем величина C_n в этом случае мала: $C_n < 0,1C_r$. Скорость реакции определяется только скоростью переноса реагирующего газа к поверхности частицы и может быть увеличена только при изменении гидродинамического режима. Это связано с тем, что процесс обмена между газовым потоком и внешней поверхностью частицы определяется не только диффузией, но и конвекцией. С увеличением скорости газа (с развитием турбулентности) влияние конвективной составляющей

растет и диффузионный перенос будет преобладать лишь в тонкой ламинарной пленке (диффузионный слой). В этом случае общая скорость переноса вещества будет лимитироваться диффузией. Для внешне диффузионной области характерны малые значения энергии активации, редко превосходящие 15 кДж/моль, а для чисто кинетической или внешне кинетической $E > 40$ кДж/моль.

7.6. Внутренне диффузионная область

$C_{ц} = 0$ и $C_{п} \approx C_{г} \gg C_{ц}$. Процессы внешней диффузии и внутренней диффузии в порах резко отличаются. В первом случае вещество на пути к поверхности не расходится и любая точка контурной поверхности равнодоступна для диффундирующего газа. При внутренней диффузии, реагент проникая в поры твердой частицы взаимодействует на разных участках, причем разные участки поверхности пор для газа не одинаково доступны. Характер диффузии в порах может быть различным в зависимости от соотношения их диаметра и средней длины свободного пробега молекул диффундирующего газа.

Таблица 4.

Значения энергии активации для различных областей реагирования

Чисто кинетическая	1-я переходная (внутренне кинетическая)	Внешне кинетическая	2-я внешне переходная	Внешне диффузионная	Внутренне диффузионная
$C_{г} = C_{п} = C_{ц}$	$C_{г} = C_{п} > C_{ц}$ и $C_{ц} > 0,1C_{г}$	$C_{г} \approx C_{п}$ и $C_{ц} = 0$, а $C_{л} \approx 0,1C_{г}$	$0,1C_{г} < C_{п} < 0,9C_{г}$ и $C_{ц} = 0$	$C_{п} < 0,1C_{г}$ и $C_{ц} = 0$	$C_{ц} = 0$ и $C_{п} \approx C_{г} \gg C_{ц}$
$E > 40$ кДж/моль		$E = 20 - 40$ кДж/моль	$E = 10-20$ кДж/моль		$E < 10$ кДж/моль
$\omega \ll \omega_{внут. диф.}$ И $\omega_{внеш. диф.}$	$\omega_{внут. диф.} < \omega \ll \omega_{внеш. диф.}$	$\omega \gg \omega_{внут. диф.}$, $\omega_{внут. диф.} \approx 0$, $\omega < \omega_{внеш. диф.}$	$\omega > \omega_{внут. диф.}$ И $\omega_{внеш. диф.}$, $\omega_{внут. диф.} \approx \omega_{внеш. диф.}$	$\omega_{внут. диф.} \gg \omega \gg \omega_{внеш. диф.}$	$\omega_{внеш. диф.} \gg \omega \gg \omega_{внут. диф.}$

8. МОДЕЛЬ С ФРОНТАЛЬНЫМ ПЕРЕМЕЩЕНИЕМ ЗОНЫ РЕАКЦИИ

Более распространенной является модель с фронтальным перемещением зоны реакции. Согласно этой модели химическая реакция сначала протекает на внешней поверхности частицы, и до тех пор, пока внешний слой твердого реагента полностью не превратится в соответствующие твердые продукты реакции, более глубокие слои не вступают в реакцию. Постепенно зона химической реакции продвигается внутрь, оставляя за собой твердый продукт реакции и инертную часть исходного твердого вещества (золу). В произвольный момент времени твердая частица представляет собой внутреннее ядро, окруженное внешней оболочкой. Ядро состоит из непрореагировавшего реагента (поэтому эту модель иногда называют моделью с непрореагировавшим ядром). Окружающая его оболочка состоит из твердого продукта и инертных веществ.



Рисунок 18. Профиль изменения концентрации твердого реагента по мере протекания гетерогенного процесса

8.1. Стадии реагирования

Гетерогенный процесс, описываемый моделью с фронтальным перемещением зоны реакции, можно разделить на пять основных стадий:

- Внешняя диффузия – подвод реагента к поверхности твердой частицы через слой газа, обедненный этим компонентом.
- Внутренняя диффузия – проникновение газообразного реагента через поры твердого продукта реакции к ядру твердого реагента.
- Химическая реакция на поверхности непрореагировавшего ядра.
- Внутренняя диффузия газообразных продуктов через слой твердых продуктов.
- Внешняя диффузия газообразных продуктов в ядро газового потока.

Стадию 4 и 5 в ряде случаев из рассмотрения можно исключить, например, когда отсутствуют газообразные продукты реакции или когда протекающая химическая реакция является необратимой.

Все эти явления (стадии) протекают в соответствующей последовательности и их можно считать цепочкой последовательных сопротивлений тормозящих суммарную реакцию. Вследствие этого любой этап с

максимальным сопротивлением рассматривается как лимитирующая стадия.

При анализе процесса необходимо выбирать один фактор, который определяет скорость взаимодействия газа с твердой частицей и который является наиболее чувствительным к изменению условий проведения процесса.

Мы рассмотрим только необратимые химические реакции при отсутствии этапов 4 и 5, и только для сферических частиц. Моделирование уравнений для частиц другой правильной формы (цилиндр, таблетки) не вызывает особых затруднений. При частицах с неправильной геометрической формой, анализ модели химического взаимодействия представляет собой сложную задачу.

Итак, определим скорость взаимодействия отдельной сферической частицы при условии переноса реагентов через пограничную пленку и при диффузии их через слой продуктов реакции (рисунок 19).

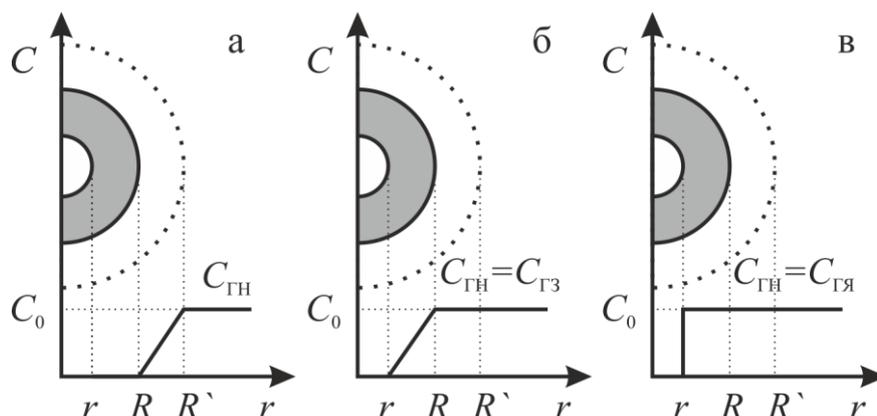


Рисунок 19. Профиль изменения концентрации газообразного реагента согласно модели с фронтальным перемещением зоны реакции.

Лимитирующая стадия процесса: а – диффузия газа через пограничную пленку (внешняя диффузия), б – диффузия газа через слой продукта (внутренняя диффузия), в – химическая реакция (кинетическая область). $C_{ГН}$ – концентрация газа снаружи; $C_{ГЗ}$ – концентрация газа на поверхности золы; $C_{ГЯ}$ – концентрация газа на поверхности ядра; r – радиальная координата.

8.1.1. Диффузия газа через пограничную пленку, как лимитирующая стадия процесса

График (рисунок 19 а) показывает, что на поверхности ядра частицы газ отсутствует ($C_{ГЗ} = C_{ГЯ} = 0$) и, следовательно, концентрационная движущая сила $C_{ГН} - C_{ГЗ} = C_{ГН}$. Таким образом, концентрационная движущая сила будет неизменной в течение всего периода взаимодействия твердой частицы с газом.

Рассмотрим реакцию $UO_3 + H_2 \rightarrow UO_2 + H_2O$. Тогда уравнение скорости реакции:

$$\omega = -\frac{1}{S} \frac{dN_{UO_3}}{d\tau} = k(C_{ГН} - C_{ГЗ}) = kC_{ГН} = \text{const}, \quad (8.1)$$

где S – площадь поверхности, при условии, что она постоянна. $dN_{UO_3} = dN_{H_2}$. Количество UO_3 можно представить как произведение объема ядра V_{UO_3} на молярно-объемную плотность ρ_{UO_3} , что, по сути, является молярной концентрацией UO_3 в кмоль/м³: $N_{UO_3} = V_{UO_3} \cdot \rho_{UO_3}$. Так как твердая частица имеет сферическую форму, то $V_{UO_3} = \frac{4}{3}\pi r^3$. Уменьшение объема или радиуса недействующего ядра эквивалентно исчезновению из зоны реакции dN_{UO_3} молей, тогда:

$$dN_{UO_3} = d(V_{UO_3} \cdot \rho_{UO_3}) = \rho_{UO_3} d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = 4\pi \rho_{UO_3} r^2 dr. \quad (8.2)$$

Поверхность S , к которой отнесена скорость внешней диффузии, это внешняя поверхность твердой частицы с радиусом R , либо к поверхности диффузионной пленки радиусом R' , что не меняет вывод уравнения в приближении постоянства этой поверхности:

$$S = 4\pi R^2. \quad (8.3)$$

Подставляя (8.2 и 8.3) в уравнение (8.1), получим

$$-\frac{1}{4\pi R^2} 4\pi \rho_{UO_3} r^2 \frac{dr}{d\tau} = kC_{ГН}. \quad (8.4)$$

Решим дифференциальное уравнение (8.4):

$$kC_{ГН} \int_0^\tau d\tau = -\frac{\rho_{UO_3}}{R^2} \int_R^r r^2 dr, \quad (8.5)$$

$$\tau = \frac{\rho_{UO_3}}{3kC_{ГН}R^2} \left(\frac{R^3}{3} - \frac{r^3}{3} \right), \quad (8.6)$$

$$\tau = \frac{\rho_{UO_3}R}{3kC_{ГН}} \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^3 \right). \quad (8.7)$$

Отношение $(r/R)^3$ можно заменить на отношение объема непрореагировавшего ядра к объему всей твердой частицы $\left(\left(\frac{r}{R} \right)^3 = \frac{V_{UO_3}}{V_0} \right)$ и умножив числитель и знаменатель на ρ_{UO_3} получим:

$$\left(\frac{r}{R} \right)^3 = \frac{V_{UO_3}}{V_0} = \frac{V_{UO_3} \rho_{UO_3}}{V_0 \rho_{UO_3}} = \frac{n_{UO_3}}{n_{UO_3_0}} = 1 - a_{UO_3}, \quad (8.8)$$

где V_0 – полный объем твердой частицы неменяющихся размеров.

Преобразуем уравнение (8.7):

$$\tau = \frac{\rho_{UO_3}R}{3kC_{ГН}} \left(1 - (1 - a_{UO_3}) \right). \quad (8.9)$$

Обозначим время, за которое частица полностью прореагирует, через $\tau_{п}$, при этом $r = 0$. При $a_{UO_3} = 1$ (весь UO_3 прореагировал) уравнение

(8.10) позволяет определить время полного превращения твердой частицы:

$$\tau_{\Pi} = \frac{\rho_{\text{UO}_3} R}{3k_{\text{ГН}}}. \quad (8.10)$$

Следовательно, для внешне диффузионной области протекания гетерогенной реакции зависимость между τ и a_{UO_3} имеет линейный характер:

$$\tau = \tau_{\Pi} a_{\text{UO}_3}. \quad (8.11)$$

8.1.2. Диффузия газа через слой продуктов реакции как лимитирующая стадия процесса

Выведем зависимость между временем реагирования и радиусом невзаимодействующего ядра. Пусть дана не полностью прореагировавшая частица. Концентрация газа на поверхности непрореагировавшего ядра уменьшается при движении от периферии к центру (рисунок 19 б). Однако, пусть скорость перемещения границы этого ядра в 1000 раз меньше, чем скорость движения газа к поверхностному слою непрореагировавшего ядра.

Скорость гетерогенного процесса в этом случае может быть приравнена к скорости диффузии через пористый слой твердых продуктов:

$$\omega = -\frac{1}{S} \frac{dN_{\text{UO}_3}}{dt} = D \frac{dC_{\text{H}_2}}{dr}. \quad (8.12)$$

Поверхность S , к которой отнесена скорость процесса – это поверхность ядра с радиусом r при сферической форме частицы:

$$S = 4\pi r^2. \quad (8.13)$$

Итак, примем на этапе интегрирования, скорость изменения размеров ядра (она определяется производной $dN_{\text{UO}_3}/d\tau = \rho_{\text{UO}_3} dV_{\text{UO}_3}/d\tau$) постоянна (квазистационарна) по отношению к скорости диффузии газа, определяемой градиентом концентраций dC_{H_2}/dr . Тогда уравнение (9.1) принимает вид:

$$-\frac{dN_{\text{UO}_3}}{d\tau} \int_R^r \frac{dr}{r^2} = 4\pi D \int_{C_{\text{ГН}}=C_{\text{ГЗ}}}^{C_{\text{ГЯ}}=0} dC_{\text{H}_2}. \quad (8.14)$$

Откуда

$$-\frac{dN_{\text{UO}_3}}{d\tau} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) = -4\pi D C_{\text{H}_2}. \quad (8.15)$$

На втором этапе интегрирования будем считать, что размеры ядра изменяются. Так как в соответствии с уравнением (8.2) $dN_{\text{UO}_3} = 4\pi \rho_{\text{UO}_3} r^2 dr$, то уравнение (9.4) принимает вид:

$$\frac{4\pi \rho_{\text{UO}_3} r^2 dr}{d\tau} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) = -4\pi D C_{\text{H}_2}. \quad (8.16)$$

Проинтегрируем это уравнение по времени от $\tau = 0$ (когда размер ядра равен размеру всей частицы, т.е. $r = R$ до текущего времени τ , при котором непрореагировавшее ядро имеет радиус r):

$$\begin{aligned} \int_0^\tau d\tau &= -\frac{\rho_{\text{UO}_3}}{D C_{\text{H}_2}} \left(\int_R^r r dr - \frac{1}{R} \int_R^r r^2 dr \right) = \\ &= -\frac{\rho_{\text{UO}_3}}{D C_{\text{H}_2}} \left[\left(\frac{r^2}{2} - \frac{R^2}{2} \right) - \frac{1}{R} \left(\frac{r^3}{3} - \frac{R^3}{3} \right) \right]. \end{aligned} \quad (8.17)$$

