

# **Основы кинетики гетерогенных процессов**

# Основы кинетики гетерогенных процессов

В гетерогенных реакциях химическое взаимодействие развивается на границах раздела фаз и суммарный процесс состоит не только из химических превращении, но еще из стадий переноса вещества - диффузии; поступления реагентов к этой границе и отвод от нее продуктов реакции.

# Основы кинетики гетерогенных процессов

**В гетерогенных реакциях** взаимодействия развиваются на границе раздела фаз и включают следующие стадии:

1. *Внешняя диффузия* - поступление реагентов (в данном случае кислорода) к этой поверхности (в данном случае наружной поверхности углерода).
2. *Внутренняя диффузия* – проникновение реагента по порам и трещинам твердой фазы.
3. *Адсорбция* молекул реагентов (в данном случае кислорода) на поверхности. Адсорбция включает физическую адсорбцию, вызванную Вандер-Ваальсовыми силами (слабая связь). Физическая адсорбция переходит в химическую (связь на порядок сильнее).
4. *Кристаллохимическое превращение* - химическое взаимодействие и перестройка структуры.
5. *Десорбция* продуктов реакции.
6. *Удаление продуктов реакции* (в данном случае моно- и диоксида углерода) в объем газовой фазы.

# Закономерности диффузии

Скорость диффузии вещества в какой-то момент времени (диффузионный поток)  $v_d$  равен количеству вещества, которое переносится в единицу времени через единицу площади сечения диффузионного потока:

$$v_d = \frac{dM}{F \cdot dt}$$

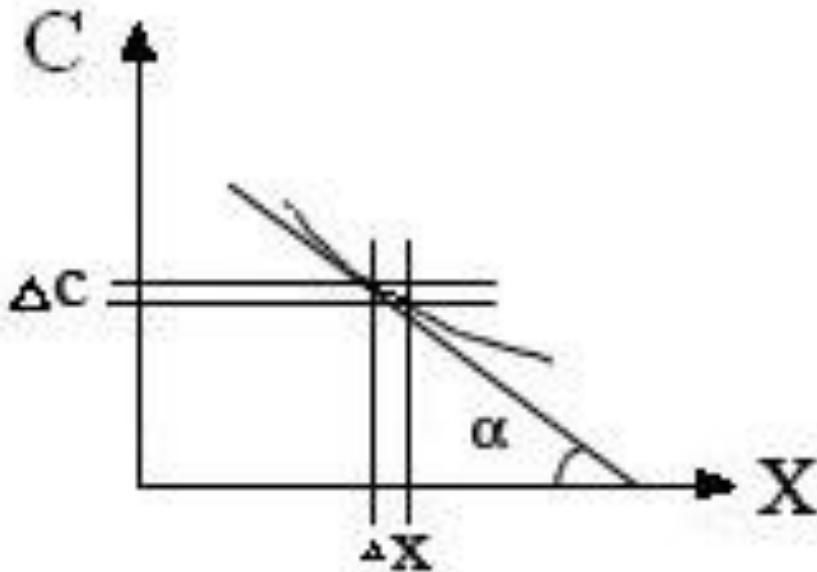
где  $dM$  – масса диффундирующего вещества, кг;

$F$  – сечение (или поверхность), через которую осуществляется диффузия, м<sup>2</sup>;

$t$  – время, с.

В общем случае диффузия вещества (газов) обусловлена различной его концентрацией в различных частях системы, и вещество переносится в направлении от большей концентрации к меньшей.

$$\lim_{\substack{\Delta C \rightarrow 0 \\ \Delta x \rightarrow 0}} \left\| \frac{\Delta C}{\Delta x} \right\| = \frac{\partial C}{\partial x}$$



- Рассмотрим одномерную диффузию, когда концентрация  $C$  убывает и соответственно вещество переносится в одном направлении, по координате  $X$  (рис.).
- Производная
 
$$\frac{\partial C}{\partial x} = \operatorname{tg} \alpha$$
- (скалярная величина, измеряемая тангенсом угла наклона касательной к соответствующей кривой), называется градиентом концентрации диффундирующего вещества,  $\text{кг} \cdot \text{м}^{-4}$ .

- Эмпирические исследования диффузии привели к открытию соотношения между скоростью диффузии и концентрацией диффундирующего вещества, который называется первым законом Фика и описывает стационарную диффузию.
- Первый закон Фика описывает стационарный процесс диффузии, т.е. отношения между переменными при стационарных (установившихся) условиях, постоянном во времени градиенте концентраций.
- Согласно **1-му закону Фика** количество вещества, проходящее через воображаемое сечение, перпендикулярное направлению диффузии, пропорционально величине градиента концентрации в этом сечении, площади сечения и времени диффузии.
- Дифференциальное уравнение диффузии (1-й закон Фика) обычно записывается в виде:

$$\frac{\partial C}{\partial x} \quad \frac{dG}{dt} = -D \cdot S \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$$

- где  $\frac{\partial C}{\partial x}$  градиент концентрации - уменьшение концентрации на единицу длины
- Знак минус указывает на то, что поток вещества направлен в сторону уменьшения концентрации.