Если привести дроби в квадратных скобках к общему знаменателю и вынести за скобки R^3 , получим:

$$\tau = \frac{\rho_{\text{UO}_3} R^2}{6 D C_{\text{H}_2}} \left(1 - 3 \frac{r^2}{R^2} + 2 \frac{r^3}{R^3} \right). \quad (8.18)$$

С учетом соотношения (8.8)

$$\tau = \frac{\rho_{\text{UO}_3} R^2}{6 D C_{\text{H}_2}} \left(1 - 3(1 - a_{\text{UO}_3})^{2/3} + 2(1 - a_{\text{UO}_3}) \right). \quad (8.19)$$

При $a_{\text{UO}_3} = 1$ уравнение (9.8) позволяет рассчитать время полного превращения твердой частицы $\tau_{\text{П}}$ при протекании гетерогенного процесса во внутренне диффузионной области:

$$\tau_{\text{П}} = \frac{\rho_{\text{UO}_3} R^2}{6 D C_{\text{H}_2}}. \quad (8.20)$$

Итак, для внутренне диффузионной области некаталитического гетерогенного процесса:

$$\tau = \tau_{\text{П}} \left(1 - 3(1 - a_{\text{UO}_3})^{2/3} + 2(1 - a_{\text{UO}_3}) \right). \quad (8.21)$$

Отсюда

$$\frac{\tau}{\tau_{\text{П}}} = 1 - 3(1 - a_{\text{UO}_3})^{2/3} + 2(1 - a_{\text{UO}_3}). \quad (8.22)$$

8.1.3. Химическая реакция как лимитирующая стадия процесса

Поскольку течение реакции не зависит от наличия слоя золы (рисунки 19 в), количественное реагирование вещества пропорционально активной поверхности невзаимодействующего ядра. Отсюда, скорость реакции, отнесенная к единице поверхности ядра частицы:

$$\omega = -\frac{1}{4\pi r^2} \frac{dN_{\text{UO}_3}}{d\tau} = -\frac{1}{4\pi r^2} \frac{dN_{\text{H}_2}}{d\tau} = k C_{\text{ГН}}. \quad (8.23)$$

Заменяя, как и в предыдущих случаях, скорость расходования реагента $\frac{dN_{\text{H}_2}}{d\tau}$ на скорость продвижения границы ядра $dr/d\tau$, получаем

$$-\frac{1}{4\pi r^2} \rho_{\text{UO}_3} 4\pi r^2 \frac{dr}{d\tau} = k C_{\text{ГН}}. \quad (8.24)$$

Откуда

$$\tau = \frac{\rho_{\text{UO}_3}}{k C_{\text{ГН}}} \int_R^r dr = \frac{\rho_{\text{UO}_3}}{k C_{\text{ГН}}} (R - r) = \frac{\rho_{\text{UO}_3} R}{k C_{\text{ГН}}} \left(1 - \frac{r}{R} \right). \quad (8.25)$$

С учетом зависимости (8.8) уравнение (8.25) принимает вид

$$\tau = \frac{\rho_{\text{UO}_3} R}{k C_{\text{ГН}}} (1 - (1 - \alpha)^{1/3}). \quad (8.26)$$

При $\alpha=1$ получим время полного превращения $\tau_{\text{П}}$ твердой частицы, имеющей радиус R , при протекании гетерогенного процесса в кинетической области:

$$\tau_{\text{П}} = \frac{\rho_{\text{UO}_3} R}{k C_{\text{ГН}}}. \quad (8.27)$$

Итак, для кинетической области гетерогенного взаимодействия

$$\tau = \tau_{\text{П}} (1 - (1 - \alpha)^{1/3}). \quad (8.28)$$

Так как k – константа скорости химической реакции зависит в основном от температуры, то наиболее целесообразным способом управления гетерогенным процессом, лимитируемым химической реакцией, является именно изменение температуры.

8.2. Скорость процессов при уменьшении размеров сферических частиц

Реакция может протекать без образования слоя «золы», как например в случае горения тетрафторида урана во фторе. При этом реагирующая частица постепенно уменьшается в объеме и полностью исчезает в конце реакции. Для таких процессов можно выделить три этапа реагирования:

- Диффузия газа из потока через пограничный слой.
- Реакция на поверхности, между газом и твердым веществом.
- Диффузия продуктов реакции от поверхности частицы через пограничный слой в поток газа.

Принимаем, что слой золы отсутствует, следовательно, не оказывает сопротивления процессу. Первоначально будем исходить из того, что уравнение для скорости процесса определяется лимитирующим фактором.

8.2.1. Химическая реакция как лимитирующая стадия процесса

Когда скорость процесса целиком определяется скоростью химической реакции, его характеристики идентичны характеристикам процесса взаимодействия газа с частицей постоянного размера. Следовательно, уравнения (8.27) и (8.28) отражают изменения концентраций реагирующих веществ во времени для случая изолированной частицы постоянного и переменного размера.

8.2.2. Диффузия газа через пленку как лимитирующая стадия процесса

Сопротивление пленки газа на поверхности частицы зависит от относительных скоростей газа и частицы, физических свойств газа и раз-

меров частицы. Взаимосвязь этих величин выявляется только экспериментально и дается в виде полуэмпирического безразмерного уравнения. Это уравнение выражает их соотношение только применительно к определенным условиям контактирования газа с твердой фазой (неподвижный слой, псевдооживленный слой, свободное падение). Например, при свободном падении частиц Фросслинг получил уравнение для массопередачи (в молярных долях) от вещества, находящегося в газовой фазе к веществу в дисперсном состоянии.

$$Sh_c = \frac{\beta d}{D} = 2 + 0,76Re^{0,5}Sc_c^{0,33} = 2 + 0,76Re^{0,5}\frac{\mu}{D}, \quad (8.29)$$

где Sh_c – критерий Шервуда для сплошной среды, β – коэффициент массоотдачи сплошной среды, d – диаметр частиц дисперсной фазы, D – коэффициент диффузии сплошной среды, Re – критерий Рейнольдса для дисперсной фазы, Sc_c – критерий Шмидта для сплошной среды, μ – кинематическая вязкость сплошной среды.

С течением времени размеры частицы постепенно уменьшаются и если она находится в состоянии свободного падения, то изменяется и относительная скорость частицы в газовом потоке, т.к. скорость осаждения частицы зависит от ее размера. Вследствие этого сопротивление газовой пленки на поверхности частицы (обозначим через k_g – коэффициент массопередачи) изменяется в ходе реакции. Соотношения, связывающие изменение размера частицы со временем процесса, аналогично уравнению (8.29). Они громоздки и малоприменимы. В общем случае: *сопротивление пленки снижается с уменьшением размера частицы, но возрастает по мере уменьшения скорости газа. Тем не менее, определяющим фактором остается размер частицы.*

8.3. Уравнения общей скорости процессов взаимодействия частиц с окружающим газом

По мере взаимодействия частицы постоянного размера с газом, изменяется отношение между сопротивлением пограничного слоя и сопротивлением слоя золы. Это объясняется тем, что сопротивление диффузионного слоя при постоянном размере частицы остается постоянным, а сопротивление слоя золы увеличивается с уменьшением размера не прореагировавшего ядра частицы.

Т.е. влияние всех процессов можно исследовать только при одновременном рассмотрении всех процессов, протекающих на поверхности и внутри частицы.

Определяя среднюю скорость реакции за время, необходимое для полного исчезновения частицы на практике пользуются уравнением:

$$-\frac{1}{S} \frac{dN}{d\tau} = \frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_s}} C, \quad (8.30)$$

k_g – коэффициент проводимости золы (коэффициент внутренней диффузии), k_d – коэффициент сопротивления газовой пленки на поверхности частицы (коэффициент внешней диффузии), k_s – коэффициент скорости реакции, отнесенной к единице поверхности раздела фаз.

8.4. Способы определения лимитирующей стадии

Расчет промышленных аппаратов для проведения гетерогенных процессов в системе «газ – твердое» удобно производить, если известна лимитирующая стадия процесса, так как в этом случае зависимость между временем пребывания частицы в аппарате и степенью превращения твердого реагента выражается однозначными уравнениями (8.11), (8.21) и (8.28). Ясны и способы управления таким процессом. Поэтому важно определить лимитирующую стадию процесса.

Кинетические зависимости и стадии, определяющие процесс взаимодействия газ – твердое, находят путем изучения влияния изменения размеров частицы, температурных условий процесса и т.д. на характер изменения степени превращения твердого вещества. Эти данные получают различными экспериментальными методами.

8.4.1. Методы, основанные на изучении влияния изменения параметров гетерогенного процесса на его скорость

Химическая реакция в значительной степени зависит от изменения температуры, чем остальные чисто физические факторы (диффузия). Таким образом, проводя процесс при различных температурах, можно установить, что лимитирующей стадией скорости процесса является химическая реакция или сопротивление «золы» и пограничного слоя.

Если гетерогенный процесс в некотором диапазоне изменения параметров его проведения лимитируется химической реакцией, то скорость его определяется в основном константой скорости поверхностного химического взаимодействия. Константа скорости k экспоненциально увеличивается с ростом температуры, в то время как коэффициенты массотдачи на диффузионных стадиях зависят от температуры очень слабо. Следовательно, если при постоянстве линейной скорости потока v и размера частиц r с увеличением температуры наблюдается резкий рост скорости процесса, то он протекает в кинетической области.

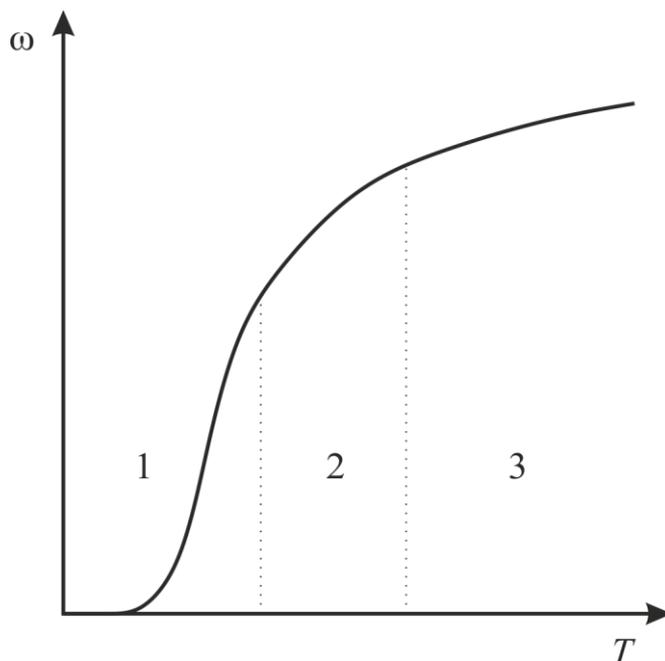


Рисунок 20. Зависимость скорости гетерогенного процесса от температуры при постоянных – линейной скорости газа v и размере твердых частиц r .

1 – кинетическая область; 2 – переходная область; 3 – диффузионная область

Кинетическая область характерна для сравнительно низких температур проведения процесса. Если рассматривать зависимость от температуры скорости гетерогенного процесса в широком интервале температур, то можно выделить три области: область сильной зависимости от температуры, характер которой приближается к экспоненциальной (кинетическая область); область очень слабой зависимости от температуры (процесс лимитируется либо внешней, либо внутренней диффузией); переходный участок между кинетической и диффузионной областями (переходная область), характеризующийся соизмеримым сопротивлением со стороны всех стадий.

Если при изучении влияния температуры на скорость процесса окажется, что интересующий температурный интервал совпадает с диффузионной областью, необходимо решить, какая диффузионная стадия (внешняя или внутренняя) является лимитирующей.

Скорость конвективной (внешней) диффузии сильно зависит от гидродинамических условий. Следовательно, увеличение линейной скорости газового потока относительно твердых частиц при неизменных r и T приведет к резкому увеличению скорости процесса. Скорость внутренней диффузии должна резко увеличиться в случае измельчения твердой фазы. Если изучение влияния температуры и линейной скорости потока не позволило определить лимитирующую стадию, а измельчение твер-

дого материала вызвало существенный рост скорости гетерогенного процесса, то это значит, что процесс лимитируется диффузией газа в поры твердого вещества (внутреннедиффузионная область).

8.4.2. Метод, основанный на сравнении экспериментальных и теоретических зависимостей

Этот метод основан на сравнении экспериментально полученной кинетической зависимости степени превращения твердого реагента от времени реакции и теоретических зависимостей для разных областей протекания процесса.

Теоретические зависимости $\alpha = f(\tau)$ имеют вид согласно уравнениям (8.11), (8.21) и (8.28): для внешнедиффузионной области $a = \tau/\tau_{\Pi}$; для внутридиффузионной области $\frac{\tau}{\tau_{\Pi}} = 1 - 3(1 - a_{\text{UO}_3})^{2/3} + 2(1 - a_{\text{UO}_3})$; для кинетической области $\alpha = 1 - (1 - \tau/\tau_{\Pi})^3$.

На рисунке 21 представлены три линии, отвечающие уравнениям (8.11), (8.21) и (8.28). Как видно разница в положении кривых 2 и 3, соответствующих внутреннедиффузионной и кинетической области, мала и сопоставима с ошибками эксперимента.

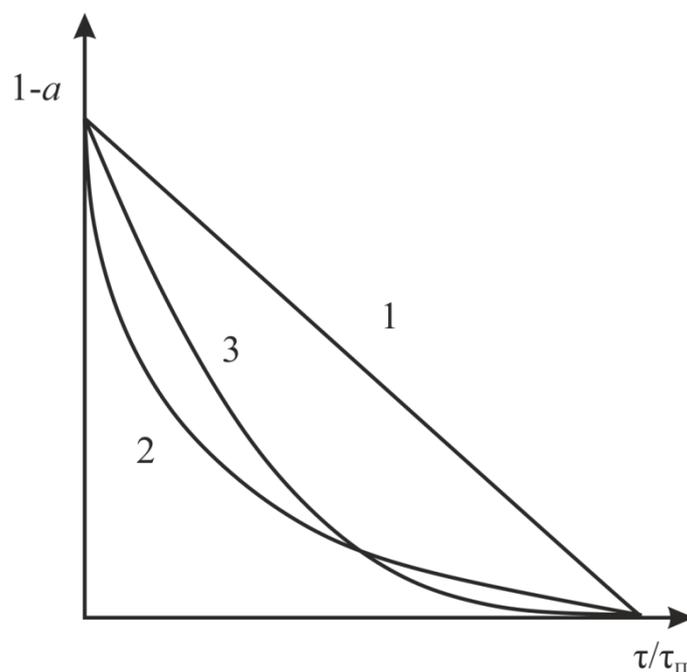


Рисунок 21. Зависимость доли превращения твердого реагента от времени реакции при лимитировании процесса.
 1- внешней диффузией, 2 - внутренней диффузией через слой «золы», 3 – химической реакцией

9. КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, СОПРОВОЖДАЮЩИХСЯ ОБРАЗОВАНИЕМ ТВЕРДОГО ПРОДУКТА РЕАКЦИИ

Если на поверхности реагирующего твердого вещества образуется твердый продукт реакции, кинетика реакции будет определяться характером этого покрытия.

В случае пористой пленки, она не будет оказывать сопротивление реагентам, подходящим к поверхности раздела, и слой продукта не будет влиять на скорость реакции. В случае непористой пленки, реагент будет диффундировать через образующийся защитный слой, до достижения поверхности раздела фаз. Кинетика такой реакции будет заметно отличаться.

Сопротивление, вызванное диффузионным слоем, существует, как при непористом, так и при пористом продукте реакции, и оно может определять весь процесс. Если на поверхности образуется пористый продукт реакции и процесс контролируется диффузией через пограничный слой, скорость такого процесса будет выражаться уравнением:

$$\omega = \frac{D}{\delta} FC. \quad (9.1)$$

Если продукт реакции непористый, то сопротивлением пограничного слоя можно пренебречь по сравнению с сопротивлением слоя продуктов реакции. Примем: толщина слоя продукта – δ , а M – масса твердого продукта реакции в момент времени τ , следовательно, $\delta = kM$, где k – константа. Диффузия через слой твердого продукта будет выражаться уравнением:

$$\frac{dM}{d\tau} = n \frac{DFC}{\delta} = \frac{n DFC}{k M}, \quad (9.3)$$

где n – стехиометрический коэффициент.

В отдельном случае, когда C является постоянной величиной, т.е. когда осуществляется непрерывный подвод реагента:

$$\int M dM = \int \frac{nDFC}{k} d\tau \Rightarrow M^2 = 2k\tau + \text{const}. \quad (9.4)$$

Уравнение (9.4) обычно называют параболическим законом, и было выведено Тамманом.

Значение константы в вышеприведенном уравнении может быть рассчитано определенным интегрированием при $\tau = 0$, $M = M_0$. Тогда уравнение принимает вид:

$$M_0^2 - M^2 = 2k\tau. \quad (9.5)$$

В виде прореагировавшей доли $\alpha = 1 - M/M_0$ параболическое уравнение (9.5) может быть преобразовано:

$$1 - (1 - \alpha)^2 = \frac{2k\tau}{M_0^2} = k'\tau. \quad (9.6)$$

Если твердое вещество имеет сферическую поверхность, вышеприведенное решение неприменимо, поскольку F непрерывно уменьшается во время реакции (применимо только для пластинки). Было предложено несколько решений этой задачи: часть из них приближенные, часть точные.

9.1. Приближенное решение Яндера

Предположив, что, скорость роста продукта реакции обратно пропорционально его толщине, получим:

$$\frac{d\delta}{d\tau} = \frac{k}{\delta}, \quad (9.7)$$

где δ – толщина слоя продукта и k – константа пропорциональности.

Следовательно:

$$\delta^2 = 2k\tau, \quad (9.8)$$

Подобно преобразованиям (5.17) через толщину слоя продукта, степень превращения будет равна:

$$\alpha = \frac{\frac{4}{3}\pi r_0^3 \rho - \frac{4}{3}\pi (r_0 - \delta)^3 \rho}{\frac{4}{3}\pi r_0^3 \rho} = 1 - \frac{(r_0 - \delta)^3}{r_0^3} \Rightarrow$$

$$\delta = r_0 [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]. \quad (9.9)$$

Подставляя значение δ в уравнение (9.8), получим:

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = \frac{2k\tau}{r_0^2} = k'\tau, \quad (9.10)$$

График $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$ относительно времени дает прямую линию. На практике уравнение справедливо для небольших степеней реагирования и отклонения могут быть как в положительную, так и в отрицательную сторону.

Неточность уравнения (9.10) была показана Картером, связанная с:

- при интегрировании уравнения (9.7) нельзя считать δ независимым от τ ; такое положение справедливо только для реагирующих плоских поверхностей, а Яндер рассматривал шарообразные частицы;
- уравнение (9.9) справедливо только для $\delta \rightarrow 0$, так как объем продуктов реакции необязательно равен объему исходных компонентов.

Данные недостатки будут учтены при выводе уравнения Картера-Валенси.

9.2. Упрощенная модель Кранка-Гинстлинга-Броунштейна

Если I – число молей реагента диффундирующих за время τ через слой продукта площадью F , то согласно закону Фика:

$$I = -FD \frac{dc}{dr} = -4\pi r^2 D \frac{dc}{dr}, \quad (9.11)$$

$$\int_{C_{ГЯ}}^{C_{ГЗ}} dC = -\frac{I}{4\pi D} \int_r^{r_0} \frac{dr}{r^2} \Rightarrow C_{ГЗ} - C_{ГЯ} = -\frac{I}{4\pi D} \frac{r_0 - r}{r_0 r}, \quad (9.12)$$

при $C_{ГЯ} = 0$ (внутридиффузионная область) и постоянным подводом реагентов $C_{ГЗ} = \text{const}$.

Число молей непрореагировавшего твердого вещества, имеющегося в любой момент времени τ , будет равно:

$$N = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho}{M}, \quad (9.13)$$

где M и ρ – молекулярная масса и плотность реагирующего вещества соответственно.

Следовательно,

$$\frac{dN}{d\tau} = \frac{dN}{d\tau} \frac{dr}{dr} = \frac{4}{3} \frac{\pi \rho}{M} 3r^2 \frac{dr}{d\tau} = \frac{4\pi \rho r^2}{M} \frac{dr}{d\tau}. \quad (9.14)$$

Но скорость изменения N пропорциональна потоку реагента I , диффундирующего через сферическую оболочку толщиной $r_0 - r$.

Следовательно, из уравнения (9.12):

$$I = -4\pi D \frac{r_0 - r}{r_0 r} C = n4\pi \frac{\rho}{M} r^2 \frac{dr}{d\tau}, \quad (9.15)$$

где n – стехиометрический коэффициент.

Поэтому:

$$\begin{aligned} -\frac{MDC}{n\rho} d\tau &= \frac{r(r_0 - r)}{r_0} dr = \left(r - \frac{r^2}{r_0}\right) dr \Rightarrow \\ -\frac{MDC}{n\rho} \int_0^\tau d\tau &= \int_{r_0}^r \left(r - \frac{r^2}{r_0}\right) dr \Rightarrow \\ -\frac{MDC}{n\rho} \tau &= \frac{r^2}{2} - \frac{r_0^2}{2} - \frac{r^3}{3r_0} + \frac{r_0^3}{3r_0} = \frac{1}{2}r^2 - \frac{1}{6}r_0^2 - \frac{1}{3} \frac{r^3}{r_0}. \end{aligned} \quad (9.16)$$

Выражая r в виде α , согласно уравнения (5.17) $r = r_0(1 - \alpha)^{1/3}$, получим:

$$\begin{aligned} -\frac{MDC}{n\rho} \tau &= \frac{(r_0(1 - \alpha)^{1/3})^2}{2} - \frac{r_0^2}{6} - \frac{(r_0(1 - \alpha)^{1/3})^3}{3r_0} = \\ &= \frac{r_0^2}{2} \left((1 - \alpha)^{2/3} - \frac{1}{3} - \frac{2(1 - \alpha)}{3} \right) \Rightarrow -\frac{6MDC}{n\rho r_0^2} \tau = \\ &= 1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k\tau. \end{aligned} \quad (9.17)$$

Это означает, что графическая зависимость $\left[1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{2/3}\right]$ от времени будет представлена прямой линией.

Уравнение (9.17) точнее, чем уравнение Яндера, но все же оно справедливо для степени превращения вещества до 90 %, а также не учтена поправка на изменение объема образующихся продуктов. Это объясняется тем, что не была принята во внимание поправка на изменение объема сферы во время реакции.

9.3. Точное решение Картера-Валенси

При выводе уравнения Картера-Валенси будем использовать следующие обозначения:

R – первоначальный радиус реагирующей частицы;

r – радиус непрореагировавшего ядра;

R_{Π} – радиус частицы со слоем продукта реакции;

$R_{\Pi} - r$ – толщина слоя продукта реакции;

I – число молей реагирующего вещества, диффундирующего за время τ ;

C – концентрация подвижного (реагент обладающий большей скоростью диффузии) реагента;

$C_{\Gamma\text{Я}}$ – концентрация подвижного реагента на поверхности непрореагировавшего ядра;

W_0 – первоначальная масса;

W – масса непрореагировавшего ядра;

ρ_{P} – плотность реагирующего вещества;

ρ_{Π} – плотность продукта;

M_{P} – молекулярная масса реагирующего вещества;

M_{Π} – молекулярная масса продукта;

N – число молей реагирующего вещества;

n – стехиометрический коэффициент;

V_{P} – мольный объем реагирующего вещества;

V_{Π} – мольный объем продукта.

α (прореагировавшая доля) = $(W_0 - W)/W_0$; $z = (1/n)(V_{\Pi}/V_{\text{P}})$.

Рассмотрим простейший случай, когда концентрация подвижного реагента постоянна. Это имеет место в следующих случаях: реагент является катализатором; происходит постоянная подача свежей порции реагента; реагент берется в большом избытке. Из закона диффузии Фика:

$$I = -FD \frac{dc}{dr} = -4\pi r^2 D \frac{dc}{dr} \quad \Rightarrow \quad \int_{C_{\Gamma\text{Я}}}^C dC = -\frac{I}{4\pi D} \int_r^{R_{\Pi}} \frac{dr}{r^2},$$

если скорость процесса лимитируется скоростью диффузии, то $C_{\Gamma\text{Я}} = 0$, следовательно:

$$I = -4\pi D \left(\frac{R_{\Pi}-r}{R_{\Pi}r} \right) C. \quad (9.18)$$

Скорость изменения W пропорциональна I , потоку реагента, диффундирующего через сферическую оболочку толщиной $R_{\Pi} - r$:

$$N = \frac{W}{M_{\text{P}}} = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho_{\text{P}}}{M_{\text{P}}}, \quad (9.19)$$

$$\frac{dN}{d\tau} = 4\pi r^2 \frac{\rho_{\text{P}}}{M_{\text{P}}} \frac{dr}{d\tau}, \quad (9.20)$$

$$I = n \frac{dN}{d\tau}, \quad (9.21)$$

$$\begin{aligned}
-4\pi D \left(\frac{R_{\Pi} - r}{R_{\Pi} r} \right) C &= n 4\pi r^2 \frac{\rho_P}{M_P} \frac{dr}{d\tau} \Rightarrow \\
-\frac{M_P D C}{n \rho_P} d\tau &= \left(r - \frac{r^2}{R_{\Pi}} \right) dr. \tag{9.22}
\end{aligned}$$

Количество расходуемых молекул равно числу образующихся молекул, умноженному на стехиометрический коэффициент:

$$\begin{aligned}
\frac{\left(\frac{4}{3}\pi R^3 - \frac{4}{3}\pi r^3 \right) \rho_P}{M_P} &= n \frac{\left(\frac{4}{3}\pi R_{\Pi}^3 - \frac{4}{3}\pi r^3 \right) \rho_{\Pi}}{M_{\Pi}} \Rightarrow \\
\frac{1}{n} \frac{M_{\Pi} \rho_P}{M_P \rho_{\Pi}} &= \frac{1}{n} \frac{V_{\Pi}}{V_P} = \frac{(R_{\Pi}^3 - r^3)}{(R^3 - r^3)} = z. \tag{9.23}
\end{aligned}$$

Следовательно,

$$R_{\Pi} = (zR^3 - r^3(1-z))^{1/3}. \tag{9.24}$$

Следует отметить, что если $z=1$, то $R_{\Pi}=R$. Подставляя значение R_{Π} из уравнения (9.24) в уравнение (9.22):

$$-\frac{M_P D C}{n \rho_P} d\tau = \left(r - \frac{r^2}{(zR^3 - r^3(1-z))^{1/3}} \right) dr. \tag{9.25}$$

Интегрируя уравнение (9.25) в пределах от R до r для $\tau = 0$ и $\tau = \tau$, получим:

$$-\frac{M_P D C}{n \rho_P} \tau = \frac{1}{2} r^2 + \frac{zR^2 - (zR^3 - r^3(1-z))^{2/3}}{2(1-z)}. \tag{9.26}$$

Согласно уравнению (5.17), $r = r_0(1-\alpha)^{1/3}$, то уравнение (9.26) можно привести к виду:

$$(1 + (z-1)a)^{2/3} + (z-1)(1-a)^{2/3} = z + 2(1-z)k\tau. \tag{9.27}$$

Если $z = 1$, уравнение Картера-Валенси упрощается до уравнения Кранка-Гинстлинга-Броунштейна.

10. КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Топохимические реакции – химические реакции, происходящие в твердой фазе, при которых процесс локализован на границе раздела твердое исходное вещество – твердый продукт реакции. Примеры топохимических реакций: дегидратация кристаллогидратов, окисление металлов, реакции процессов обжига, разложение взрывчатых веществ и др. название «топохимические» было предложено в 1918 г. Кольшуттером и в буквальном переводе означает: реакции, протекание которых связано с определенным местом в кристалле (от греческого «τοπος» – место).

Основные черты топохимических реакций в значительной мере определяются тем, что реагирующие атомы, молекулы или ионы, образующие кристалл, жестко закреплены в узлах кристаллической решетки и лишены той подвижности, которой они обладают в газовой или жидкой фазах. Реакционная способность атомов или ионов в сильной степени зависит от того, в каком месте кристалла они находятся (в объеме, на поверхности грани, на ребре кристалла, на его вершине или на пороге дислокации). В связи с этим, при топохимических реакциях существенное значение приобретает реальная структура кристалла, связанная с наличием в кристалле различного рода дефектов, а образующийся при реакции твердый продукт, находясь в контакте с непрореагировавшим исходным веществом, может оказывать на скорость реакции каталитическое влияние, сила которого зависит от состояния продукта реакции. Благодаря тому, что при топохимических реакциях допустимо лишь минимальное перемещение реагирующих частиц, очень часто продукт реакции сохраняет внешнюю форму кристаллов исходного вещества.