По первому закону Фика, скорость диффузии (внешней, внутренней) пропорциональна градиенту концентрации

$$v_D = \frac{dG}{S \cdot dt} = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

где  $dG$  – масса диффундирующего вещества, кг;

$D$  – коэффициент диффузии, зависящий от природы переносимого вещества, состояния и свойств диффузионной среды,  $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

# Законы Фика

- Первый закон диффузии описывает отношения между переменными неизменными во времени, второй закон диффузии - отношения между переменными, меняющимися во времени.



# Второй закон Фика

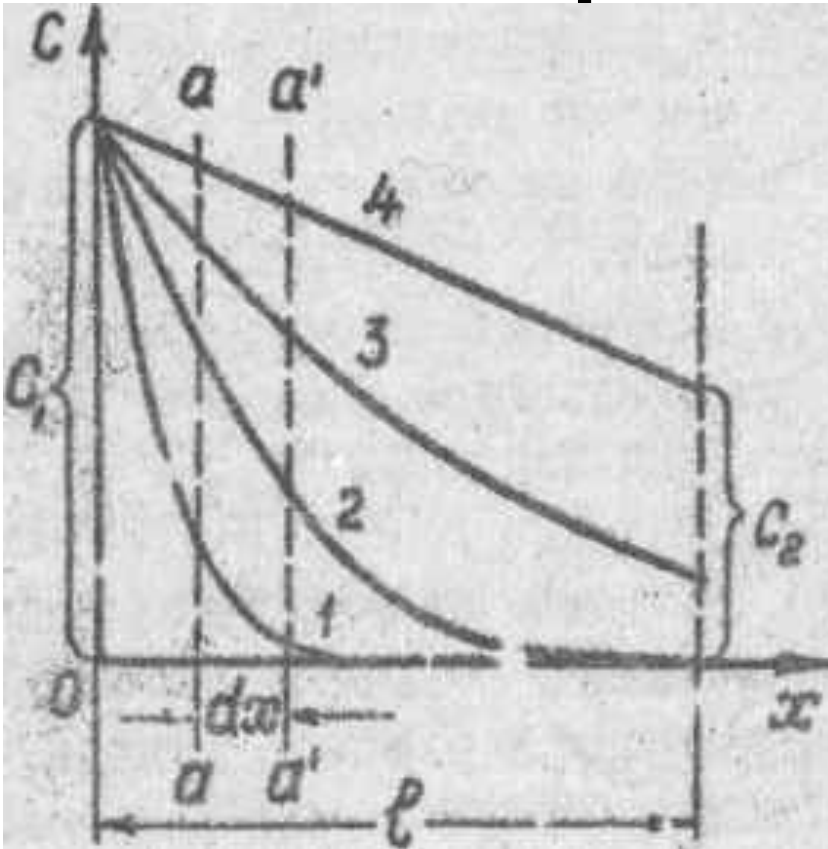


Рис. Распределение концентраций ( $C$ ) диффундирующего вещества по координате  $X$ : 1;2;3 - в различные моменты времени неустановившегося режима; 4 - при установившемся режиме и отсутствии химического взаимодействия

- Допустим в начале пути диффузии (при  $x = 0$ ) концентрация диффундирующего вещества  $C_1$  постоянна (рис.).
- В разные моменты времени  $t_1 < t_2 < t_3$  концентрация распределяется по координате  $x$  по-разному, т.е. в каждом элементарном объеме концентрация меняется во времени. Тогда уже по второму закону Фика скорость изменения концентрации в сечении диффузионного потока  $a$ - $a$

$$\left( \frac{\partial C}{\partial \tau} \right)_a = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_a$$

# Установившийся (стационарный) и неустановившийся (нестационарный) режим

Если частная производная  $\frac{\partial C}{\partial \tau} \neq 0$ , процесс называется неустановившимся и имеет место криволинейное распределение концентрации по оси  $x$ . Ее градиент и соответственно скорость диффузии являются функциями координаты и времени (угол наклона касательных к кривым на рис.2 изменяется и во времени и по координате)

Если же в каждом элементарном объеме концентрация во времени не меняется  $\frac{\partial C}{\partial \tau} = 0$ , то режим процесса называется установившимся или стационарным. Такой режим возможен тогда, когда концентрации на границах диффузионного потока  $C_1$  и  $C_2$  (см. рис.2) поддерживаются постоянными, причем концентрация распределяется по координате  $x$  по определенной кривой, положение которой не изменяется во времени.

Если первый закон Фика описывает стационарный процесс диффузии, то есть отношения между переменными при стационарных условиях, постоянном во времени градиенте концентраций, то второй закон Фика описывает нестационарный процесс диффузии, отношения между переменными при изменяющемся во времени градиенте концентраций.

# Виды диффузии

По характеру переноса вещества различают два вида диффузии - молекулярную (микродиффузию) и конвективную (макродиффузию).

**Молекулярная диффузия** вызывается разностью концентраций какого-либо вещества в различных частях системы и его перенос обусловлен тепловым движением молекул.

Несравненно более быстрая **конвективная диффузия** (макродиффузия) вызывается разной плотностью в отдельных участках системы и наблюдается только в подвижной среде, в газах и жидкостях.

# Ламинарный и турбулентный режим

- Скорость диффузии существенно зависит от характера движения жидкостей (газов), которое может быть ламинарным и турбулентным.
- При **ламинарном режиме** отдельные струи газа (жидкости) перемещаются параллельно твердой поверхности, и перенос диффундирующего вещества из среды к поверхности и обратно (перпендикулярно потоку газа или жидкости) осуществляется молекулярной диффузией.
- **Турбулентный режим** характеризуется беспорядочным движением макрообъектов газа (жидкости), скорость которых непрерывно изменяется по величине и направлению.

- Концентрация вещества в объеме вследствие перемешивания сравнительно быстро выравнивается, но у твердой поверхности всегда имеется малоподвижный тонкий слой газа, где сохраняется ламинарный режим и градиент концентрации. Этот так называемый диффузионный слой (пленка) создает наибольшее сопротивление переносу вещества, так как в нем протекает медленная молекулярная диффузия. Перенос, следовательно, определяется переходом через эту пленку, а наблюдаемая скорость диффузии определяется уравнением

$$v_d = k_d (C_{\text{объем}} - C_{\text{пов.}})$$

- В данном случае  $C_1$  и  $C_2$  означают концентрации диффундирующего вещества в объеме газа (жидкости)  $C_{\text{об}}$  и на поверхности твердого тела  $C_{\text{пов.}}$ , а путь диффузии, где существует градиент концентраций, равен толщине пленки  $l(\delta)$  (рис.2).
- $k_d$  – константа скорости диффузии (коэффициент массопереноса).
- При наличии в системе смеси газов необходимо также учитывать взаимную диффузию одного газа в другой.

- Твердые тела обычно пористые. Их взаимодействие с газом развивается не только на внешней поверхности, но и внутри кусков, на поверхности пор. Величина внутренней поверхности, как правило, гораздо больше внешней и степень ее участия в реакции, а, следовательно, и скорость процесса существенно зависит от скорости внутренней диффузии (диффузии в порах). Последняя также подчиняется законам Фика, причем на коэффициент диффузии ( $D$ ) существенно влияет радиус пор. В этом случае коэффициент диффузии так же, как и при внешней диффузии, относится к единице площади сечения диффузионного потока.

# Скорость химической реакции

В соответствии с законом действующих масс химическая реакция протекает со скоростью

---

$$v_k = k_k C^n$$

---

где  $k_k$  – константа скорости химической реакции;  
 $n$  – порядок реакции.

Константа скорости химической реакции возрастает с температурой по экспоненциальной зависимости:

$$k_K = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

# Наблюдаемая скорость реакции

- Любая реальная система, (живая, природная, технологическая) имеет тенденцию к самоорганизации. При этом достигаются наиболее оптимальные соотношения параметров системы.
- Наблюдаемая на практике константа скорости ( $k_H$ ) гетерогенного процесса зависит от значения констант скорости химических и диффузионных звеньев.
- **1. При неустановившемся режиме если скоростные характеристики последовательных стадий не соизмеримы по величине, то стадия с меньшим значением константы называется лимитирующей.**



# Наблюдаемая скорость реакции

2. При установившемся режиме скорости последовательных звеньев и наблюдаемая скорость суммарного превращения одинаковы:

$$v_H = v_D = v_K$$

Если упустить ряд математических преобразований, то в этом случае:

$$\frac{1}{k_H} = \frac{1}{k_D} + \frac{1}{k_K}$$

Это уравнение показывает, что обратная величина наблюдаемой константы скорости превращения равна сумме обратных значений констант скоростей последовательных звеньев процесса. Такой вывод, полученный для реакций, состоящей из двух стадий, применим в простейшем случае (если все звенья имеют первый порядок) к системам с любым числом последовательных стадий.