В технологии редких и рассеянных элементов эти процессы получили большое распространение: сушка и прокалка диуранатов, гидрофторирование диоксида урана, спекание таблеток для ТВЭЛов, восстановление оксидов и т.д.

Так как процесс локализован в пределах реакционной зоны, скорость процесса пропорциональна величине реакционной зоны в данный момент времени. Следовательно, процесс лимитируется образованием центров кристаллизации (твердого продукта реакции).

Первоначально, как только центры реакции образовались, скорость реакции невелика, но по мере их роста, скорость – возрастает. Начиная с какого-то момента времени, зародыши начинают пересекаться. Момент их пересечения соответствует максимальной скорости. После пересечения площадь реакционной зоны начинает сокращаться, при этом уменьшается скорость.

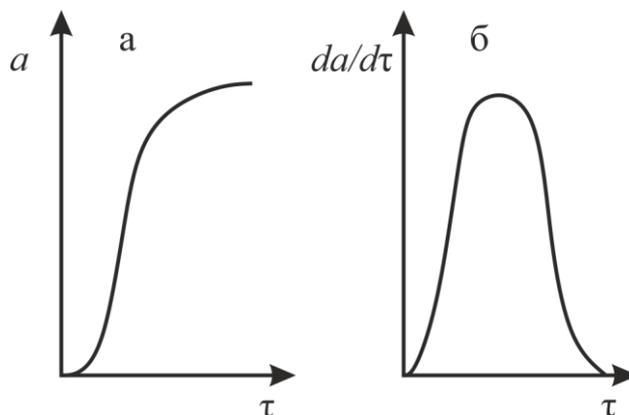


Рисунок 22. а – зависимость доли прореагировавшего вещества от времени (типичное разложение с самоускорением, которое следует за индукционным периодом); б – зависимость скорости реакции от времени

На основании таких простых представлений о развитии топохимических реакций было выведено большое количество кинетических уравнений, наиболее простым из них является уравнение, предложенное Рогинским и Шульцем. Если число зародышей после того, как началась реакция, остается постоянным, скорость реакции должна быть пропорциональна реакционной поверхности S каждого зародыша.

$$\frac{da}{d\tau} = kS. \quad (10.1)$$

Так как поверхность двумерна $S = r^2$, а объем (и следовательно масса, которая пропорциональна объему) трехмерен $V = r^3$, то выражая r через V и, соответственно, через степень превращения вещества α , получим:

$$\frac{da}{d\tau} = ka^{2/3}. \quad (10.2)$$

Согласно этому уравнению, скорость реакции пропорциональна доли прореагировавшего вещества в степени $2/3$, а общее количество прореагировавшего вещества пропорционально кубу времени.

Уравнение (10.2) было применено для анализа кинетических данных по термическому разложению твердых веществ. Процесс разложения азида кальция описывается на 40%, а α -азид свинца на 50%. Из самого смысла уравнения (10.2) следует, что оно может быть применено лишь в первой стадии реакции – до максимума скорости. После пересечения зародышей реакционная поверхность будет меньше, чем это следует из суммирования реакционных поверхностей отдельных зародышей, и поэтому, начиная с этого момента, уравнение (10.2) будет давать завышенные значения скорости реакций.

Слияние реакционных поверхностей отдельных зародышей приводит к образованию общей реакционной поверхности, которая пропорциональна поверхности непрореагировавшей части кристалла. Выражая

эту поверхность через массу непрореагировавшего вещества, получим следующее уравнение:

$$\frac{da}{d\tau} = k(1 - a)^{2/3}. \quad (10.3)$$

Если, к примеру, в результате слияния зародышей образуется реакционная зона сферической формы, то скорость процесса хорошо описывается уравнением сокращающейся сферы (5.18).

Эти простые уравнения применяют при описании кинетики разложения многих веществ, однако экспериментально многие процессы не описываются этими уравнениями.

Существует целый класс реакций, для которых число зародышей N определяется уравнением

$$N = k\tau^n, \quad (10.4)$$

где n – показатель степени, для быстрых экзотермических реакций $n = 4$ – 8 до 20 . Он зависит от геометрической формы зародышей (куб, плоскость, сфера и т.д.).

Кинетика подобных реакций хорошо описывается обобщенным уравнением кинетики топохимических реакций выведенное Ерофеевым в 1946 г.

$$a = 1 - e^{-\int p d\tau}, \quad (10.5)$$

где p – вероятность реагирования.

Позднее это уравнение было приведено к наиболее известному в настоящее время виду топокинетического уравнения применительно к реакциям твердых веществ:

$$a = 1 - e^{-k\tau^n}. \quad (10.6)$$

Это уравнение известно, как уравнение Казеева-Ерофеева-Колмогорова.

По Ерофееву n – число последовательных стадий при образовании устойчивого начального центра новой фазы, плюс постоянное число, характеризующее форму зародыша, и равное 3 при образовании сферического зародыша, 2 – цилиндрического и 1 – плоского.

Из смысла уравнения следует, что сопоставление скоростей по константе скорости может быть сделано лишь в том случае, если n постоянно и одинаково, что наблюдается далеко не всегда. По смыслу константа скорости должна иметь ту же размерность, что и константа скорости мономолекулярной реакции. В уравнении (10.6) постоянная k зависит от n .

В общем случае величина n отражает характер развития реакционной зоны. Во всех случаях. Когда $n > 1$, исследуемый процесс находится в кинетической области. При $n < 1$ процесс находится в диффузионной области. Степень отклонения показателя n от единицы $(1-n)$

Сакович определяет, как меру погружения реакции в диффузионную область.

Саковичем показано, что постоянная k из уравнения (10.6) еще не является константой скорости. Константа скорости может быть рассчитана по уравнению:

$$k' = nk^{1/n}. \quad (10.7)$$

Размерность константы скорости, находимой по этому уравнению, соответствует размерности константы мономолекулярной реакции.

Для анализа экспериментальных данных по уравнению Казеева-Ерофеева-Колмогорова, строят график в линеаризованных (дважды логарифмированных) координатах $\ln(-\ln(1-a)) = n \ln t + \ln k$. Тангенс угла наклона соответствует значению n , а пересечение с осью ординат соответствует $\ln k$.

11. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ, ВЫВЕДЕННЫЕ НА ОСНОВАНИИ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ЦЕПНОМ МЕХАНИЗМЕ РАЗВИТИЯ РЕАКЦИЙ

Кинетика разложения взрывчатых веществ имеет свои особенности, отличные от обычных реакций термического разложения. Эти реакции протекают со значительным индукционным периодом, который сменяется периодом быстрого нарастания скорости. Поэтому разложение в отдельных случаях может перейти во взрыв.

Формальным признаком разложения по этому типу является пропорциональность скорости доле прореагировавшего вещества:

$$\frac{da}{d\tau} = ka. \quad (11.1)$$

Интегрируя это уравнение:

$$\ln a = k\tau + C \Rightarrow a = Ce^{k\tau}. \quad (11.2)$$

Для объяснения экспоненциального закона при разложении твердых веществ Семенов в 1934 году впервые предложил по аналогии с гомогенными реакциями цепной механизм для некоторых реакций разложения в твердой фазе. По Семенову, развитие реакций должно происходить через образование активных промежуточных продуктов, образующих цепь.

Однако полное перенесение представлений о развитии цепей в газовых и жидких фазах на модели реакций с участием твердых веществ встречается со значительными трудностями, из-за того, что частицы

твердого вещества жестко закреплены в узлах решетки, и свободное развитие цепей в твердой фазе, по-видимому, может происходить лишь в исключительных случаях.

Гарнер, исходя из представлений о распространении реакции вдоль границ отдельных микроблоков мозаичной структуры кристалла, получил уравнение экспоненциальной зависимости, типичной для цепных процессов:

$$N = \frac{N_0}{K} e^{k\tau}. \quad (11.3)$$

где N_0 – начальное число цепей, N – число цепей ко времени τ , K и k – постоянные. В качестве возможных причин образования новых начальных центров Гарнер допускает участие промежуточных продуктов, электронов, ионов и атомов, которые продифундировав в еще не затронутые реакцией части решетки, вызывают образование новых центров. Образование энергетических цепей Гарнером исключается, поскольку последние требуют завершения процесса за очень короткий промежуток времени, чего не наблюдается в действительности.

Проут и Томпкинс считают, что цепной характер разложения некоторых веществ может быть объяснен за счет растрескивания кристаллов исходного вещества на границе с продуктом. Вдоль образовавшихся трещин и идет преимущественно дальнейший распад. Механизм разложения по Проуту и Томкинсу в общем напоминает механизм развития цепей по Гарнеру с той лишь разницей, что трещины и пограничные линии, по которым распространяется реакция, не существуют в кристалле заранее, а образуются в ходе реакции. На основании этих представлений Проут и Томпкинс дают уравнение:

$$\ln \frac{a}{1-a} = k\tau - C, \quad (11.4)$$

где a – степень превращения вещества, k – константа и τ – время. Дифференцирование этого уравнения приводит к известному уравнению для автокаталитических реакций в гомогенных системах, иногда применяемому для описания топохимических реакций:

$$\frac{da}{d\tau} = ka(1-a). \quad (11.5)$$

Таким образом, особый случай термического разложения взрывчатых веществ можно представить протекающим через образование объемных зародышей со скоростью, зависящей от времени по показательному закону. Принципиального отличия разложением обычных твердых веществ и взрывчатых веществ – нет. Различие носит только количественный характер. В случае разложения обычных веществ, благодаря малой скорости центрообразования возможно развитие крупных зародышей. Вследствие этого часть продукта уходит из зоны реакции. В случае

разложения взрывчатых веществ, образование большого числа начальных центров в единицу времени приводит к тому, что превращение вещества идет в основном за счет образования новых центров и отдельные зародыши не успевают вырасти до сколько-нибудь крупных размеров.

Только количественный характер различия термического разложения взрывчатых и обычных твердых веществ выражается и в том, что известные уравнения цепного разложения являются в своей сути предельными случаями более общего уравнения (10.6).

12. АДСОРБЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ СТАДИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В процессе становления и развития технологии производства гексафторида урана, для утилизации остатков (следов) фтора, гексафторида урана, фтористого водорода применялись различные сорбенты. Лучше всех зарекомендовали себя: фторид натрия, фторид кальция, активированный уголь. В этом случае для извлечения полезных продуктов из так называемых «хвостов» используется процесс адсорбции.

Под адсорбцией принято понимать концентрирование газообразных (растворенных для жидкостей) веществ (адсорбатов) на поверхности твердых веществ (сорбентов). Количество адсорбируемого вещества зависит от давления или концентрации этого вещества. Чем выше давление или концентрация, тем больше количество адсорбируемого вещества.

Если сорбент находится в постоянном соприкосновении с газом или раствором, то количество адсорбируемого вещества возрастает, а концентрация окружающих его молекул убывает до тех пор, пока скорость десорбции не станет равной скорости адсорбции, т.е. пока не установится адсорбционное равновесие. Если концентрация газа увеличивается, то количество адсорбируемого вещества возрастает до нового равновесного значения. Если концентрация газа уменьшается, то сорбент будет отдавать адсорбированное вещество среде, пока вновь не установится адсорбционное равновесие.

В общем случае речь идет об установлении динамического равновесия между молекулами адсорбента на поверхности и в объеме газовой фазы.

Существуют два вида адсорбции – физическая и химическая. Главное их отличие состоит в природе сил, которые их вызывают. Природа сил вызывающих физическую адсорбцию, аналогична природе сил, которые вызывают конденсацию пара с образованием жидкости. Такие силы называют Ван-дер-Ваальсовыми. Теплота, выделяющаяся в процессе физической адсорбции имеет тот же порядок, что и теплота конденсации пара ($\sim 10 - 40$ кДж/моль). Как правило, физическая адсорбция играет существенную роль тогда, когда температура газа понижается ниже критической, т.е. когда газ находится в виде пара. Физическая адсорбция сопровождается капиллярной конденсацией, т.е. переходом пара в жидкость при давлениях, меньших давления насыщенного пара. Сущность капиллярной конденсации в узких капиллярах: если жидкость смачивает их стенки, мениск всегда бывает вогнутым. В этом случае давление насыщенного пара ($P_{нас}$) будет более низким чем над плоской поверхностью и описывается формулой Томсона-Кельвина.

$$\ln \frac{P_{вып}}{P_{плос}} = 2 \frac{\sigma V_M}{RT r}, \quad (12.1)$$

где $P_{вып}$ – давление пара над искривленным мениском; $P_{плос}$ – давление насыщенного пара над плоской поверхностью; σ – поверхностное натяжение жидкости образующейся при конденсации; V_M – молярный объем жидкости; r – радиус кривизны мениска.

Давление насыщенного пара над плоской поверхностью всегда меньше, чем давление насыщенного пара над выпуклой поверхностью.

В результате пар, еще не достигший давления насыщения по отношению к плоской поверхности, может быть уже насыщенным (перенасыщенным) по отношению к жидкой фазе, находящейся в тонком капилляре и конденсироваться в них постепенно заполняя его (капиллярная конденсация). При наличии капиллярной конденсации изотерма адсорбции при приближении к $P_{нас}$ имеет изгиб вверх.

На рисунке 23 изображены 6 возможных типов адсорбции, при этом тип г и д имеет петли гистерезиса, связанные с эффектом капиллярной конденсации в мезопорах.

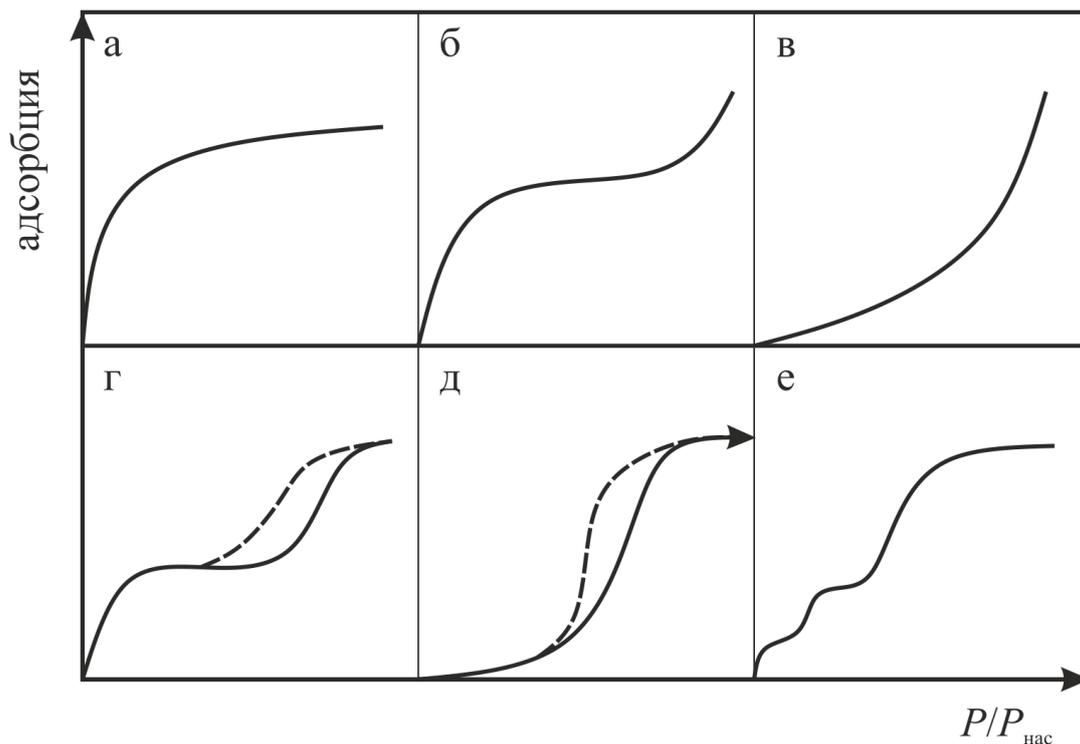


Рисунок 23. Типы изотерм адсорбции.

Тип: а – соответствует микропористому материалу (до 2 нм) с очень хорошей адсорбирующей способностью при низком относительном давлении; б – макропористые адсорбенты; в - образование полислоя из газовой среды на твердом адсорбенте, для тел, потенциал монослоя которых мал и имеет тот же порядок, что и теплота конденсации адсорбтива; г и д – то же что а и б при адсорбции паров; е – типичен для некоторых типов цеолитов, которые обладают очень однородными (правильными) порами, на первой ступени заполняются поры одного размера, на следующей – другого, и так далее

Количество адсорбированного газа при физической адсорбции при $P = \text{const}$ уменьшается с повышением температуры и зависит от природы газа. Не стоит забывать, что капиллярная адсорбция возможна только до критической температуры жидкости. Для воды $T_{\text{кр}} = 647 \text{ К}$, $P_{\text{кр}} = 22 \text{ МПа}$, для UF_6 $T_{\text{кр}} = 230 \text{ К}$, $P_{\text{кр}} = 4,5 \text{ МПа}$.

С повышением температуры сжижения газа количество адсорбирующегося газа увеличивается. Однако скорость процесса физической адсорбции мало зависит от температуры, т.к. определяется скоростью диффузии. Энергия активации физической адсорбции мала – от 4 до 20 кДж/моль.

13. ХЕМОСОРБЦИЯ

Хемосорбция может протекать при температурах выше и ниже критической температуры адсорбируемого газа. От физической адсорбции ее отличает, прежде всего, зависимость от химической природы адсорбента и адсорбата. Теплоты хемосорбции близки к теплотам химических реакций. Хемосорбированные вещества удалить с поверхности сорбента значительно труднее, чем при физической адсорбции, причем десорбция может сопровождаться химическими реакциями. Например, при термической десорбции кислорода с угля (кислород хемосорбируется на угле очень прочно) вместо кислорода выделяется смесь CO и CO₂. При хемосорбции количество адсорбируемого вещества также уменьшается с повышением температуры, но обычно количество хемосорбированного вещества больше, чем при физической адсорбции. Скорость процесса хемосорбции существенно зависит от температуры – растет по экспоненте с повышением температуры. Энергия активации хемосорбции более 40 кДж/моль.

Хемосорбция нередко протекает сравнительно медленно. Со скоростью, определяемой наличием активационного барьера (отсюда название «активационная адсорбция»). При хемосорбции молекулы или атомы адсорбента обмениваются электронами, образуя поверхностное химическое соединение. В этом случае действуют более прочные (валентные) силы, чем Ван-дер-Ваальсовы.

Очень часто для одного и того же вещества, но в различных интервалах температур можно наблюдать оба типа адсорбции.

При низких температурах наблюдается физическая адсорбция, при высоких – хемосорбция. Оба процесса разделены промежуточной областью, которая характеризуется увеличением количества адсорбированного вещества.

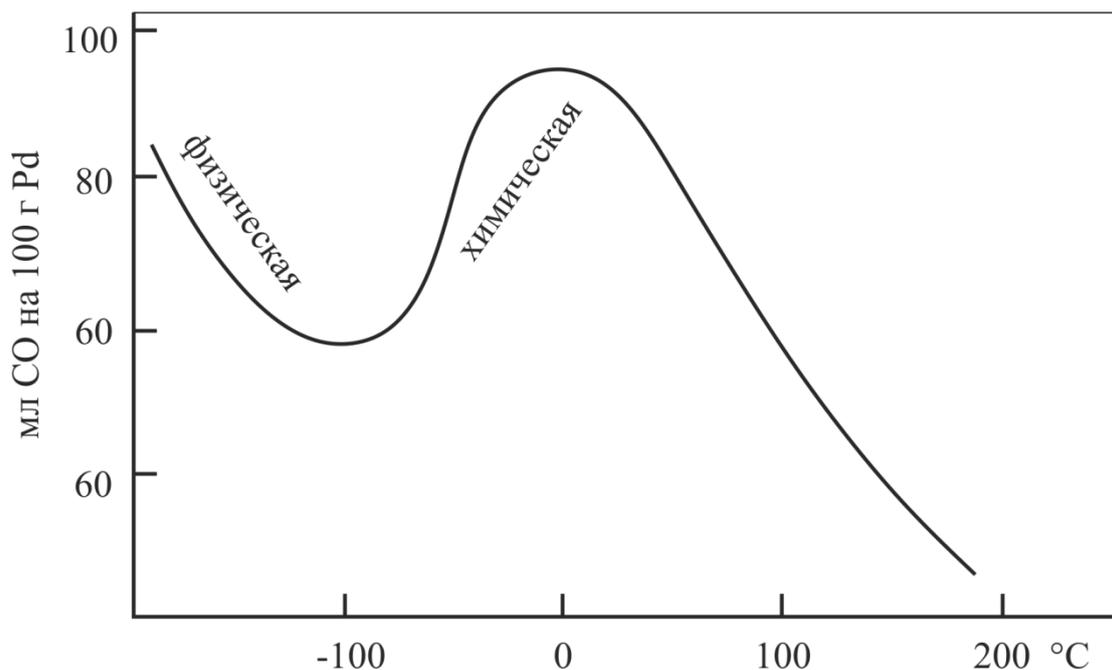


Рисунок 24. Изобара адсорбции угарного газа на палладии

Отличие физической и активированной адсорбции сказывается в различии длины связи адсорбированных частиц с атомом или молекулой на поверхности адсорбента. При хемосорбции длина связи гораздо меньше длины связи в случае физической адсорбции и составляет величину того же порядка, что наблюдается в случае больших химических соединений.

В некоторых случаях хемосорбция является одной из стадий гетерогенного процесса. Предполагают, что хемосорбция приводит к деформации адсорбированных молекул и тем самым повышает их реакционную способность.

При физической адсорбции происходит образование множества слоев адсорбируемого вещества, хемосорбция характеризуется образованием мономолекулярного слоя.

Теория адсорбции Ленгмюра.

В основе этой теории лежат три положения:

1. Адсорбент представляет для адсорбата ограниченное число независимых адсорбционных мест. В каждом таком месте может адсорбироваться только одна молекула. Такие места могут существовать и при химической и при молекулярной адсорбции. В первом случае это отдельные ненасыщенные валентности поверхностных атомов адсорбента, во втором случае это площадки на поверхности или «пещерки» внутри адсорбента.

Независимость мест означает, что адсорбция на одном месте не изменяет условия адсорбции на другом. В частности, это означает, что

адсорбция на плоской поверхности должна осуществляться в одном слое (быть мономолекулярной), так как место во втором слое не может быть заполнено, если не заполнено находящееся под ним соответствующее место в первом слое.

2. Все адсорбционные места полагаются одинаковыми. В случае если адсорбция осуществляется на некоторой поверхности, то это положение означает однородность поверхности.

3. Между адсорбированными молекулами отсутствует взаимодействие.

Для вывода изотермы адсорбции сделаем следующее:

При равновесии скорость адсорбции ($\vec{\omega}$) должна равняться скорости десорбции ($\overleftarrow{\omega}$):

$$\vec{\omega} = \overleftarrow{\omega}. \quad (13.1)$$

Для того чтобы молекула адсорбировалась, она должна удариться о поверхность и попасть на незанятое место. Так как число ударов пропорционально концентрации C , а вероятность попасть на незанятое место пропорционально их числу, то:

$$\vec{\omega} = k_1 C (1 - \theta), \quad (13.2)$$

где k_1 – постоянная; θ – доля занятых мест, следовательно, $(1 - \theta)$ – доля незанятых мест.

Молекула десорбируется, когда ее энергия окажется достаточной для того, чтобы оторваться от поверхности. Число таких молекул будет пропорционально общему числу адсорбированных молекул, поэтому:

$$\overleftarrow{\omega} = k_2 \theta, \quad (13.3)$$

где k_2 – постоянная.

Введем адсорбционный коэффициент $K = k_2/k_1$. Тогда, решая уравнение $k_1 C (1 - \theta) = k_2 \theta$ относительно θ , получим:

$$\theta = \frac{KC}{1+KC}, \quad (13.4)$$

если использовать вместо концентрации C – величину парциального давления газа P , уравнение (13.4) принимает вид:

$$\theta = \frac{KP}{1+KP}. \quad (13.5)$$

Анализ уравнения показывает, что при низких давлениях количество адсорбированного газа пропорционально его давлению:

$$\theta \approx KP, \quad (13.6)$$

а при высоких давлениях, адсорбат стремится заполнить все свободные места и $\theta \rightarrow 1$.

Адсорбционный коэффициент K зависит от температуры и от теплоты адсорбции (энергии взаимодействия адсорбата с поверхностью), которая в рамках изотермы Ленгмюра принимается постоянной и независимой от заполнения:

$$K = K_0 e^{Q/RT}, \quad (13.7)$$

где K_0 – частотный множитель; Q – теплота адсорбции.

Изотерма адсорбции Ленгмюра имеет вид:

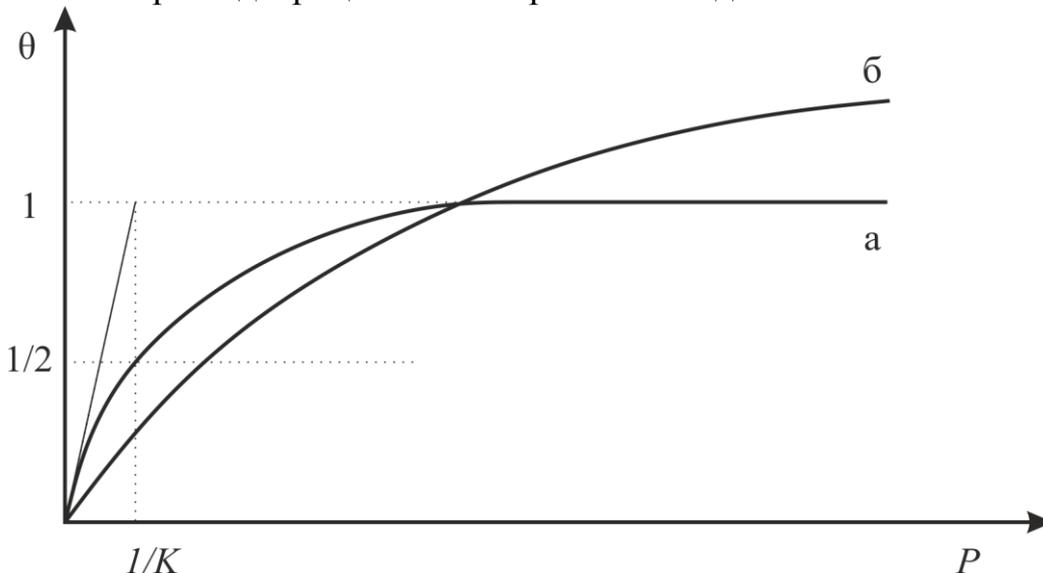


Рисунок 25. Изотермы адсорбции. а – Ленгмюра; б – Фрейндлиха

На первоначальном участке при $P \rightarrow 0$ изотерма близка к прямой линии, здесь справедливо уравнение Генри.

$$\omega = kP. \quad (13.8)$$

Эта реакция имеет первый порядок, однако область применения уравнения Генри мала.

Уравнение Ленгмюра неудовлетворительно описывает данные по физической адсорбции, что объясняется неоднородностью поверхности.

Опытные данные показывают, что более широкую область применимости, чем уравнение Ленгмюра, имеет уравнение Фрейндлиха.

$$\theta = KP^{1/n}, \quad (13.9)$$

где $n < 1$.

$$\omega = kP^n. \quad (13.10)$$

Если $\omega = x/m$, где x – количество адсорбированного вещества, а m – масса адсорбента, то:

$$\frac{x}{m} = kP^n \Rightarrow \ln \frac{x}{m} = \ln k + n \ln P. \quad (13.11)$$

Уравнение (13.11) в координатах $\ln(x/m) - \ln P$ представляет собой прямую линию, где n – тангенс угла наклона, а отрезок, отсекаемый на оси ординат равен $\ln k$.

Согласно уравнению Фрейндлиха, количество адсорбированного вещества неограниченно возрастает с увеличением давления. Поэтому при высоких степенях заполнения поверхности это уравнение является неудовлетворительным.

Многие экспериментальные данные в области адсорбции и гетерогенного реагирования не описываются уравнением Ленгмюра. При этом необходимо учитывать, что поверхность твердых тел либо энергетически неоднородна, либо между молекулами адсорбента на поверхности твердого вещества действуют силы отталкивания.

М.И. Темкин, исходя из часто наблюдаемой на опыте линейной зависимости между теплотой адсорбции и количеством адсорбированного вещества, рассмотрел случай так называемой однородно-неоднородной поверхности. Предположив, что, на любой постоянный интервал теплоты адсорбции, которая меняется от некоторого минимального до некоторого максимального значения, приходится одинаковое число адсорбционных мест, он получил логарифмическую изотерму адсорбции.

$$\theta = K \ln(k'P) \text{ или } \theta = K + k' \ln P, \quad (13.12)$$

где K и k' – постоянные.

Так же логарифмический закон может быть объяснен взаимодействием адсорбированных молекул. С увеличением степени заполнения увеличиваются силы отталкивания между молекулами.

Согласно рассмотренной концепции неоднородной поверхности, теплота адсорбции должна падать с заполнением, так как молекулы сначала адсорбируются на местах с большей теплотой адсорбции. Это падение, однако, может иметь место и на однородной поверхности из-за взаимодействия адсорбированных молекул.

В настоящее время наиболее популярна модель полимолекулярной адсорбции, предложенная Бруннауэром, Эмметом и Теллером (БЭТ). Её основные допущения: поверхность адсорбента однородна; взаимодействие адсорбент–адсорбат сильнее, чем адсорбат–адсорбат; взаимодействие адсорбированных молекул учитывается только в направлении, перпендикулярном поверхности, и рассматривается как конденсация. Линейная форма изотермы адсорбции (уравнения БЭТ) имеет вид:

$$y = \frac{P/P_s}{a(1-P/P_s)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m} \frac{P}{P_s}, \quad (13.13)$$

где P/P_s – отношение давления в системе к давлению конденсации; a – величина адсорбции; a_m – объем монослоя на поверхности адсорбента; C – отношение констант адсорбционного равновесия в первом слое и константы конденсации.

Согласно этому уравнению, графическая зависимость в координатах $\frac{P/P_s}{a(1-P/P_s)} - P/P_s$ представляет собой прямую линию.

Зная a_m – можно рассчитать удельную поверхность адсорбента:

$$F = a_m NS, \quad (13.14)$$

где N – число Авогадро; S - площадь, которую занимает каждая молекула в адсорбированном слое.

S – можно вычислить, исходя из плотности вещества. Например, площадь, занятая молекулами N_2 при $-195^\circ\text{C} = 16,2 \text{ \AA}^2$, в предположении, что все молекулы имеют сферическую форму и соприкасаются друг с другом. Таким образом, из измеренного значения a_m можно вычислить площадь поверхности адсорбента. Этот метод нашел широкое применение при определении площади поверхности твердых адсорбентов, в том числе и для характеристики самых различных порошкообразных веществ урановой технологии и количественного описания их реакционной способности. Нередко скорость гетерогенных реакций относят к определенной по методу БЭТ поверхности твердого реагента.

Роль адсорбционных и десорбционных стадий гетерогенных процессов урановых производств начали изучать сравнительно недавно, поэтому большинство систем еще не исследовано.

Известно, что кислород очень быстро сорбируется свежеевосстановленной поверхностью UO_2 . Начиная с -185°C кислород хемосорбируется на UO_2 , покрывая поверхность мономолекулярным слоем. Между -130 и $+50^\circ\text{C}$ поверхность двуокиси урана окисляется на глубину 50 \AA . Это связано с тем, что поверхность окисления представляет собой нестехиометрический оксид, где избыточный кислород внедряется в междоузлия решетки. Степень окисления зависит от удельной поверхности порошка, что указывает на адсорбционный характер процесса. Объемное окисление UO_2 начинается с 60°C как в атмосфере кислорода, так и на воздухе.

14. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ ГАЗ – ТВЕРДОЕ

14.1. Выбор метода кинетических исследований

Применение любого метода для исследований кинетики гетерогенных реакций определяется физико-химическими свойствами реагентов, условиями проведения экспериментов и характером задач, которые необходимо решать. Большая часть методов основана на изменении физических свойств системы в процессе реагирования. Используются следующие характеристики: электропроводность, вязкость, давление, плотность, цвет (окраска) и т.п. Кинетические закономерности, получаемые при использовании различных методов исследования, не должны отличаться друг от друга. Это достигается точностью постановки эксперимента, исключением возможных источников ошибок и правильным выбором метода обработки результатов.

Основными условиями при экспериментальном исследовании кинетики гетерогенных реакций является обеспечение однородности по всем параметрам: температуре, объемной доле газообразного реагента, составу исследуемой твердой фазы и т.п. Именно этими факторами определяется выбор аппаратуры для исследований и условий их проведения. Все системы, в которых не обеспечено одновременное реагирование различных частиц твердого вещества, не пригодны для кинетических исследований, так как химическое превращение отдельных частиц может протекать неодинаково.

Итак, выбранный метод должен удовлетворять следующим требованиям:

- соблюдение заданных условий проведения реакции;
- возможность варьирования параметрами реакции в достаточно широком диапазоне;
- получение результатов в возможно короткий срок;
- легкость математической обработки результатов;
- надежное обеспечение протекания реакций в выбранной области реагирования;
- осуществление возможно более простым путем контроля скорости реакции, а при необходимости и анализа состава продуктов реакции в газовой и твердой фазах;
- простоте конструктивного оформления и устойчивости материалов к агрессивным газовым средам;
- обеспечение техники безопасности и промышленной санитарии.

14.2. Характеристика методов и их аппаратного оформления

Для исследования кинетики гетерогенных процессов, протекающих с образованием твердых или газообразных продуктов реакции, широкое применение получили статические, проточные и безградиентные методы.

14.2.1. Статический метод

Методы, основанные на проведение реакции в замкнутом объеме. При этом в реакции участвуют определенные количества исходных веществ. Применение этого метода позволяет определять скорость реакций разложения твердых веществ или их взаимодействие с газообразными реагентами, когда в процессе реагирования образуются соединения нового химического состава. Метод сводится к изучению зависимости изменения состава твердой фазы или газообразных продуктов от температуры, времени выдержки, исходного соотношения реагентов и т.п. Для контроля скоростей реакции используются аналитические методы, методы масс-спектрометрии или газовой хроматографии.

Статический метод позволяет получить опытные данные за конечные, интегральные интервалы времени, т.е. каждый опыт, дает только одну зависимость степени превращения за вполне определенный промежуток времени. Обработка данных производится путем их сравнения с кинетическими уравнениями, выраженными в интегральной форме, или графическим дифференцированием кинетических кривых.

Статические методы рекомендуются при изучении кинетики реакций, протекающих с расходом очень небольших количеств реагирующих компонентов. Последнее позволяет проводить реакцию в небольшом объеме. Благодаря этому удастся точно поддерживать заданную температуру в реакторе. Применение замкнутых герметичных реакторов дает возможность проводить исследования в широком диапазоне давлений реагирующего газа.

К недостаткам можно отнести: периодичность процесса, возникновение возможных градиентов температуры при исследовании сильно экзотермических реакций вследствие разогрева твердой фазы из-за трудностей отвода выделяющегося тепла.

Данный метод был применен при изучении кинетики образования и термического диспропорционирования промежуточных фторидов урана: U_4F_{17} , U_2F_9 и UF_5 . Для контроля скоростей реакции использовались аналитические методы анализа твердой фазы, позволяющие определять степень окисления урана, рентгенофазовый анализ и измерение содержания той или иной газовой компоненты по динамике давления в реакторе. Склонность гексафторида урана и промежуточных фторидов к

гидролизу, а также их высокая химическая и радиационная токсичность требовали тщательной продувки реактора осушенными инертными газами (аргоном или азотом) для удаления газообразных продуктов перед взятием проб на анализ.

Дальнейшим совершенствованием статического метода явился циркуляционный принцип осуществления контакта газовой фазы с твердой за счет принудительной циркуляции газового реагента. Такой прием позволяет устранить или уменьшить внешнедиффузионные факторы, улучшить теплоотвод. В случае изучения реакций, протекающих с образованием летучих продуктов реакций, последние могут быть удалены из газовой фазы путем их вымораживания во внешнем холодильнике или поглощены твердым сорбентом, не вступающим в реакцию с исходными реагентами.

14.2.2. Проточный метод

Этот метод применяется для выполнения сравнительных определений кинетических характеристик различных образцов одного и того же вещества. Такой характеристикой может быть – химическая активность, наблюдаемая в процессах термического разложения или в процессах окисления. Для оценки этой характеристики важны знания сравнительных, а не абсолютных величин.

В конструктивном оформлении проточного метода распространены реакторы с неподвижным, подвижным и фильтруемым слоем. Применение реакторов первого типа ограничено процессами, которые протекают в условиях, когда диффузия газообразного реагента гораздо быстрее химической реакции. Это достигается применением довольно тонких слоев порошкообразного материала, когда каждое зерно образца вступает непосредственно в контакт с реагентом.

Метод отличается простотой конструктивного оформления, что очень важно при работе с агрессивными и токсичными препаратами. Процесс осуществляют по принципу интегрального реактора, и получаемые опытные данные отвечают кинетической зависимости в интегральной форме.

Основными недостатками проточного метода исследования гетерогенных реакций с неподвижным слоем реагирующего вещества, которые отрицательно сказываются на надежности получаемых результатов, являются возможные влияния возникающих градиентов скоростей потока, температур вдоль слоя и мольной доли реагента в газовой фазе. Причем градиент мольной доли реагента может иметь место как в направлении движения потока газа, когда его объемная скорость мала, так и по толщине слоя частиц исследуемого вещества, когда скорость химической реакции больше скорости диффузии газообразного реагента.

Все эти факторы нарушают режим идеального вытеснения, необходимый для получения надежных результатов и требуют особого внимания с целью их устранения, что ограничивает возможности данного метода.

Тем не менее, возможность получения больших количеств продуктов реакции, а, следовательно, и их точного анализа является большим преимуществом данного метода.

14.2.3. Безградиентный метод

Метод основан на принципе проведения процесса, когда в реакционном пространстве практически устранены перепады мольной доли реагирующего газа, температур и скоростей газового потока.

Аппаратурное оформление такого метода представлено системами проточно-циркуляционного типа, реакторами открытого типа, работающими в изотермическом режиме при стабильной величине мольной доли реагирующего газа и его постоянной подачи. Примером таких систем, могут служить термогравиметрические установки, работающие в условиях, обеспечивающих протекание реакций в чисто кинетическом режиме.

Благодаря экспериментально подобранным оптимальным значениям линейных (объемных) скоростей движения потока реакционного газа, омывающего чашечку с исследуемым веществом, удается полностью устранить градиенты величины мольной доли, вызываемые внешне-диффузионным торможением и продольной диффузией. Применение интенсивного перемешивания реакционной смеси позволяет свести к минимуму градиент температур, как в самом слое порошкообразного вещества, так и между слоем и газовым потоком. Таким образом, эти системы характеризуются практически полным отсутствием градиентов, искажающих истинные значения кинетических параметров.

15. ОБОБЩЕННАЯ ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ТВЕРДОЕ – ГАЗ

15.1. Изотермическая кинетика

Техника экспериментов при изучении кинетики реакций с использованием периодического взвешивания образца заключается в следующем. Навеску порошка (образец) насыпают тонким слоем на дно лодочки из материала, не реагирующего с газом (например, для фторирования – никель), которую в свою очередь помещают в реактор трубчатого типа, оборудованный электрическим нагревателем (рис. 26). Извлечение лодочки с навеской из реактора и ее взвешивание проводят в осушенной атмосфере, в боксе с тем чтобы исключить возможность гидролиза продуктов и полупродуктов реакции. Несмотря на простоту и кажущуюся доступность, методу периодического взвешивания присущ ряд недостатков, в частности необходимость перерывов в процессе для взвешивания образца. При изучении кинетики таких реакций, как фторирование соединений урана, плутония и нептуния, промежуточные взвешивания образцов могут привести к гидролизу образовавшихся в ходе реакций фторидов, их разложению и образованию новых соединений – оксофторидов.

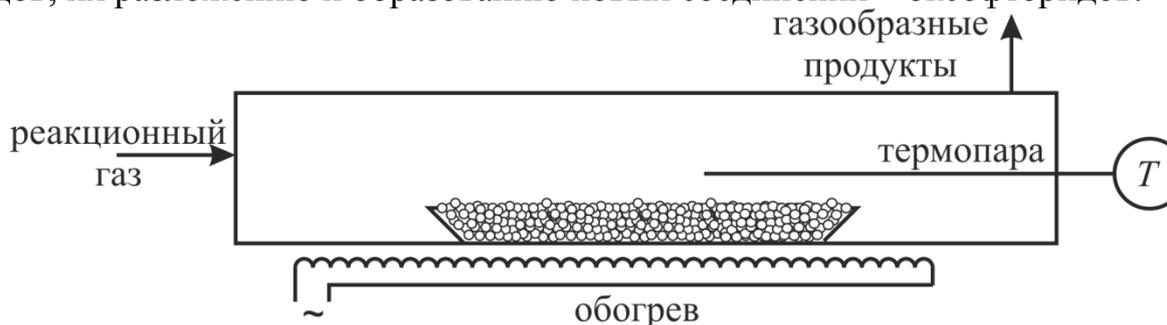


Рисунок 26. Схематичное изображение горизонтального реактора

Необходимо учитывать тот факт, что повторное нагревание образца даже в среде инертного газа вызывает частичное разложение промежуточных фторидов из-за их термического диспропорционирования, что приводит к искажению результатов.

Исказить полученные данные может не только периодичность процесса, но и градиенты концентрации и температуры. При этом градиенты могут возникать как продольные (реакционный газ имеет большую концентрацию в начале, потом частично расходуется), так и по толщине исследуемого материала (верхние слои контактируют с более концентрированным газом). Для устранения концентрационных градиентов не приемлемо простое увеличение скорости подачи газа вследствие вероятности уноса материала, либо образования температурных градиентов (характерно для экзотермических реакций).

Недостатки, присущие методу периодического взвешивания, в значительной степени устраняются при использовании термогравиметрического метода, основанного на проведении реакции с непрерывным взвешиванием образца. Лучшими термогравиметрическими установками являются установки с широкими чашечками, что позволяет разместить на них реагирующий материал достаточно тонким слоем. В то же время необходимо учитывать то, что применение чашечки с большой площадью может вызвать продольный градиент мольной доли реагирующего газа и исказить получаемые результаты.

Итак, чтобы получить полное численное кинетическое уравнение процесса необходимо определить, в исследуемом температурном диапазоне, значения констант скорости реакции и энергию активации. Для этого при различных температурах, в изотермических условиях, определяется степень реагирования вещества от времени.

Следующим шагом является получение зависимости константы скорости от температуры, график которой строится в соответствии с уравнением Аррениуса в координатах $\lg k - 1/T$. Где $\operatorname{tg} \varphi = -E/R$

15.2. Неизотермическая кинетика. Методы термического анализа

Общим для неизотермических методов исследования является изучение изменения, какого-либо свойства исследуемой системы в зависимости от температуры. Основными методами термического анализа являются:

- дифференциальный термический анализ (ДТА), регистрирующий разность между температурой образца и температурой эталона;
- динамическая термогравиметрия, в качестве температурной функции фиксирующая либо изменение веса образца (термогравиметрический анализ – ТГА), либо скорость этого изменения (дифференциальная термогравиметрия – ДТГ);
- дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), измеряющая величину теплового потока dH/dT от образца (или к образцу);
- газовольюмометрия, при которой определяемым параметром является объем газа, выделяющийся при нагревании образца.

В дополнении к этим методам применяются:

- термомеханический анализ (ТМА), регистрирующий изменение линейных размеров от температуры;

- дилатометрия (Дил), регистрирующая изменение объема;
- динамический механический анализ (ДМА), измеряется механическая жёсткость и амортизация;
- диэлектрический термический анализ (ДЭТА) – зависимость диэлектрической проницаемости и коэффициента потерь от температуры;
- анализ выделяемых газов (ГТА), регистрирует изменение механизма разложения по продуктам реакции;
- термооптический анализ(ТОА), основанный на изменении оптических свойств материалов при различных температурах;
- визуально-политермический анализ (ВПА), когда контролируют изменение формы образца;
- лазерный импульсный анализ (ЛПА), определение температурного профиля образца;
- термомагнитный анализ(ТМА), регистрирует изменение магнитных свойств от температуры.

Выбор того или иного метода зависит от характера изучаемого процесса. Если реакция идет со значительным изменением веса, то наиболее пригодны термогравиметрические методы (ТГА и ДТГ). Если при реакции выделяются значительные объемы газов, то естественен выбор газовой хроматографии. Реакции, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла, удобно исследовать при помощи методов ДТА или ДСК. Информативность методов может быть повышена, если одновременно применять несколько методов. К примеру, очень распространено применение методов ДТА, ДТГ и ТГА, когда одновременно фиксируется изменение массы образца, скорость этого изменения и температура образца в зависимости от температуры окружающей среды. Измерения подобного рода проводят с помощью различных термовесов или многофункционального прибора под названием термогравиметрический анализатор (дериватограф). На получаемых графиках, так называемых дериватограммах, одновременно фиксируется температура печи (Т – кривая), изменение веса образца (ТГ), скорость изменения веса (ДТГ) и разность температур образца и эталона (ДТА). ТГ – кривая является интегральной кинетической кривой, ДТА – и ДТГ – кривые, представляют собой дифференциальные кинетические кривые.

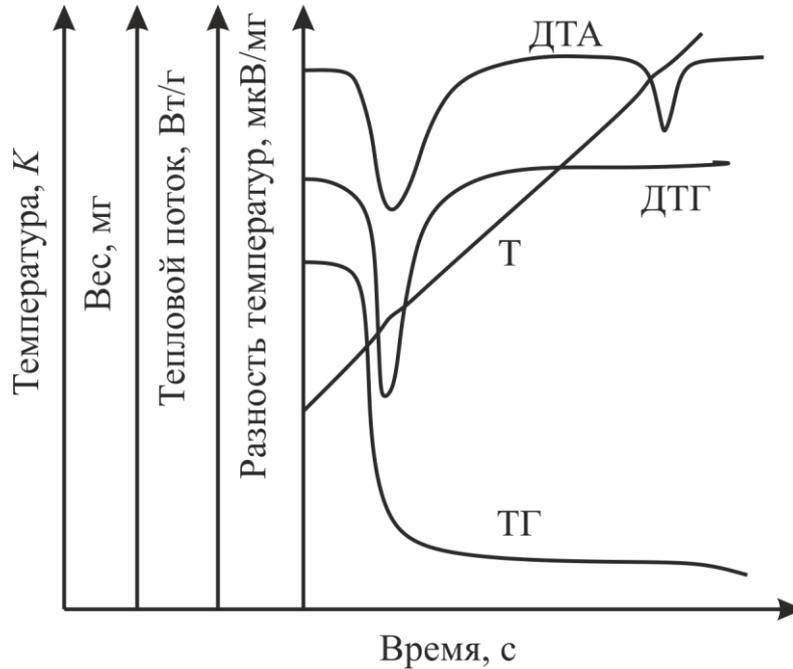


Рисунок 27. Дериватограмма разложения

Точка пика дифференциальной кривой (ДТГ) соответствует температуре, при которой скорость реакции разложения максимальна.

Для определения различных кинетических параметров наиболее часто используют методы Фримена – Кэррола; Райха – Фуосса; Вахуски – Воборила и Коутса – Редферна, которые позволяют изучать процессы по одному опыту (одна ТГ – либо ДТА – кривая).

В основе метода предполагается, что скорость реакции подчиняется уравнению (15.1), а зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением Аррениуса (3.8).

$$-\frac{dM}{d\tau} = kM^n, \quad (15.1)$$

где k – константа скорости реакции; M – масса образца; n – порядок реакции.

Наиболее часто термогравиметрические исследования проводят при линейном нагреве образца с заданной скоростью $T=f(\tau)$. Объединяя уравнения (15.1) и (3.8) получаем:

$$-\frac{dM}{dT} = A_T e^{-E/RT} M^n, \quad (15.2)$$

где $A_T = A/\beta$; β – скорость нагрева образца.

Так как аналитически невозможно проинтегрировать данное уравнение, то на практике применяют различные приближенные методы.

– Фримена и Кэррола:

$$\Delta \ln(R_T) = n\Delta \ln(M) - \frac{E}{R} \Delta \frac{1}{T}, \quad (15.3)$$

где $R_T = \frac{dM}{dT}$ – скорость потери массы образца.

– Райха и Фуосса:

$$\ln(R_T) = \ln(A_T) + \frac{E}{R} \left[\left(\frac{M_m}{R_m T_m} \right) \ln M - \frac{1}{T} \right], \quad (15.4)$$

где M_m, R_m, T_m – параметры (масса, скорость потери массы, температура) соответствующие точке перегиба на кривой ТГ. И кажущийся порядок реакции:

$$n = \frac{E}{R} \frac{M_m}{R_m T_m}, \quad (15.5)$$

– Вахуски и Воборила:

$$\frac{\left(\frac{d^2 a}{d\tau^2} \right) T^2}{\frac{da dT}{d\tau d\tau}} = \frac{E}{R} - n \frac{\frac{da}{d\tau} T^2}{(1-a) \frac{dT}{d\tau}}, \quad (15.6)$$

где a – степень превращения.

– Коутса и Редферна:

$$\ln \left[\frac{1 - (1-a)^{1-n}}{T^2 (1-n)} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{RT}, \quad (15.7)$$

или для $n = 1$:

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-a)}{T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{RT}. \quad (15.7)$$

При использовании любого из методов в результате расчета получают значения эффективных энергий активации, предэкспоненты и порядка реакции.

Метод дифференциально-термического анализа (ДТА) может быть успешно применен для количественного определения теплот (и энтропий) фазовых переходов с последующим построением диаграмм состояния. Площадь пика на дифференциальной кривой пропорциональна величине теплового эффекта:

$$S = kQ, \quad (15.8)$$

где Q – тепловой эффект, k – коэффициент пропорциональности. Для исключения k запись термограмм необходимо производить дважды: исследуемого вещества и некоторого стандартного вещества с известным тепловым эффектом при фазовом переходе. Если обе записи произведены в одинаковых условиях, то можно считать, что:

$$\frac{S_x}{S_{ст}} = \frac{Q_x}{Q_{ст}}, \quad (15.9)$$

где индексы x – неизвестное вещество, ст – стандартное вещество.

Выбор стандартного вещества определяется следующими условиями: близостью физико-химической природы исследуемого и стандартного веществ и, как следствие этого, близостью температур и энтальпий фазового перехода. Оценивать тепловые эффекты по соотношению площадей можно только при условии равенства температур фазовых переходов обоих веществ, так как площадь пика на дифференциальной кривой

определяется не только тепловым эффектом, но и условиями теплопередачи (теплопроводностью и температуропроводностью образца). На практике пользуются пересчетным коэффициентом, учитывающим влияние разности температур.

$$a = 1 + \beta \Delta T, \quad (15.10)$$

где β – константа, характеризующая условия проведения эксперимента.

Отсюда при $T_{ст} > T_x$:

$$\frac{Q_{ст}}{Q_x} = a \frac{S_{ст}}{S_x}. \quad (15.11)$$

Для стандартизации удобно производить запись обеих термограмм на одном листе. Энтальпия плавления определяется из соотношения:

$$\Delta H_{пл} = Q_{пл} \frac{M}{m} \Rightarrow \Delta H_x = \frac{\Delta H_{пл}}{a} \frac{m_{ст}}{m_x} \frac{M_x}{M_{ст}} \frac{S_x}{S_{ст}}, \quad (15.12)$$

где m – навеска вещества; M – молекулярный вес; $\Delta H_{пл}$ – энтальпия фазового перехода; $Q_{пл}$ – экспериментально определенный тепловой эффект.

Зная энтальпию и температуру фазового превращения, легко определить энтропию этого процесса по формуле:

$$\Delta S_{пл} = \Delta H_{пл} / T_{пл}. \quad (15.13)$$

При отсутствии в системе фазового перехода, сопровождающегося тепловым эффектом, кривая T нагрева идет монотонно. При наличии фазового перехода в результате выделения или поглощения тепла изменяется угол наклона или регистрируется горизонтальная площадка. Если тепловой эффект невелик, то вследствие низкой чувствительности прибора такая запись может его не зарегистрировать. Для увеличения чувствительности метода одновременно осуществляют так называемую дифференциальную запись. С помощью дифференциальной термопары.

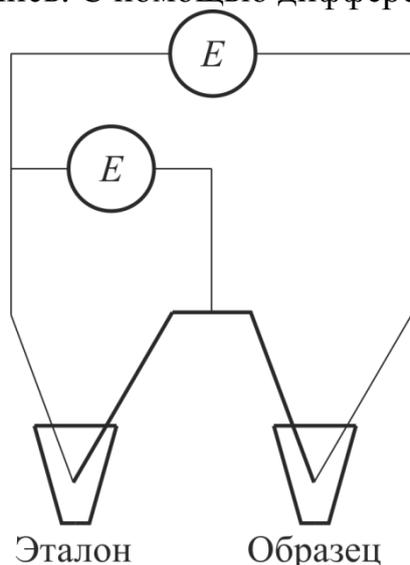


Рисунок 28. Принципиальная схема дифференциальной термопары

Дифференциальная термопара представляет собой две включенные навстречу термопары, одинаковые по характеристикам. Одна термопара измеряет температуру исследуемого образца, другая – эталона, в качестве которого выбирается вещество, не претерпевающее фазовых превращений в изучаемом интервале температур. Нагрев образца и эталона ведется в одинаковых условиях.

Для регистрации фазовых превращений используют как кривые нагревания, так и кривые охлаждения. Использование кривых охлаждения, как правило, предпочтительнее, так как при этом система находится в состоянии, близком к равновесному (расплав легко гомогенизируется). Использование кривых нагревания всегда связано с возможностью регистрации неравновесных процессов. Однако многие системы склонны к переохлаждению, иногда значительному (до 80 – 100 °С), что затрудняет использование кривых охлаждения.

16. ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ «ГАЗ – ЖИДКОСТЬ» (ГАЗОЖИДКОСТНЫЕ РЕАКЦИИ)

Газожидкостные реакции – это гетерогенные процессы, включающие химическое взаимодействие между реагентами, один из которых находится в газовой фазе, а другой в жидкой. Жидкость может представлять собой раствор вещества, химически взаимодействующего с газообразным реагентом или газообразный реагент, взаимодействующий с самим растворителем.

Примеры газожидкостных реакций из технологии: гидролиз гексафторида урана, восстановление растворов урана водородом, абсорбция отходящих газов, окислительные процессы при барботаже и т.д.

Газожидкостные реакции принято рассматривать как процессы абсорбции, сопровождающиеся химическим взаимодействием. К этим химическим процессам применяются закономерности массопередачи.

16.1. Описание массопередачи между газом и жидкостью

Растворимость газа в жидкости подчиняется закону Генри, если концентрация растворенного газа не велика, а температура и давление далеки от критических. Согласно закону Генри равновесное парциальное давление растворенного газа P_A над раствором прямо пропорционально его концентрации в жидкой фазе C_A :

$$P_A = H_A C_A, \quad (16.1)$$

где H_A – коэффициент пропорциональности, называемый константой Генри или константой фазового равновесия.

Скорость массоотдачи от газа к жидкости пропорциональна движущей силе разности парциальных давлений компонента А в ядре газового потока P_A и на границе раздела фаз P_{Ap} :

$$\omega = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{d\tau} = \beta_G (P_A - P_{Ap}), \quad (16.2)$$

где β_G – коэффициент массоотдачи со стороны газовой фазы.

Скорость массоотдачи от жидкости к газу:

$$\omega = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{d\tau} = \beta_J (C_{Ap} - C_A), \quad (16.3)$$

где β_J – коэффициент массоотдачи со стороны жидкой фазы; C_{Ap} – концентрация растворенного реагента А на границе раздела фаз; C_A – концентрация растворенного компонента А в основной массе жидкой фазы.

Обычно при расчете процессов массопередачи принимают, что на границе раздела фаз достигается равновесие. Однако это справедливо, если сопротивлением переносу через границу можно пренебречь. При равновесии в соответствии с законом Генри:

$$C_A = \frac{1}{H_A} P_{Ap}. \quad (16.4)$$

Для вывода уравнения скорости массопередачи, учитывающего сопротивление и со стороны жидкой, и со стороны газовой фазы, запишем уравнения (16.2) и (16.3) в следующем виде:

$$\frac{\omega_A}{\beta_\Gamma} = P_A - P_{Ar}, \quad (16.5)$$

$$\frac{\omega_A}{\beta_{ж}/H_A} = P_{Ar} - H_A C_A, \quad (16.6)$$

В уравнении (16.6) концентрация растворенного компонента на границе раздела фаз C_{Ar} выражена через парциальное давление этого вещества на границе раздела фаз в соответствии с уравнением (16.3).

В условиях равновесия скорости массоотдачи от газовой фазы к жидкой или от жидкой фазы к газовой равны между собой.

Почленно складывая уравнения (169) и (170), получим уравнение, не содержащее неизвестной величины парциального давления P_{Ar} на границе раздела фаз:

$$\omega_A \left(\frac{1}{\beta_\Gamma} + \frac{H_A}{\beta_{ж}} \right) = P_A - H_A C_A \Rightarrow \omega_A = \frac{1}{\frac{1}{\beta_\Gamma} + \frac{H_A}{\beta_{ж}}} (P_A - H_A C_A). \quad (16.7)$$

Уравнение (16.7) для расчета скорости массопередачи содержит лишь экспериментально определяемые величины P_A (парциальное давление растворимого компонента в газовой фазе) и C_A (концентрация этого компонента в основной массе жидкости), а также коэффициент массопередачи:

$$K_M = \frac{1}{\frac{1}{\beta_\Gamma} + \frac{H_A}{\beta_{ж}}}. \quad (16.8)$$

Для определения коэффициента массопередачи K_M входят коэффициенты массоотдачи β_Γ и $\beta_{ж}$, которые, как правило, могут быть определены экспериментально в виде объемных коэффициентов массопередачи $\beta_\Gamma S$ и $\beta_{ж} S$, где S – удельная поверхность контакта фаз, $\text{м}^2/\text{м}^3$. Константа фазового равновесия определяется по равновесным данным о растворимости газов.

При протекании процессов массопередачи сопротивление может быть равномерно распределено в жидкой или газовой фазе; возможны также случаи, когда преобладает сопротивление в жидкой фазе или, наоборот, в газовой.

Например, когда сопротивление сосредоточено в газовой фазе, т.е. $1/\beta_\Gamma \gg H_A/\beta_{ж}$ уравнение (16.7) примет более простой вид:

$$\omega_A = \beta_\Gamma (P_A - H_A C_A). \quad (16.9)$$

Если же вещество A , растворившись, вступает в быструю химическую реакцию с компонентами, находящимися в жидкой фазе, то его концентрация в основной массе жидкости будет бесконечно мала и тогда:

$$\omega_A = \beta_\Gamma P_A. \quad (16.10)$$

Наличие или отсутствие лимитирования процесса массотдачей в одной из фаз в сильной степени зависит от числового значения коэффициента распределения H_A . При малых значениях H_A , что отвечает высокой растворимости газа в жидкости:

$$K_M \approx \beta_G, \quad (16.11)$$

т.е. процесс абсорбции лимитируется массотдачей в газовой фазе. При больших значениях H_A

$$K_M = \frac{\beta_{Ж}}{H_A}, \quad (16.12)$$

т.е. сопротивление массопередаче сосредоточено в жидкой фазе.

16.2. Кинетические модели газожидкостных реакций

В промышленных условиях взаимодействие газообразных и жидких реагентов происходит в реакторах, где на процесс абсорбции значительное влияние оказывает интенсивность перемешивания. Перемешивание газожидкостной системы ведет к увеличению и обновлению поверхности контакта фаз и тем самым способствует росту производительности реактора.

Перемешивание может осуществляться разными методами. Одним из вариантов перемешивания является применение барботажа газа через жидкость, когда пузырьки служат перемешивающими агентами. Перемешиванию жидкости способствует турбулентный характер движения потока при ее стекании по вертикальной или наклонной поверхности. Возможно, также распределение жидкости в виде капель или струи в газовом потоке.

Во всех этих случаях для полного описания процесса абсорбции необходимо совместно решить уравнения диффузионного и конвективного переноса, химической кинетики и т.д. Однако часто затруднительно не только решить, но и правильно составить такую систему уравнений. Поэтому на практике используют упрощенные модели, которые хорошо подтверждаются экспериментальными данными. Наиболее распространены пленочная модель и модели обновления поверхности.

16.2.1. Пленочная модель

Пленочная модель основывается на предположении о том, что у поверхности жидкости, граничащей с газом, имеется неподвижная пленка (диффузионный слой) толщиной δ . В пределах этой пленки перенос газообразного реагента осуществляется исключительно за счет молекулярной диффузии при полном отсутствии конвективного переноса. Принимается, что состав основной массы жидкости за пределами пленки однороден за счет перемешивания, а изменение концентрации растворимого реагента от величины C_{Ap} (концентрация на границе фаз) до

C_A (концентрация в основной массе жидкости) происходит внутри пленки.

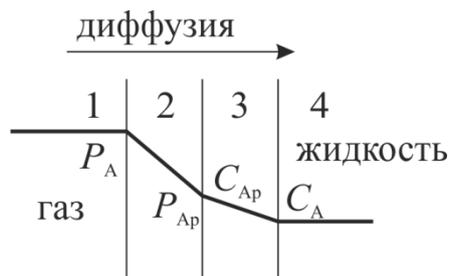


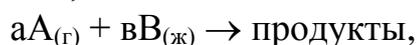
Рисунок 29. Схематическое изображение пленочной модели

При отсутствии химической реакции между растворяемым компонентом А и растворителем профиль концентрации компонента А будет линейным. Массоотдача от газа к жидкости через пограничную пленку описывается законом Фика для молекулярной диффузии. В стационарном режиме поток через поверхность будет постоянным, следовательно, при постоянстве коэффициента молекулярной диффузии:

$$\omega_A = \frac{D}{\delta} (C_{Ap} - C_A) = \beta_{ж} (C_{Ap} - C_A), \quad (16.13)$$

где D – коэффициент молекулярной диффузии; $\beta_{ж}$ – коэффициент массоотдачи в диффузионной пленке.

При химической реакции между растворяемым реагентом А и веществом В, находящимся в жидкой фазе:



уменьшение концентрации реагента А в пограничной пленке происходит не только вследствие диффузионных процессов, но и в связи с расходом его на реакцию. Профиль концентрации в пограничном слое вследствие этого искривляется. Это приводит к увеличению градиента концентрации у границы раздела фаз. В результате произойдет увеличение скорости переноса вещества из газовой фазы в жидкую, что является характерной чертой газожидкостных реакций.

Формально, в рамках пленочной модели вводят коэффициент ускорения абсорбции под влиянием химической реакции. Криволинейный профиль концентрации реагента А внутри пограничной пленки при наличии реакции условно изображают ломаной линией и толщина пленки уменьшается до значения δ' . Уменьшение толщины пленки приведет к росту коэффициента массоотдачи.

$$\beta_{ж}' = \varepsilon \frac{D}{\delta} = \varepsilon \beta_{ж}, \quad (16.14)$$

где $\beta_{ж}'$ – коэффициент массоотдачи при наличии химической реакции; ε – коэффициент ускорения абсорбции при наличии химической реакции, показывающий, во сколько раз увеличивается скорость абсорбции при

наличие химической реакции в жидкой фазе. Следовательно, уравнение (16.8) преобразуется:

$$K_M = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{\Gamma}} + \frac{H_A}{\varepsilon\beta_{\text{Ж}}}}. \quad (16.15)$$

В рамках двухпленочной модели считают, что пограничный диффузионный слой, примыкающий к границе раздела фаз, имеется не только со стороны жидкой фазы, но и со стороны газовой фазы.

Пленочные модели газожидкостных реакций лишь приближенно описывают гетерогенный процесс Г – Ж. В действительности, изменение концентрации растворяемого реагента происходит не только внутри очень тонкой пленки одинаковой толщины, но и в основной массе потока. Однако, как показала практика, количественные результаты на основе пленочной модели, как правило, мало отличаются от результатов, полученных с использованием более сложных моделей.

16.2.2. Модели обновления поверхности (модели проницаемости)

Основываются на предположении о том, что через некоторые промежутки времени происходит замещение элементов жидкости у поверхности раздела фаз жидкостью из глубинных слоев, состав которой такой же, как и средний состав основной массы. Пока элемент жидкости находится у поверхности и соприкасается с газом, абсорбция газа жидкостью происходит при таких условиях, как если бы этот элемент был неподвижен и имел бесконечную глубину. Скорость абсорбции является функцией предполагаемого времени пребывания элемента жидкости у поверхности раздела фаз.

Таким образом, абсорбцию газа жидкостью в соответствии с моделями обновления поверхности рассматривают как нестационарный процесс, когда условия абсорбции непостоянны во времени.

Модели обновления поверхности для случая абсорбции газов перемешивающимися жидкостями представляются более реалистичными. Однако математический аппарат, используемый в них, существенно сложнее, чем у пленочной модели. В то же время количественные расчеты сделанные на основе пленочной модели, как правило, мало отличаются от расчетов, выполненных на основе моделей обновления поверхности.

16.3. Влияние температуры на массоперенос

Объем газа, приведенного к 0 °С и давлению в 1 атм, растворенного в единице объема растворителя при температуре эксперимента и парциальном давлении газа 1 атм, называют коэффициентом абсорбции k_A . Поскольку 1 моль любого газ при этих условиях занимает объем 22,4

л, то растворимость газа, выраженная в моль/л, при условиях эксперимента и давлении 1 атм определяется выражением:

$$\text{Растворимость} = k_A/22,4. \quad (16.16)$$

Количественно соотношение, описывающее влияние температуры на растворимость газа, дается уравнением Вант-Гоффа:

$$\ln \frac{k_{A2}}{k_{A1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right), \quad (16.17)$$

где ΔH – изменение энтальпии, сопровождающее растворение 1 моля газа.

Обычно при растворении газа в воде происходит выделение тепла. В соответствии с принципом Ле-Шателье это должно приводить к уменьшению растворимости. По этой причине газы могут быть легко удалены при кипячении раствора.

16.4. Растворимость газов в расплавленных металлах.

Газы растворяются в расплавленных металлах по механизму, существенно отличающемуся от механизма растворения в воде. В воде газы растворяются в молекулярном состоянии, а в расплавленных металлах они растворяются в атомном состоянии.

В случае растворения газа в расплавленном металле закон Генри не применим. Сивертс (1911 г.) провел обширные исследования по изучению влияния давления на растворимость и нашел, что для двухатомных газов растворимость пропорциональна корню квадратному из давления газа. Эта зависимость стала известна как закон Сивертса. Он объяснил это явление, допустив, что газ диссоциирует перед абсорбцией. Например, растворимость азота в металлах может быть выражена следующими уравнениями:



$$K = \frac{N^2}{P_{N_2}}. \quad (16.18)$$

Следовательно, $N = P_{N_2}^{1/2} K$, т.е. концентрация азота в жидком металле при равновесии пропорциональна корню квадратному от давления азота.

Растворенные газы сильно влияют на свойства металлов при их плавлении и литье. Выделение растворенных газов во время затвердевания приводит к образованию пустот и трещин в литом металле. Затвердевший металл еще сохраняет следы газа, которые влияют на свойства металла. Для удаления газов из металлов применяют вакуумную плавку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. М.: “Химия”, 1985. 592 с.
2. Барре Л. Кинетика гетерогенных процессов. – М.: Мир, 1976. – 520 с.
3. Франк–Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 490 с.
4. Практикум по физической химии./ Каретников Г.С., Козырева Н.А., Кудряшов И.В. и др.; Под ред. И.В. Кудряшова. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1986. – С. 495.
5. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа /учебник для вузов/ под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 2001.- 496 с.
6. Физическая химия; Теоретическое и практическое руководство : учебное пособие для вузов / Под ред. Б. П. Никольского. — 2-е изд., перераб. и доп. — Л. : Химия, 1987. — 879 с.
7. Свиридова Т.В. Химия твердого тела: топохимическая кинетика. Электронное учебно-методич. пособие. – Режим доступа: <https://www.bsu.by/%2FCache%2Fpdf%2F349453.pdf>.
8. Кутепов А. М., Бондарева Т. И., Беренгартен М. Г. Общая химическая технология. М. : ИКЦ “Академкнига”, 2005. 528 с.
9. Петьков В.И., Корытцева А.К. Гетерогенные химико-технологические некаталитические процессы в системах газ (жидкость) – твердое тело. Электронное учебно-методич. пособие. – Режим доступа: http://window.edu.ru/resource/871/79871/files/Petkov_koritceva.pdf.
10. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. М. : Химия, 1969. 624 с.
11. Реакции в смесях твердых веществ. Будников П.П., Гинстлинг А.М. – М.: Издательство литературы по строительству, 1971.
12. Павлюченко М. М. Гетерогенные химические реакции.– Минск, 1961.– 261 с.
13. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия, 1976. – 219 с.

14. Ландау Л.Д., Китайгородский А.И. Физика для всех. Молекулы. Книга 2. – 4-е изд., испр. и доп.– М.:Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1978. - 208 с.
15. Перельман Я.И. Занимательная физика. В двух книгах. Книга 1. – 21-е изд., испр. и доп.– М.:Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982. - 224 с.
16. Основы радиохимии, методы выделения и разделения радиоактивных элементов: учебное пособие / И.И. Жерин, Г.Н., Амелина; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 196 с.
17. Сборник задач по химической кинетике/ Н.А. Колпакова, С.В. Романенко, В.А. Колпаков. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 280 с.
18. Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. – Л.: Изд-во "Химия", 1970. – 192 с.
19. Щербаков В.И., Зуев В.А., Парфенов А.В. Кинетика и механизм фторирования соединений урана, плутония и нептуния фтором и галогенфторидами. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 126 с.
20. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. Кн. 1, 2. / Под ред. Я.И. Герасимова – М.: ИЛ, 1962. – 1148 с.
21. Физические величины: Справочник. / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мелихова. – М.: Энергоиздат, 1991. – 1232 с.
22. Филиппов Л.П. Прогнозирование теплофизических свойств жидкостей и газов. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 168 с.
23. Физическая химия вяжущих материалов : учебник / Т. В. Кузнецова, И. В. Кудряшов, В. В. Тимашев. — М. : Высшая школа, 1989. — 384 с.
24. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. Изд. 2-е. Учеб. пособие для хим.-технологич. вузов. – М.: «Высш.школа», 1969. 432 с.
25. Гусева А.Ф., Нейман А.Я., Анимица И.Е. Твердофазные реакции при получении и эксплуатации неорганических материалов.// Уч. пособие. Уральский государственный университет. Екатеринбург. 2005. С. 42.

26. Замираев К.И. Курс химической кинетики 2004 год, 311 стр. – Режим доступа: <http://www.ph4s.ru/books/kinetika/Zamaraev.rar>
27. Определение кинетических параметров термодеструкции полимерных материалов по данным динамической термогравиметрии/ методические указания под ред. А.В. Навроцкийого. – Волгоград: ВолгГТУ, 2010. – 12 с.
28. <http://wikipedia.org/>

Учебное издание

ДЬЯЧЕНКО Александр Николаевич
ШАГАЛОВ Владимир Владимирович

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ ПО ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Учебное пособие

Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru