

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ**

Л.В.Камкіна, С.М.Масленко, І.С.Щеглова, Г.І.Шевченко

ХІМІЧНА КІНЕТИКА

**Затверджено на засіданні Вченої ради академії
як конспект лекцій**

Дніпропетровськ НМетАУ 2006

УДК 541.1:536(07)

Камкіна Л.В., Масленко С.М., Щеглова І.С., Шевченко Г.І. Хімічна кінетика:
Конспект лекцій. - Дніпропетровськ: НМетАУ, 2006.- 42 с.

Викладені основні поняття та закони хімічної кінетики, чинники, що впливають на швидкість реакції та дозволяють інтенсифікувати металургійні процеси, наведена кінетична класифікація хімічних реакцій та розглянутий механізм основних типів складних реакцій, що мають практичне значення для металургійних технологій.

Призначений для студентів напряму 0905 – металургія.
Іл. 16. Бібліогр.: 5 найм.

Відповідальна за випуск Л.В. Камкіна, д-р техн. наук, проф.

Рецензенти: В.Д. Мешко, канд. хім. наук, доц. (НГУ)
Н.П. Руденко, канд. техн. наук, доц. (НМСтАУ)

© Національна металургійна
академія України, 2006

ПЕРЕДМОВА

Хімічна кінетика є одним з основних розділів фізичної хімії, значення якого для сучасних технологій дуже велике. Закономірності хімічної кінетики використовують в усіх галузях промисловості, де в технологічних процесах закладені різноманітні хімічні реакції. Одна з головних задач хімічної кінетики полягає у визначенні оптимальних умов ведення процесу, що дозволяють отримати максимальну кількість продуктів за мінімальний час.

Усі хімічні процеси, що спостерігаються у природі та здійснюються людиною в її практичній діяльності, протікають у часі з відповідною швидкістю. Реакційна здатність хімічної системи за даних умов характеризується швидкістю і можливою глибиною перебігу реакції. Напрямок та глибина протікання хімічної реакції визначаються законами термодинаміки, а швидкість реакції – законами хімічної кінетики. Щоб управляти процесом, вести його в потрібному напрямку і з потрібною швидкістю, необхідно розглядати його з термодинамічної та кінетичної точок зору. Використовуючи другий закон термодинаміки, по зміні термодинамічних потенціалів можна визначити принципову можливість здійснення будь-якої хімічної реакції. Але між величиною зміни вільної енергії і швидкістю реакції немає прямого зв'язку. Термодинамічно можлива реакція може протікати з дуже малою швидкістю. Потреби ж практики полягають у тому, щоб реакція протікала з достатньою швидкістю.

Хімічна кінетика є теоретичною базою металургійної промисловості. Металургійні процеси відбуваються у складних гетерогенних системах. Для них характерні різноманітні міжфазні взаємодії, перетворення в окремих фазах, виникнення нових і зникнення вихідних фаз. Знання закономірностей хімічної кінетики потрібні для визначення оптимальних умов управління технологічним процесом, розробки методів його інтенсифікації, шляхів автоматизації, розрахунків апаратури, що використовується в металургійній та інших галузях промисловості. Від стану та досягнень науки в області кінетики в значній мірі залежить технічний рівень виробництва.

Конспект лекцій призначений для студентів напрямку 0905 - металургія.

Задача запропонованого авторами конспекту лекцій з хімічної кінетики полягає в тому, щоб допомогти студентам – металургам краще оволодіти цим розділом фізичної хімії. В ньому викладені основні поняття та кількісні закономірності хімічної кінетики. Наведена класифікація хімічних реакцій, їх кінетичні рівняння та особливості механізму і перебігу складних реакцій, що використовуються в металургійному виробництві. Матеріал лекцій викладений у доступній формі у повній відповідності з програмою по фізичній хімії для студентів - металургів.

1. Формальна кінетика

Формальна кінетика вивчає залежність швидкості реакції від різних чинників, а також здійснює класифікацію хімічних реакцій. Формальна кінетика не пояснює характер залежностей, що спостерігаються, та детальний механізм процесів, що протікають. Процеси вивчаються та класифікуються на основі декількох принципів, що приймаються за аксіоми.

1.1. Швидкість хімічної реакції

Швидкість хімічної реакції – це одна з основних характеристик будь-яких хімічних процесів, з якою пов'язані уявлення про перетворення речовин та економічну ефективність їх отримання в промисловості. Вона визначає реальну можливість перебігу реакції, що дозволена хімічною термодинамікою.

У ході хімічних реакцій змінюється концентрація вихідних та кінцевих речовин. В загальному випадку концентрація вихідних речовин зменшується, а концентрація продуктів з часом зростає (рис. 1.1).

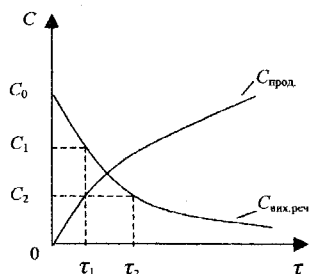


Рис.1.1. Зміна концентрації вихідних речовин і продуктів реакції з часом

Швидкістю гомогенної хімічної реакції називається зміна концентрації будь-якого з реагентів за одиницю часу.

У випадку гетерогенних реакцій з участю твердих речовин швидкість реакції зручно розраховувати по зміні маси твердих речовин за одиницю часу за умови сталого об'єму системи.

Розрізняють середню та дійсну (істинну) швидкість реакції. Для реакції $A = B$ при зміні часу від τ_1 до τ_2 концентрація вихідної речовини змінюється від C_1 до C_2 . При цьому $\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$, а $\Delta C = C_2 - C_1$. Відношення зміни концентрації речовини (ΔC) до зміни часу ($\Delta \tau$) визначає середню швидкість реакції (\bar{V}).

$$\bar{V} = \pm \frac{1}{n} \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{1}{n} \frac{\Delta C}{\Delta \tau}, \quad (1.1)$$

де C_1 і C_2 відповідно концентрація вихідної речовини у моменти часу τ_1 і τ_2 ; n - стехіометричний коефіцієнт в рівнянні реакції перед речовиною, по якій визначається швидкість реакції.

Швидкість реакції завжди позитивна. Відношення $(C_2 - C_1)$ до $(\tau_2 - \tau_1)$ може бути як позитивним, так і негативним. Якщо швидкість хімічної реакції розраховується через зміну концентрації вихідних речовин, то $C_2 < C_1$ і $(C_2 - C_1) < 0$. Щоб швидкість хімічної реакції була позитивною величиною, у правій частині рівняння (1.1) ставлять знак мінус. Якщо ж швидкість реакції розраховують через зміну концентрації продуктів, то $C_2 > C_1$, а $(C_2 - C_1) > 0$. Тоді в правій частині рівняння (1.1) ставлять знак плюс.

Зменшуючи проміжок часу $(\tau_2 - \tau_1)$ до нескінченно малої величини, отримуємо дійсну швидкість хімічної реакції (V). **Дійсна швидкість реакції – це швидкість реакції в даний момент часу**

$$V = \pm \frac{1}{n} \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \pm \frac{1}{n} \frac{dC}{d\tau}, \quad (1.2)$$

де dC – нескінченно мала зміна концентрації реагуючої речовини за нескінченно малий проміжок часу $d\tau$.

Швидкість хімічної реакції завжди розраховують на 1 моль будь-якої речовини, що приймає участь у реакції. Вона залежить від хімічної природи, агрегатного стану, концентрації реагуючих речовин, температури, наявності каталізатора та інших чинників.

1.2. Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин. Закон діючих мас

Необхідною умовою взаємодії молекул речовин є їхнє взаємне зіткнення. Очевидно, що з ростом концентрації збільшується вірогідність зіткнень молекул реагуючих речовин. Відповідно збільшується швидкість реакції. Кількісну залежність швидкості реакції від концентрації вперше встановив Бекетов М.М. (1865р.). В 1867 році Гульдберг і Вааге сформулювали основний закон хімічної кінетики – закон діючих мас у загальній формі.

При сталій температурі швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, рівних їхнім стехіометричним коефіцієнтам в рівнянні реакції.

$$\text{Для реакції} \quad aA + bB = dD + eE, \quad (1.3)$$

що протікає в одну стадію, закон діючих мас має вигляд

$$V = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (1.4)$$

де C_A і C_B – відповідно концентрації речовин А і В у певний момент часу,

кмоль/м³; a і b – стехіометричні коефіцієнти, що стоять перед речовинами А і В в рівнянні реакції; k – константа швидкості реакції.

Якщо реакція протікає в газовій фазі, то закон діючих мас записується наступним чином

$$V = k \cdot P_A^a \cdot P_B^b, \quad (1.5)$$

де P_A і P_B – відповідно парціальні тиски реагуючих речовин А і В, Па. Константа швидкості реакції не залежить від концентрації, парціального тиску реагуючих речовин. На неї впливає тільки природа реагуючих речовин та температура. **Константа швидкості – це швидкість хімічної реакції за умови, що концентрації реагуючих речовин дорівнюють одиниці.**

$$k = V, \text{ якщо } C_A = C_B = 1 \text{ кмоль/м}^3.$$

При сталій температурі константа швидкості реакції – стала величина і може характеризувати реакцію, а швидкість реакції змінюється при зміні часу і для характеристики реакції не придатна.

Якщо в системі відбувається складна реакція, то закон діючих мас записується

$$V = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n, \quad (1.6)$$

де m і n – коефіцієнти, які визначаються дослідним шляхом.

В рівняння закону діючих мас не записують речовини, що не змінюють своєї концентрації при перебігу реакції. Це може бути у тих випадках, коли речовина знаходиться у надлишку, твердому стані або є розчинником.

1.3. Кінетична класифікація хімічних реакцій. Молекулярність та порядок реакції

Перебіг хімічних реакцій, завдяки різноманітній природі реагуючих речовин, підкоряється різним кінетичним рівнянням.

Кінетичне рівняння хімічної реакції – це залежність концентрації реагуючих речовин від часу. По ньому можна визначити час, за який закінчиться реакція, концентрацію реагуючих речовин у будь-який момент часу та константу швидкості реакції. Кінетичне рівняння є індивідуальною характеристикою реакції. Тому користуватись одним кінетичним рівнянням для всіх реакцій неможливо, а визначити кінетичні рівняння для всіх реакцій дуже важко. Завдяки цьому хімічні реакції об'єднали в окремі групи за деякими ознаками і для кожної групи реакцій вивели кінетичні рівняння. Їх класифікували за молекулярністю та порядком реакції.

Молекулярність реакції визначається числом молекул, що приймають участь в елементарному акті хімічної реакції.

В залежності від числа таких молекул розрізняють мономолекулярні, біномолекулярні та трімолекулярні реакції. В мономолекулярних реакціях в

елементарному акті приймає участь одна молекула. В бімолекулярних реакціях елементарний акт здійснюється при зіткненні двох молекул, а в тримолекулярних – при зіткненні трьох молекул.

Оскільки при нормальному тиску потрібних зіткнень молекул значно менше, ніж подвійних, то тримолекулярні реакції у порівнянні з бімолекулярними зустрічаються дуже рідко. Реакції більшої молекулярності практично не зустрічаються.

Безпосереднє експериментальне вивчення кінетики тієї чи іншої хімічної реакції тільки у виключних випадках дозволяє віднести її до однієї з указаних груп. Це вдається зробити тільки для простих реакцій, що протікають в одну стадію, і рівняння яких співпадає із стехіометричним рівнянням реакції в цілому. Більшість реакцій є складними і протікають у декілька стадій, що ускладнює хімічну кінетику. Завдяки цьому для характеристики кінетики процесів, які вивчаються експериментально, ввели поняття – порядок реакції, що принципово відрізняється від поняття молекулярності

Формальний кінетичний порядок реакції визначається як сума показників ступенів при концентраціях реагуючих речовин у рівнянні закону діючих мас.

За цією ознакою реакції поділяють на реакції першого, другого та третього порядків. Для реакцій першого порядку закон діючих мас записується $V = k \cdot C$, для реакцій другого порядку - $V = k \cdot C^2$, а третього - $V = k \cdot C^3$.

Часто визначають порядок по речовині.

Порядок по речовині дорівнює показнику ступеня концентрації цієї речовини в рівнянні закону діючих мас.

Для простих гомогенних реакцій, які протікають за законом діючих мас, молекулярність і порядок реакцій співпадають. Якщо ж один із компонентів реакції (1.3), наприклад, компонент В, знаходиться у великому надлишку, то його концентрація з часом майже не змінюється і в рівнянні (1.4) можна прийняти $C_B = \text{const}$. В такому разі швидкість реакції практично залежить лише від концентрації компонента А

$$V = K \cdot C_A^a \quad (1.7)$$

Порядок цієї реакції буде дорівнювати a , молекулярність – $(a + b)$.

Не співпадають порядок і молекулярність також для гетерогенних, каталітичних та інших складних реакцій. Порядок реакції може бути цілим, дробовим та нульовим. Реакції вище третього порядку практично не зустрічаються.

1.4 Кінетичні рівняння необоротних реакцій різних порядків

1.4.1. Необоротна реакція нульового порядку

Для реакцій нульового порядку швидкість не залежить від концентрації, а закон діючих мас має вигляд

$$V = k. \quad (1.8)$$

Тоді

$$-\frac{dC}{d\tau} = k. \quad (1.9)$$

Щоб отримати кінетичне рівняння реакції, необхідно проінтегрувати рівняння (1.9), поділивши змінні та взявши у якості границь інтегрування $C = C_0$ при $\tau = 0$ і C_τ при τ .

$$\int_{C_0}^C dC = \int_0^\tau -k d\tau. \quad (1.10)$$

Звідки

$$C - C_0 = -k\tau \quad \text{або} \quad (1.11)$$

$$C = C_0 - k\tau, \quad (1.12)$$

де C_0 і C відповідно початкова концентрація і концентрація речовини на момент часу τ , кмоль/м³.

Для реакції нульового порядку концентрація речовини лінійно зменшується з часом (рис.1.2).

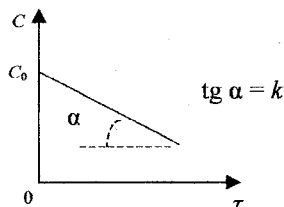


Рис.1.2. Залежність концентрації вихідної речовини реакції нульового порядку від часу

Для характеристики швидкості реакцій поряд з константою швидкості часто використовують величину, яку називають періодом піврозпаду ($\tau_{1/2}$).

Період піврозпаду – це час, що необхідний для зменшення концентрації вихідних речовин у два рази.

$$\text{Підставивши у рівняння (1.11) } C = \frac{1}{2} C_0, \text{ отримаємо } \tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}. \quad (1.13)$$

Для реакцій нульового порядку період піврозпаду прямо пропорційний до початкової концентрації вихідної речовини. Константа швидкості цих реакцій має розмірність кмоль/м³·с або кмоль/м³·хв і може бути визначена

за формулою

$$k = \frac{1}{\tau} (C_0 - C). \quad (1.14)$$

1.4.2. Необоротна реакція першого порядку

Для реакцій першого порядку маємо

$$V = -\frac{dC}{d\tau} = kC. \quad (1.15)$$

Після інтегрування рівняння (1.15) отримаємо рівняння, що визначає залежність концентрації реагуючої речовини від часу

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k\tau \quad \text{або} \quad (1.16)$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = k\tau. \quad (1.17)$$

З цього рівняння можна визначити концентрацію реагуючої речовини у будь-який момент часу. Рівняння (1.17) можна представити у вигляді

$$C = C_0 \cdot e^{-k\tau}. \quad (1.18)$$

Концентрація вихідної речовини експоненційно зменшується у часі (рис.1.3).

Якщо рівняння (1.16) записати у формі $\ln C = \ln C_0 - k\tau$, то отримаємо рівняння прямої (рис.1.4).

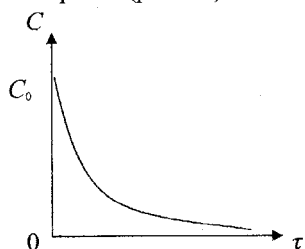


Рис. 1.3. Залежність концентрації вихідної речовини реакції першого порядку від часу

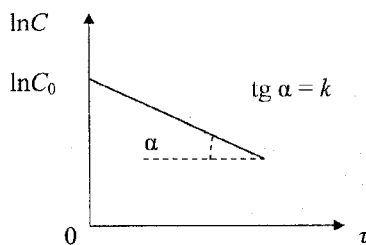


Рис. 1.4. Залежність логарифму концентрації реагуючої речовини реакції першого порядку від часу

Якщо дослідні дані укладаються в пряму лінію в координатах $\ln C - \tau$ в широкому інтервалі концентрацій, то це доказ того, що дана реакція є реакцією першого порядку. Константа швидкості реакцій першого порядку має розмірність (одиниця часу)⁻¹: с⁻¹, хв.⁻¹, її можна розрахувати за рівнянням

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_0 - C_x} = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{C_0}{C_0 - C_x}, \quad (1.19)$$

де C_x – зменшення концентрації реагуючої речовини на момент часу τ , моль/м³.

З рівняння (1.19) видно, що константа швидкості реакцій першого порядку залежить тільки від співвідношення концентрацій реагуючої речовини і не залежить від способу вираження концентрації.

Період піврозпаду реакцій цього типу не залежить від початкової концентрації вихідної речовини і визначається за рівнянням

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}. \quad (1.20)$$

1.4.3. Необоротна реакція другого порядку

Для реакцій другого порядку, якщо у реагуючих речовин однакові концентрації, кінетичне рівняння має вигляд

$$V = - \frac{dC}{d\tau} = kC^2. \quad (1.21)$$

Розділивши змінні і проінтегрувавши рівняння (1.21), отримаємо

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^2} = \int_0^\tau k d\tau \quad \text{і} \quad \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k\tau. \quad (1.22)$$

Звідки константа швидкості дорівнює

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right). \quad (1.23)$$

Константа швидкості реакцій другого порядку має розмірність кмоль⁻¹·м³·с⁻¹ або кмоль⁻¹·м³·хв⁻¹. Її значення залежить від одиниць, в яких виражається концентрація речовини та час.

Для реакцій другого порядку спостерігається лінійна залежність оберненої концентрації від часу (рис.1.5).

Період піврозпаду реакцій другого порядку залежить від початкової концентрації реагуючих речовин

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kC_0}. \quad (1.24)$$

Якщо реагуючі речовини в реакціях другого порядку мають різні концентрації ($C_{0,A} \neq C_{0,B}$), то їх кінетичне рівняння має більш складний вигляд

$$k = \frac{2,303}{\tau(C_{0,A} - C_{0,B})} \lg \frac{(C_{0,A} - C_X)C_{0,B}}{(C_{0,B} - C_X)C_{0,A}}. \quad (1.25)$$

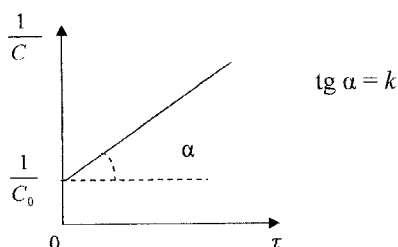


Рис.1.5. Залежність оберненої концентрації речовини в реакціях другого порядку від часу

1.4.4. Необоротна реакція третього порядку

Для реакцій третього порядку, коли вихідні речовини мають однакову концентрацію, кінетичне рівняння має вигляд

$$V = - \frac{dC}{d\tau} = kC^3. \quad (1.26)$$

Після нескладних математичних перетворень отримаємо рівняння

$$\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = 2k\tau. \quad (1.27)$$

Константа швидкості реакцій третього порядку має розмірність $(\text{м}^3)^2 \cdot \text{кмоль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ або $(\text{м}^3)^2 \cdot \text{кмоль}^{-2} \cdot \text{хв}^{-1}$ і розраховується за рівнянням

$$k = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right). \quad (1.28)$$

Для реакцій третього порядку також спостерігається лінійна залежність величини, оберненої до квадрата концентрації вихідних речовин, від часу (рис. 1.6).

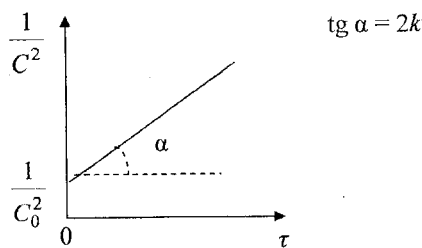


Рис. 1.6. Залежність $\frac{1}{C^2}$ для реакцій третього порядку від часу

Період піврозпаду речовин в реакціях третього порядку визначається за

рівнянням

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k \cdot C_0^2} \quad (1.29)$$

1.5. Методи визначення порядку хімічних реакцій

На практиці дуже часто порядок реакції не співпадає з тим, який визначався за її стехіометричним рівнянням, особливо у випадках, коли кінетика реакції має складний характер. Визначити точний порядок реакції можна декількома способами.

Метод підстановки

Суть методу полягає у тому, що експериментальні дані підставляють у кінетичні рівняння реакцій різних порядків і визначають, яке з них приводить до однакових значень константи швидкості реакції.

Графічний метод

У відповідності до цього методу будують графіки залежності різних функцій концентрації речовини від часу і визначають, для якої з них залежність виражається прямою лінією.

Метод визначення періоду піврозпаду

Визначають проміжок часу, за який концентрація вихідних речовин зменшується вдвічі. Період піврозпаду речовин в реакціях різних порядків пропорційний до C_0 , $\frac{1}{C_0}$ і $\frac{1}{C_0^2}$. Будують графіки залежності періоду піврозпаду від цих функцій концентрації і визначають, який з них є прямою лінією.

Інтегральний метод Оствальда-Нойєса

Якщо ж прямої лінії не отримали, то порядок реакції можна розрахувати інтегральним методом Оствальда-Нойєса за формулою

$$\Pi = \frac{\lg \tau_{1/2,1} - \lg \tau_{1/2,2}}{\lg C_{0,2} - \lg C_{0,1}} + 1, \quad (1.30)$$

де $\tau_{1/2,1}$ і $\tau_{1/2,2}$ – періоди піврозпаду при початковій концентрації реагуючих речовин $C_{0,1}$ і $C_{0,2}$, Π – порядок реакції.

Диференціальний метод Вант-Гоффа

Диференціальний метод Вант-Гоффа дозволяє визначити не тільки цілі але й дробові порядки. За цим методом

$$\Pi = \frac{\lg V_1 - \lg V_2}{\lg C_1 - \lg C_2}, \quad (1.31)$$

де V_1 і V_2 – швидкість реакції при початкових концентраціях вихідної речовини C_1 і C_2 .

1.6. Залежність швидкості реакції від температури. Енергія активації

У загальному випадку швидкість хімічної реакції при постійних концентраціях реагуючих речовин із збільшенням температури зростає. Це збільшення може бути дуже значним або незначним в залежності від природи реагуючих речовин.

За правилом Вант-Гоффа підвищення температури на 10К збільшує швидкість гомогенних реакцій приблизно у 2 - 4 рази.

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma, \quad (1.32)$$

де k_T і k_{T+10} - відповідно константи швидкості реакції при температурах T і $T + 10$; γ - температурний (декадний) коефіцієнт швидкості реакції.

Для гетерогенних реакцій температурний коефіцієнт швидкості реакції змінюється від 1,2 до 1,4.

Якщо температура у системі зростає більш, ніж на 10^0 , то правило Вант-Гоффа записується таким чином

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (1.33)$$

де k_{T_1} і k_{T_2} - константи швидкості реакції при температурах T_1 і T_2 .

Правило Вант-Гоффа діє у вузькому інтервалі відносно невисоких температур. При значному збільшенні температури температурний коефіцієнт швидкості реакції зменшується, наближаючись до одиниці. Правило Вант-Гоффа було першою спробою вчених встановити вплив температури на швидкість реакції.

Більш точно залежність швидкості реакції від температури відтворює рівняння Арреніуса, яке можна вивести, ґрунтуючись на рівнянні ізобарно-ізохори. Рівняння Арреніуса має вигляд

$$\ln k = B - \frac{E}{RT}, \quad (1.34)$$

де B - стала, що залежить від природи системи і не залежить від температури; E - енергія активації реакції, Дж/моль; R - універсальна стала (8,314 Дж/моль·К).

Цю ж залежність часто записують у формі

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1.35)$$

де k_0 - предекспоненційний множник, $\ln k_0 = B$.

Хімічну реакцію можна розглядати, як перехід системи з одного енергетичного стану до другого. Зміна енергії реагуючих речовин у ході реакції зображена на рис.1.7.

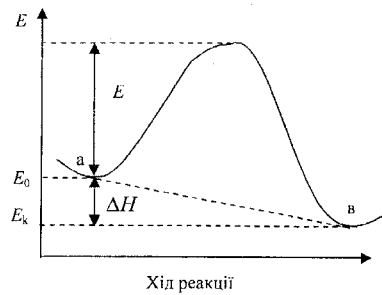


Рис.1.7. Зміна енергії речовин у ході реакції:
 E_0 – енергія вихідних речовин; E_k – енергія продуктів реакції; E - енергія активації;
 ΔH – тепловий ефект реакції

Будь-яка система має деякий запас середньої енергії, але взаємодіють у системі тільки ті молекули, які мають більшу енергію, ніж середня енергія молекул. Якщо пряма реакція є екзотермічною, то загальний запас енергії продуктів менше, ніж у вихідних речовин, тобто система в результаті реакції переходить на нижчий енергетичний рівень. Різниця енергетичних рівнів дорівнює тепловому ефекту реакції.

З точки зору термодинаміки перехід системи на більш низький енергетичний рівень можливий по шляху **ав**, тобто можлива взаємодія молекул з будь-якою енергією. Але з точки зору хімічної кінетики на шляху з вихідного стану у кінцевий система повинна подолати енергетичний бар'єр. Величина цього бар'єру визначається мінімальним надлишком енергії у порівнянні до середньої енергії молекул, який потрібно надати вихідним речовинам для того, щоб при зіткненні молекул відбулася реакція. Ця величина енергії називається **енергією активації (E)**. Енергія активації залежить від природи реагуючих речовин і не залежить від їх концентрації та температури. Чим більша величина енергії активації, тим менша швидкість реакції за умов сталої температури. Але швидкість реакції, а відповідно і константа швидкості, сильніше змінюються з ростом температури в тих реакціях, де енергія активації молекул більша. Енергію активації можна визначити двома шляхами: графічним і розрахунковим.

Розрахувати енергію активації молекул можна за допомогою рівняння

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E(T_2 - T_1)}{R \cdot T_2 \cdot T_1} \quad (1.36)$$

Звідки

$$E = \frac{R \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}. \quad (1.37)$$

При графічному визначенні енергії активації будують графік в координатах $\ln k - \frac{1}{T}$ (рис.1.8).

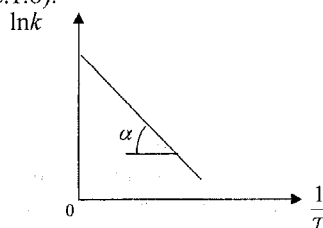


Рис.1.8. Залежність логарифму константи швидкості реакції від оберненої температури

Кутовий коефіцієнт у рівнянні прямої (1.34) дорівнює $\frac{E}{R}$, а графічно визначається як tga (рис. 1.8), тобто $\text{tga} = \frac{E}{R}$.

1.6.1. Теорія активних зіткнень

Теорія активних зіткнень використовує закономірності, які отримані в молекулярно-кінетичній теорії газів. У найпростішому варіанті газ уявляли як сукупність сферичних частинок кінцевих розмірів. До зіткнення молекули газу не взаємодіють між собою. При зіткненні молекул можливі два різних результати:

- 1) частинки не змінюють свою будову;
- 2) частинки змінюють хімічну будову, завдяки чому утворюються молекули продуктів.

У момент зіткнення, яке триває 10^{-12} - 10^{-15} с, кінетична енергія поступового руху переходить в енергію внутрішніх видів руху (коливальний, обертальний тощо).

Уявлення про енергетичний бар'єр передбачають, що молекули реагуючих речовин при зіткненні не завжди можуть прореагувати. Взаємодіють тільки активні молекули, енергія яких більша або дорівнює енергії активації. Володіючи достатньо високими швидкостями відносного руху, ці молекули за рахунок кінетичної енергії зможуть подолати енергетичний бар'єр і прореагувати. Додаткова енергія може бути отримана молекулами речовин і завдяки зовнішнім джерелам енергії: поглинання променистої енергії, наявності електричного поля тощо.

Число активних молекул у системі дорівнює

$$N = N_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1.38)$$

де N_0 і N - відповідно загальне число молекул і число активних молекул у системі.

З підвищенням температури кількість активних молекул зростає, в результаті чого збільшується і швидкість реакції. Чим вища енергія активації молекул, тим менше число активних молекул.

Якби кожне зіткнення молекул реагуючих речовин приводило до хімічної взаємодії, то швидкість реакції була б дуже великою. Реакції протікали б практично миттєво. Вплив температури на швидкість реакції був би меншим, тому що відповідно до молекулярно-кінетичної теорії число зіткнень молекул пропорційне до квадратного кореня від температури \sqrt{T} .

Для реакції $A + B = AB$ загальне число зіткнень (Z_0) молекул в одиницю часу в одиниці об'єму дорівнює

$$Z_0 = n_A \cdot n_B \cdot \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.39)$$

де n_A і n_B - число молекул А і В в одиниці об'єму; σ - ефективний діаметр зіткнень; μ - приведена маса молекул, що зіткаються.

За цим рівнянням при підвищенні температури системи на 10К кількість зіткнень молекул зростає всього на 2%, а не 100-200%, як це дійсно спостерігається.

Для перебігу реакції необхідно, щоб молекули були активовані, тобто були готові до розриву старих зв'язків у вихідних молекулах і утворення нових зв'язків у продуктах. Процес активації молекул, перехід їх в енергетично збуджений стан відбувається досить швидко. Але доля активних молекул складає лише невелику частку від загального числа молекул ($10^{-10} \div 10^{-20}$).

Число активних молекул пропорційне до числа ефективних зіткнень

$$Z = Z_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1.40)$$

де Z_0 і Z - відповідно загальне число зіткнень молекул та число ефективних зіткнень молекул у системі.

Щоб молекули прореагували, їх зіткнення повинні бути ефективними.

Ефективним зіткненням називається зіткнення молекул, при якому величина енергії молекул, що зіткнулись, стає рівною або буде більшою за енергію активації.

Якщо ж сумарна енергія молекул у момент зіткнення менша за енергію активації, то вірогідність протікання реакції дорівнює нулю.

Для реакції $A + B = AB$ швидкість реакції пропорційна до числа ефективних зіткнень молекул

$$V = a \cdot Z, \quad (1.41)$$

де a - коефіцієнт пропорційності.

Підставивши в це рівняння значення Z з рівнянь (1.39 та 1.40), отримаємо

$$V = a Z_0 e^{-\frac{E}{RT}} = a \cdot n_A \cdot n_B \cdot \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1.42)$$

За законом діючих мас $V = k \cdot C_A \cdot C_B$. Якщо $C_A = C_B = 1$, то $V = k$.

Тоді

$$k = a \cdot Z_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1.43)$$

Оскільки a і Z_0 – сталі величини, то після логарифмування рівняння має вигляд

$$\ln k = \ln \text{const} - \frac{E}{RT} \quad (1.44)$$

Замінивши $\ln \text{const}$ на величину B , що теж є сталою, отримаємо рівняння Арреніуса, що є підтвердженням справедливості самої теорії.

Використання рівнянь теорії активних зіткнень до різних бімолекулярних газових реакцій приводить до різних результатів. Для одних реакцій розраховані значення швидкості добре узгоджуються з дослідними даними, у інших є великі розходження між дослідними і розрахованими швидкостями реакцій. Розраховані значення швидкості можуть перебільшувати дослідні дані аж у 10^9 разів.

Для таких реакцій рівняння Арреніуса записується у наступній формі

$$k = a \cdot P \cdot Z_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1.45)$$

де P – коефіцієнт, який називається стеричним фактором або фактором вірогідності.

Фактор вірогідності може змінюватись від одиниці до 10^{-8} . Фізичний зміст фактора вірогідності вивчено недостатньо. Він відображає вплив ряду чинників, що мають значення для швидкості даної реакції, але в теорії їх не враховували.

Наприклад, до таких чинників відносяться:

1. Залежність ефективності зіткнень молекул від взаємної орієнтації їх у момент зіткнення. Повинно бути таке розташування активних груп, яке приведе до утворення продуктів. Необхідна певна злагоженість обертальних моментів молекул.
2. Залежність ефективності зіткнень молекул від тривалості їхнього перебування в наближеному стані. Якщо вона дуже мала, то енергія не встигне перерозподілитися певним чином, і продукти реакції не будуть утворюватись.
3. Молекули, які утворюються при екзотермічній реакції, мають надлишок енергії і можуть розпастися раніше, ніж розсіється надлишок енергії.

Недоліки теорії активних зіткнень

1. Не враховувався вплив числа ступенів вільності молекул.
2. Не вивчався механізм акту хімічної взаємодії.
3. Не розглядався процес перерозподілу зв'язків у молекулах реагуючих речовин.
4. Не враховувалась можливість перебігу реакції за тунельним механізмом, при якому елементарний акт хімічної реакції може протікати при енергіях, значно менших за енергію активації.
5. Враховувались тільки механічні зіткнення молекул реагуючих речовин.
6. Теорія не може бути застосована до реакцій, в яких форма реагуючих частинок різко відрізняється від сферичної.

2. Кінетика складних хімічних реакцій

Більшість реакцій є складними і протікають через декілька елементарних стадій. До складних хімічних реакцій відносяться реакції, які не підкоряються будь-якому одному кінетичному рівнянню: це оборотні, послідовні, паралельні, гетерогенні, каталітичні та інші реакції.

Теоретичне вивчення кінетики складних реакцій базується на трьох принципах:

1. Принцип незалежності хімічних реакцій

Кожна з реакцій складного хімічного процесу протікає незалежно одна від одної і до неї можна застосувати закон діючих мас.

2. Принцип лімітуючої стадії

Загальна швидкість складного хімічного процесу, який складається з декількох послідовних стадій, визначається швидкістю найбільш повільної стадії.

3. Принцип хімічної рівноваги

При досягненні хімічної рівноваги для кожної зі стадій складної реакції швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної стадії.

Швидкість складних реакцій визначається швидкістю лімітуючої стадії – це стадія, кінетичні закономірності якої визначають закономірності усього процесу в цілому.

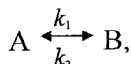
2.1. Оборотні хімічні реакції

Оборотні (двосторонні) хімічні реакції – це реакції, що одночасно протікають у двох протилежних напрямках.

Можливість протікання реакцій у двох протилежних напрямках називається їх оборотністю. Оборотність реакції з кінетичної точки зору не потребує відсутності остаточних змін у середовищі після обернення процесу.

Найпростішою оборотною реакцією є оборотна хімічна реакція першого порядку. Вона складається з прямої та зворотної елементарних

реакцій першого порядку.



де k_1 і k_2 - відповідно константи швидкості прямої та зворотної елементарних стадій.

Реакція, що протікає праворуч, називається прямою, а та, що протікає ліворуч, - зворотною.

Загальна швидкість оборотної реакції визначається як різниця між швидкостями прямої і зворотної реакції.

$$V_{об.} = V_1 - V_2, \quad (2.1)$$

де V_1 і V_2 - відповідно швидкості прямої і зворотної реакції.

І пряма, і зворотна реакції підкоряються закону діючих мас. При перебігу оборотної реакції швидкість прямої реакції зменшується, а зворотної - збільшується. При досягненні рівноваги швидкість прямої реакції стає рівною швидкості зворотної реакції.

$$V_{1,рівн.} = V_{2,рівн.} \quad (2.2)$$

Відповідно до закону діючих мас

$$V_{1,рівн.} = k_1 \cdot C_{A,рівн.}, \quad (2.3)$$

$$V_{2,рівн.} = k_2 \cdot C_{B,рівн.} \quad (2.4)$$

Підставивши в рівняння (2.2) значення швидкостей прямої і зворотної реакцій у момент рівноваги, отримаємо

$$k_1 \cdot C_{A,рівн.} = k_2 \cdot C_{B,рівн.} \quad (2.5)$$

Звідки

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{B,рівн.}}{C_{A,рівн.}} = K_{рівн.} \quad (2.6)$$

де $K_{рівн.}$ - константа рівноваги реакції; $C_{A,рівн.}$ та $C_{B,рівн.}$ - відповідно рівноважні концентрації речовин А і В, кмоль/м³.

Константа рівноваги оборотної реакції дорівнює відношенню констант швидкості прямої і зворотної реакцій.

Кінетичне рівняння оборотної реакції першого порядку в диференціальній формі має вигляд

$$\frac{dC_X}{d\tau} = k_1(C_{0,A} - C_X) - k_2(C_{0,B} + C_X), \quad (2.7)$$

де $C_{0,A}$ і $C_{0,B}$ - відповідно початкові концентрації речовин А і В, кмоль/м³; C_X - кількість речовини А, що прореагувала на час τ , кмоль/м³.

Після математичних перетворень отримаємо

$$\frac{dC_X}{d\tau} = (k_1 + k_2)(L - C_X), \quad (2.8)$$

де $L = \frac{k_1 \cdot C_{0,A} - k_2 \cdot C_{0,B}}{k_1 + k_2}$ або $L = \frac{K_{рівн.} \cdot C_{0,A} - C_{0,B}}{K_{рівн.} + 1}$. (2.9)

Якщо при $\tau = 0$ $C_{0,B} = 0$, то
$$L = \frac{K_{\text{рівн.}} \cdot C_{0,A}}{K_{\text{рівн.}} + 1} \quad (2.10)$$

Поділивши змінні в рівнянні (2.8), проінтегруємо його в границях інтегрування від 0 до C_X і від 0 до τ .

$$\int_0^{C_X} \frac{dC_X}{L - C_X} = \int_0^{\tau} (k_1 + k_2) d\tau \quad (2.11)$$

Звідки

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{L}{L - C_X} \quad (2.12)$$

Це кінетичне рівняння оборотної реакції першого порядку дозволяє визначити суму констант швидкості прямої і зворотної стадій.

Враховуючи, що $K_{\text{рівн.}} = \frac{k_1}{k_2}$, та знаючи суму констант швидкостей окремих стадій, можна окремо розрахувати константи швидкості прямої та зворотної стадій.

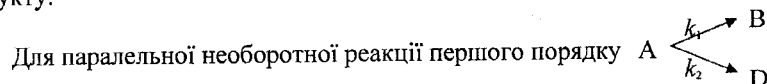
2.2. Паралельні хімічні реакції

Паралельні реакції – це реакції, в яких початкові речовини (речовина) одночасно реагують у декількох напрямках з утворенням різних продуктів.

Загальна швидкість паралельної реакції визначається як сума швидкостей окремих стадій

$$V_{\text{пар.}} = \sum V_i \quad (2.13)$$

Стадію, швидкість якої найбільша, називають головною, інші – побічними. Якщо ж швидкості стадій відрізняються одна від одної незначно, то головною називають реакцію, що приводить до отримання потрібного продукту.



кінетичне рівняння в диференціальній формі має вигляд

$$\frac{dC_X}{d\tau} = \frac{dC_{X,1}}{d\tau} + \frac{dC_{X,2}}{d\tau} = k_1(C_{0,A} - C_X) + k_2(C_{0,A} - C_X) = (k_1 + k_2)(C_{0,A} - C_X) \quad (2.14)$$

де k_1 і k_2 – константи швидкостей окремих стадій; $C_{0,A}$ – початкова концентрація А, кмоль/м³; C_X – кількість речовини А, що прореагувала на час τ , кмоль/м³.

Після інтегрування кінетичне рівняння паралельних реакцій цього типу виглядає

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{0,A}}{C_{0,A} - C_X} \quad (2.15)$$

Визначивши у деякий момент часу кількість речовин В і D ($C_{X,1}$ і $C_{X,2}$), знайдемо відношення констант швидкостей окремих стадій

$$\frac{C_{X,1}}{C_{X,2}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (2.16)$$

Розв'язавши спільно рівняння (2.15) і (2.16), можна визначити величини констант швидкостей k_1 і k_2 .

Для паралельної необоротної реакції другого порядку $A+B \begin{matrix} \xrightarrow{k_1} E \\ \xrightarrow{k_2} D \end{matrix}$,

якщо $C_{0,A} \neq C_{0,B}$, кінетичне рівняння має вигляд

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau(C_{0,A} - C_{0,B})} \ln \frac{C_{0,B}(C_{0,A} - C_X)}{C_{0,A}(C_{0,B} - C_X)} \quad (2.17)$$

2.3. Послідовні хімічні реакції

Послідовні реакції – це реакції, які протікають з утворенням проміжної речовини у процесі отримання продуктів реакції.

В найпростішому варіанті - це дві послідовні односторонні реакції першого порядку такого типу $A \rightarrow B \rightarrow D$, де В – проміжна речовина, з якої отримується продукт реакції D. Число стадій в послідовних реакціях може бути і більше двох.

При послідовному перебігу хімічної реакції найбільший вплив на швидкість усього процесу має швидкість найбільш повільної стадії незалежно від її положення в ланцюгу процесу. Якою б високою не була продуктивність окремих стадій, їхня продукція буде накопичуватись перед найбільш повільною стадією. Таким чином, загальна швидкість послідовної реакції буде визначатися саме цією стадією

$$V_{\text{посл.}} = V_{\text{повільн.}} \quad (2.18)$$

Кінетичні розрахунки таких реакцій дуже складні. Концентрації учасників реакції на певний момент часу можна визначити за рівняннями

$$C_{A,\tau} = C_{0,A} \cdot e^{-k_1 \tau}; \quad (2.19)$$

$$C_{B,\tau} = C_{0,A} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}); \quad (2.20)$$

$$C_{D,\tau} = C_{0,A} \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 \tau} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 \tau} \right) \text{ або} \quad (2.21)$$

$$C_{D,\tau} = C_{0,A} - C_{A,\tau} - C_{B,\tau}, \quad (2.22)$$

де $C_{0,A}$ - початкова концентрація речовини А, кмоль/м³; $C_{A,\tau}$, $C_{B,\tau}$, $C_{D,\tau}$ -

концентрації речовин А, В і D на момент часу τ , кмоль/м³.

Залежність концентрації речовин від часу в послідовних реакціях зображена на рис.2.1.

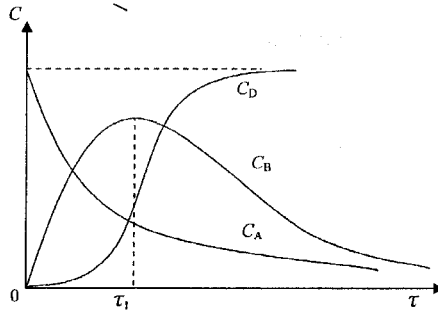


Рис.2.1. Залежність концентрації речовин А, В, D в послідовній реакції від часу

На початку процесу, коли концентрація речовини А ще порівняно велика, швидкість першої реакції $A \rightarrow B$ значна і збільшення концентрації проміжної речовини В відбувається швидко. Поступове зменшення концентрації речовини А приводить до зменшення швидкості утворення В. Починаючи з деякого часу τ_1 , витрати речовини В на утворення продукту реакції D вже не компенсуються у повній мірі утворенням його з речовини А і концентрація В починає зменшуватись. Внаслідок цього крива C_B проходить через максимум.

Час максимального утворення проміжної речовини В можна розрахувати за рівнянням

$$\tau_{\max} = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2} \quad (2.23)$$

Отримання максимальної кількості речовини В залежить не від абсолютних швидкостей обох стадій, а від їх співвідношення. За умови, що $k_1 \ll k_2$, максимальна кількість проміжної речовини В може бути визначена за рівнянням

$$\frac{C_{B,\max}}{C_{A,\max}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (2.24)$$

де $C_{B,\max}$ і $C_{A,\max}$ – відповідно концентрації В і А на момент часу τ_1 , моль/м³.

Крива C_D , яка характеризує накопичення продукту реакції D у часі, має точку перегину. Точка перегину співпадає з точкою максимуму на кривій C_B .

Точка перегину кривої C_D вказує на те, що речовина D утворюється з початковим прискоренням.

При малих значеннях $\frac{k_1}{k_2}$ крива C_D на початку практично співпадає з

віссю абсцис, тобто речовину D деякий час після початку реакції виявити аналітичними методами неможливо.

Якщо константи швидкостей окремих стадій сумірні ($k_1 = k_2$), то при розрахунках загальної швидкості послідовної реакції треба враховувати одну і другу константи швидкості. При умові, що $k_1 \ll k_2$, загальна швидкість послідовної реакції визначається k_1 . Якщо ж $k_1 \gg k_2$, то загальна швидкість послідовної реакції визначається константою швидкості другої стадії k_2 .

3. Кінетика гетерогенних процесів

3.1. Гетерогенні хімічні реакції

Гетерогенними називаються реакції, які протікають між речовинами, що знаходяться у різних фазах.

Більшість хімічних реакцій, які відбуваються при виробництві чорних і кольорових металів і сплавів, а також при їхній термічній та механічній обробці, є гетерогенними. Для металургії велике значення мають такі гетерогенні процеси, як

- 1) горіння твердого і рідкого палива;
- 2) відновлення твердих оксидів заліза газом або вуглецем;
- 3) розподіл легуючих або шкідливих елементів між рідкими фазами (метал-шлак, метал-штейн);
- 4) процеси розчинення та виділення газів з металу і шлаку;
- 5) процеси розчинення твердих речовин в розплавах металів;
- 6) кристалізація рідин та інші.

Відмінною особливістю гетерогенних реакцій є їхня багатостадійність. Розрізняють гетерогенні реакції з поверхнею поділу, що сама поновлюється у ході реакції і реакції з поверхнею поділу, що не поновлюється у ході реакції.

Кінетику реакцій з поверхнею поділу, що сама поновлюється у ході процесу, розглянемо на прикладі реакції згоряння вуглецю $C + O_2 = CO_2$.

Реакції цього типу протікають у декілька стадій:

1. Підведення вихідних речовин до межі поділу (в реакційну зону). Молекули кисню повинні бути підведеними до поверхні твердого вуглецю.
2. Адсорбція молекул вихідної речовини (кисню) на поверхні поділу (вуглецю).
3. Хімічна взаємодія адсорбованих молекул реагенту (кисню) з молекулами твердої фази (вуглецю).
4. Десорбція продуктів реакції (оксиду вуглецю (IV)) з поверхні поділу.
5. Відведення продуктів реакції з реакційної зони.

Процеси перенесення речовин у першій та четвертій стадіях називаються масопередачою, що здійснюється за рахунок дифузії речовин.

Дифузія – це самочинний процес вирівнювання концентрацій компонентів у системі. Вона може протікати як у газовій, так і в рідкій та

твердій системах. Причина дифузії – перепад концентрацій або тиску речовин. При цьому відбувається перенесення речовини з місця, де концентрація речовини велика, до місця з малою концентрацією. Процес дифузії необоротний і в гомогенних системах він йде до повного вирівнювання концентрації речовини в усьому об’ємі системи. В гетерогенних системах дифузія протікає до зрівняння хімічних потенціалів дифундуючої речовини у різних середовищах.

Швидкість дифузії можна розрахувати за рівнянням першого закону Фіка

$$V_D = -DS \frac{dC}{dx}, \quad (3.1)$$

де V_D - швидкість дифузії, яка визначається по зміні маси дифундуючої речовини за одиницю часу; $\frac{dC}{dx}$ - градієнт концентрації, який показує зміну концентрації дифундуючої речовини на одиницю шляху процесу дифузії, моль/м⁴; S – площа поперечного перерізу посудини, в якій протікає дифузія, м²; D – коефіцієнт дифузії, м²/с.

Коефіцієнт дифузії – це швидкість дифузії через переріз посудини, площа якого дорівнює одиниці за умови, що градієнт концентрації також дорівнює одиниці. Коефіцієнт дифузії можна розрахувати за рівнянням

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{RT}}, \quad (3.2)$$

де D_0 – стала для даної системи; E_D – енергія активації процесу дифузії, Дж/моль; R – універсальна газова стала, Дж/моль·К; T - температура, К.

Перший закон Фіка застосовується до стаціонарної дифузії, яка характеризується сталою величиною градієнта концентрації або при якій концентрація речовин змінюється лише уздовж напрямку дифузії і не залежить від часу, тобто $\frac{dC}{dx} = \text{const}$. При стаціонарній дифузії градієнт концентрації можна записати

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C_0 - C}{\delta}, \quad (3.3)$$

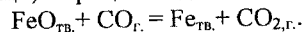
де δ - товщина дифузійного шару, см; C_0 і C – концентрація реагенту в об’ємі розчину і в поверхневому шарі.

Підставивши цей вираз у рівняння (3.1), можна розрахувати швидкість дифузії за рівнянням

$$V_D = DS \frac{C_0 - C}{\delta}. \quad (3.4)$$

Швидкість дифузії залежить від природи середовища, його в’язкості, природи дифундуючих молекул речовини, їх радіусу, температури тощо.

Прикладом гетерогенних реакцій з поверхнею розподілу, що не поновлюється у ході реакції, є процеси відновлення оксидів заліза газами



Кінетика відновлення оксидів заліза в значній мірі визначає інтенсивність роботи доменних печей і через це має велике значення. Для цих реакцій характерні два типи масопередачі: зовнішня і внутрішня. Зовнішня масопередача відбувається у газовому потоці, а внутрішня здійснюється через шар продукту (заліза). В даному випадку внутрішня масопередача здійснюється від поверхні поділу до внутрішніх шарів.

В металургійній практиці є випадки, коли внутрішня масопередача відбувається шляхом дифузії із внутрішніх шарів до поверхні розподілу, на якій речовина вступає в реакцію. Такий процес протікає при зневуглецюванні сталі в атмосфері водню. Вуглець, що міститься у зливку металу, дифундує до поверхні цього зливка. На поверхні зливка адсорбовані молекули водню вступають у реакцію з вуглецем. Молекули метану, що утворюються в результаті цієї взаємодії, десорбують з поверхні та відводяться з реакційної зони.

Отже, гетерогенні реакції протікають завдяки трьом різним за своєю природою процесам: дифузії, адсорбції-десорбції та хімічній взаємодії. Загальна швидкість гетерогенної реакції, що протікає через декілька послідовних стадій, визначається швидкістю самої повільної стадії

$$V_{г.р.} = V_{пов.} \quad (3.5)$$

Процеси адсорбції та десорбції протікають з великою швидкістю і не лімітують швидкість гетерогенної реакції. Вона буде визначатись швидкістю дифузії та хімічній взаємодії. Лімітувати швидкість гетерогенної реакції може як зовнішня, так і внутрішня масопередача, оскільки вони є дифузійними процесами. Якщо лімітуючою стадією гетерогенної реакції є зовнішня масопередача, то коефіцієнт масопередачі в цьому випадку залежить від швидкості газового потоку, природи газоносія, але не залежить від пористості твердого тіла. Швидкість процесу порівняно мало залежить від температури.

При збільшенні швидкості газового потоку швидкість зовнішньої масопередачі може стати більшою, ніж внутрішньої. Тоді швидкість внутрішньої масопередачі буде визначати швидкість гетерогенної реакції. Швидкість внутрішньої масопередачі в значній мірі залежить від пористості твердого тіла. Процес з часом гальмується, бо збільшується шлях внутрішньої дифузії.

Таким чином,

$$V_{г.р.} = V_D \quad \text{або} \quad V_{г.р.} = V_{х.в.} \quad (3.6)$$

Відповідно до закону діючих мас

$$V_{г.р.} = k \cdot C_0, \quad (3.7)$$

де k – константа швидкості гетерогенної реакції; C_0 – концентрація вихідної речовини в об'ємі системи.

$$V_{х.в.} = k_{х.в.} \cdot C_{пов.}, \quad (3.8)$$

де $k_{х.в.}$ – константа швидкості хімічної взаємодії; $C_{пов.}$ – концентрація вихідної речовини на поверхні поділу.

$$V_D = k_D(C_0 - C_{\text{пов.}}), \quad (3.9)$$

де k_D – константа швидкості дифузії.

В гетерогенних системах взаємодія на поверхні поділу фаз приводить до виникнення перепаду концентрації реагуючої речовини в об'ємі системи і на поверхні поділу. Чим більша різниця $(C_0 - C_{\text{пов.}})$, тим більша швидкість дифузії.

Щоб встановити зв'язок між константами швидкостей гетерогенної реакції, дифузії та хімічної взаємодії, підставимо рівняння (3.7 – 3.9) в рівняння (3.6).

$$k \cdot C_0 = k_D(C_0 - C_{\text{пов.}}). \quad (3.10)$$

$$k \cdot C_0 = k_{X.B.} \cdot C_{\text{пов.}}. \quad (3.11)$$

З рівняння (3.11) визначимо поверхневу концентрацію реагуючої речовини

$$C_{\text{пов.}} = C_0 \cdot \frac{k}{k_{X.B.}}. \quad (3.12)$$

Після підстановки $C_{\text{пов.}}$ в рівняння (3.10) отримаємо

$$k \cdot C_0 = k_D \left(C_0 - C_0 \cdot \frac{k}{k_{X.B.}} \right). \quad (3.13)$$

Зробивши декілька нескладних математичних перетворень, маємо рівняння, яке зв'язує константу швидкості гетерогенної реакції з константами швидкості дифузії і хімічної взаємодії

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_D} + \frac{1}{k_{X.B.}}. \quad (3.14)$$

Швидкість гетерогенної реакції, як і будь-якої іншої, залежить від температури (рис.3.1).

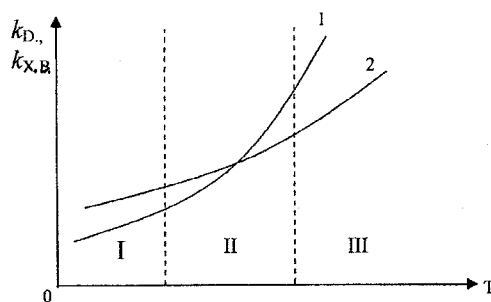


Рис.3.1. Залежність констант швидкостей хімічної взаємодії (1) і дифузії (2) від температури: I - кінетична область, II - перехідна область, III – дифузійна область

При низьких температурах швидкість хімічної взаємодії значно менша

за швидкість дифузії, тому стадія хімічної взаємодії гальмує сумарний процес. В цьому випадку говорять, що реакція протікає у кінетичній області (I). При підвищенні температури швидкість хімічної взаємодії зростає значно сильніше за швидкість дифузії і може бути більшою, ніж швидкість дифузії. В цьому випадку сумарний процес лімітується дифузією, тобто реакція протікає в дифузійній області (III). Якщо константи швидкостей стадій хімічної взаємодії і дифузії сумірні, то реакція протікає в перехідній області (II). При розрахунках швидкості гетерогенної реакції треба враховувати швидкості обох стадій.

Щоб інтенсифікувати гетерогенну реакцію, треба знати, в якій саме області протікає реакція за даних умов. Для визначення області перебігу гетерогенної реакції її треба провести при двох температурах, що відрізняються на декілька градусів. Якщо при цьому швидкість реакції не зміниться або зміниться незначно, то це ознака протікання процесу в дифузійній області. Для його інтенсифікації треба збільшити швидкість дифузії. Якщо ж зміна температури супроводжується значною зміною швидкості процесу, то реакція протікає в кінетичній області. І для її інтенсифікації треба збільшити швидкість хімічної взаємодії шляхом підвищення температури або введення каталізатора. Для конденсованих гетерогенних систем єдиний вірний шлях визначення області протікання реакції – це виявлення залежності швидкості від інтенсивності перемішування і ступеня подрібнення твердого компонента реакції. Якщо при їх збільшенні швидкість реакції зростає, то процес протікає в дифузійній області, у протилежному випадку – в кінетичній області.

Окрім температури, на швидкість гетерогенної реакції впливає концентрація реагуючих речовин на поверхні розподілу, розрахувати яку можна за рівнянням

$$C_{\text{пов.}} = \frac{k_D}{k_D + k_{X.B.}} C_0. \quad (3.15)$$

Загальна швидкість гетерогенної реакції значно залежить від перемішування реакційної суміші. Вважають, що при перемішуванні вирівнюється концентрація речовини в більшій частині об'єму, при цьому зменшується товщина дифузійного шару, але у самої поверхні розподілу фаз завжди залишається невеликий шар рідини, що не перемішується. Вирівнювання концентрації речовини в цьому шарі відбувається за рахунок дифузії.

Так як гетерогенна реакція відбувається на поверхні поділу фаз, то її швидкість залежить ще й від величини і стану поверхні поділу. При збільшенні величини поверхні поділу швидкість реакції зростає. Швидкість реакції зростає також, якщо вести процес за умови безперервного поновлення поверхні поділу. Безперервне поновлення поверхні поділу фаз відбувається, якщо реакцію вести протитечею.

В металургії широко використовують метод проведення гетерогенних

реакцій у киплячому шарі. Через шар дрібнозернистого матеріалу пропускають газ із такою швидкістю, що частинки матеріалу переходять у завислий стан. Знаходячись у безперервному русі, вони забезпечують безперервне перемішування фаз і високу інтенсивність гетерогенних процесів.

3.2. Топохімічні реакції

Топохімічними називаються реакції, в яких хімічні перетворення відбуваються на поверхні поділу між твердою вихідною речовиною і твердим продуктом. У ході цих реакцій зникають одні тверді фази, з'являються інші - з новою кристалічною структурою.

До топохімічних реакцій відносяться реакції дисоціації карбонатів, відновлення оксидів металів газами, процеси, що відбуваються при термічній обробці сталі і сплавів, при виготовленні вогнетривких матеріалів та інші.

Розкладання карбонату кальцію протікає за реакцією $\text{CaCO}_{3, \text{тв.}} = \text{CaO}_{\text{тв.}} + \text{CO}_{2, \text{г.}}$. Спочатку реакція розвивається тільки в обмежених об'ємах вихідної речовини, утворюється реакційна поверхня поділу і виникають зародки нової фази (CaO), що приводить до збільшення питомої поверхні поділу. При цьому зростає енергія Гіббса. Таким чином процес пов'язаний з подоланням деякого бар'єра, який буде тим менше, чим менша різниця між кристалічними параметрами вихідної речовини і продукту реакції.

У перший період, коли тільки утворюються мікроскопічні зародки нової фази, реакція протікає з дуже малою швидкістю. Але утворення зародків викривляє кристалічну решітку вихідної фази і це сприяє виникненню нових зародків. Швидкість реакції зростає у часі. Це пояснюється збільшенням поверхні поділу між фазами за рахунок росту зародків. Швидкість реакції зростатиме до тих пір, поки зони продукту реакції, утворені навколо зародків, не почнуть зливатися. Величина поверхні поділу між старою та новою фазами досягає максимуму і одночасно досягає максимуму швидкість реакції. Подальше злиття реакційних зон приводить до поступового зменшення поверхні поділу і гальмування процесу.

Твердофазні реакції можуть протікати і без участі газової фази. Наприклад, рекристалізація, що відбувається в металах і сплавах, поліморфні перетворення та інші.

3.3. Кінетика кристалізації розплавів чистих речовин

Питання кінетики кристалізації мають велике практичне значення для металургійної галузі. Якість і структура сталейних зливок у значній мірі визначається характером і швидкістю кристалізації рідкої сталі в виливниках.

Кристалізація – це фазовий перехід системи з рідкого стану у твердий. Кристалізація рідини відбувається в результаті зниження її температури нижче за температуру плавлення. Чисті рідини переходять у тверду фазу того ж складу при сталій температурі.

При кристалізації рідини змінюється вільна енергія системи за рівнянням

$$\Delta G = G_{тв.} - G_{р.}, \quad (3.16)$$

де $G_{тв.}$ і $G_{р.}$ – відповідно вільна енергія системи у твердому і рідкому стані. Із зміною температури вільна енергія системи в рідкому і твердому стані змінюється по різному (рис.3.2).

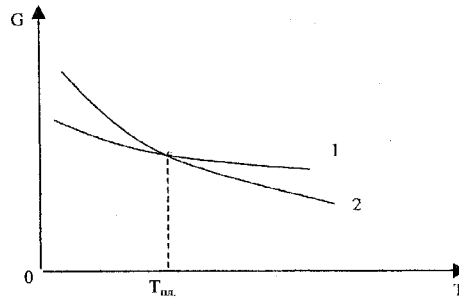


Рис.3.2. Залежність вільної енергії твердої (1) і рідкої (2) фази від температури

Вплив температури на вільну енергію твердої фази значно слабкіший за вплив на вільну енергію рідкої фази.

При температурах, більших за температуру плавлення, стійкою є рідка фаза, бо вона має меншу вільну енергію. За цих умов процес кристалізації не протікає, $\Delta G > 0$. При температурі плавлення вільна енергія твердої фази дорівнює вільній енергії рідкої фази, $\Delta G = 0$. Система знаходиться у рівновазі. При температурах, нижчих за температуру плавлення, більш стійкою є тверда фаза, в якій вільна енергія менша за енергію рідкої фази, $\Delta G < 0$. За цих умов процес кристалізації термодинамічно можливий.

При кристалізації рідин спочатку утворюються зародки кристалічної фази, які потім зростають.

Самочинне утворення зародків в об'ємі рідини може йти за рахунок флуктуації густини рідини. Флуктуація – це ущільнення молекул в дуже малих об'ємах рідини, що статистично розподілені по всьому об'єму системи. Відстань між молекулами зменшується і в малих об'ємах виявляється дальній порядок. Утворюється дуже мала по об'єму кристалічна фаза – зародок. Процес утворення зародків супроводжується зміною вільної енергії. При утворенні зародків кристалічної фази з наступним їх ростом спостерігається зменшення вільної енергії. Але при виникненні нової фази

утворюється міжфазна поверхня поділу і вільна енергія системи збільшується.

Таким чином, при утворенні зародків кристалічної фази вільна енергія системи змінюється під впливом двох взаємопротилежних процесів: переходу частини атомів з рідкого стану, який володіє більшою вільною енергією, в тверду фазу з меншою вільною енергією і виникненням міжфазної поверхні поділу, що супроводжується збільшенням вільної енергії.

$$\Delta G_{\text{утв. зар.}} = V \frac{\rho}{\mu} (G_{\text{кр.}} - G_{\text{р.}}) + S\sigma, \quad (3.17)$$

де V – об'єм зародка; ρ і μ – густина і молярна маса речовини, що кристалізується; S – поверхня зародка; σ – поверхневий натяг на межі тверда частка-рідина.

Зміна вільної енергії при кристалізації обумовлена роботою утворення зародка (центру кристалізації) і роботою виникнення нової поверхні поділу.

Якщо зародок має форму сфери з радіусом r , то $V = \frac{4}{3}\pi r^3$, а $S = 4\pi r^2$. При цьому зміна вільної енергії при фазовому переході становитиме

$$\Delta G_{\text{утв. зар.}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\rho}{\mu} (G_{\text{кр.}} - G_{\text{р.}}) + 4\pi r^2 \sigma. \quad (3.18)$$

Залежність зміни вільної енергії при утворенні зародків кристалічної фази від його радіуса проходить через максимум (рис. 3.3).

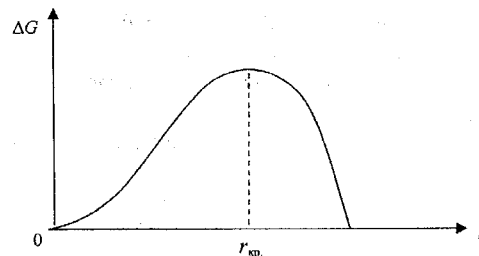


Рис. 3.3. Залежність зміни вільної енергії при утворенні зародків від його радіуса

Якщо радіус частинок нової фази менше $r_{\text{кр.}}$, то вільна енергія системи збільшується. Зростання таких частинок процес маловірогідний. Вони повинні розчинятись, бо тільки таким шляхом можна знизити вільну енергію.

Зародки з радіусом $r_{\text{кр.}}$ здатні до зростання, бо при збільшенні розмірів часток вільна енергія буде зменшуватись. Зародки твердої фази з радіусом $r_{\text{кр.}}$ називають зародками критичного розміру. Вони можуть як зростати, так і розчинятись, обидва процеси для них термодинамічно вірогідні.

Частинки твердої фази з радіусом, більшим за критичний радіус, будуть зростати і внаслідок їхнього збільшення буде розвиватися процес кристалізації. З цього виходить, що не всякий зародок може стати центром

кристалізації. Такими центрами стають тільки ті зародки, при збільшенні розмірів яких зменшується вільна енергія системи.

Критичний радіус зародка можна визначити за рівнянням

$$r = \frac{2\sigma\mu}{\rho(G_p - G_{kp})} \quad (3.19)$$

Швидкість виникнення зародків, яка також називається швидкістю зародження центрів кристалізації, визначається за рівнянням

$$V = K \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot e^{-\frac{B\sigma^3}{T(\Delta T)^2}} \quad (3.20)$$

де K і B – сталі для даної системи; E – енергія активації, необхідна для переходу атома з однієї фази у другу; σ – поверхневий натяг на межі поділу твердої і рідкої фази; ΔT – зміна температури при переохолодженні системи, визначається як різниця між температурою плавлення і температурою, при якій починається кристалізація.

Перехід охолодженої рідини в кристалічний стан не завжди починається точно при температурі кристалізації. Якщо рідина не вміщує будь-яких сторонніх твердих частинок, які б могли виконувати роль центрів кристалізації, то може мати місце переохолодження рідини. В результаті кристали з'являються при більш низькій температурі, яка відрізняється від температури плавлення (кристалізації).

Процес кристалізації супроводжується виділенням тепла, внаслідок чого температура системи знову збільшується і досягає температури кристалізації, при якій і відбувається процес кристалізації.

Ступінь переохолодження впливає на процес кристалізації. Із збільшенням ступеня переохолодження рідини поверхневий натяг на межі поділу фаз змінюється незначно. В цей же час різниця вільних енергій фаз помітно зростає. Чим більший ступінь переохолодження рідини, тим нижча температура фазового переходу і тим менший критичний розмір зародків. Це значить, що при збільшенні ступеня переохолодження багато частинок твердої фази, які повинні були б розчинитись при відсутності належного переохолодження рідини, тепер зростають. Із збільшенням ступеня переохолодження полегшується процес утворення зародків, здатних до зростання. Але збільшення ступеня переохолодження рідини зменшує рухливість атомів, бо зростає в'язкість рідини. Швидкість виникнення зародків за умови великого переохолодження рідини падає.

На кінетику кристалізації суттєво впливає наявність незначної кількості домішок. Якщо робота по утворенню центру кристалізації на частинці нерозчинної домішки менша за роботу в об'ємі переохолодженої рідини, то кристалізація буде проходити на цих частинках при значно меншому переохолодженні, ніж у чистій рідині. На практиці швидкість кристалізації визначається не самочинним виникненням центрів кристалізації

внаслідок флуктуації рідини, а їх утворенням на частинках домішок. При цьому центри кристалізації в першу чергу виникають на таких частинках, які мають найбільшу структурну схожість із зародком речовини, що кристалізується.

Зародок – це маленький кристал, радіус якого залежить від ступеня переохолодження рідини. Наприклад, для заліза при $\Delta T = 280\text{K}$ критичний радіус зародка складає 1,3нм. У промислових умовах за наявності гетерогенних домішок при меншому переохолодженні розплаву ($10 \div 100\text{K}$) критичний радіус зародків заліза може змінюватись від 10 до 100нм.

Кожен зародок є центром зростаючого кристалу. Зростання зародків не може відбуватися шляхом простого приєднання до їхньої грані окремих атомів, тому що через мале координаційне число енергія взаємодії такого атома з решіткою мала. Ріст кристалів відбувається внаслідок того, що на гранях зародків утворюються двомірні кристалічні зародки, які потім розростаються по всій грані, утворюючи новий шар.

Швидкість зростання зародків залежить від швидкості дифузії, за рахунок якої підводяться атоми речовини до поверхні зростаючого кристалу. За аналогією до швидкості утворення центрів кристалізації швидкість їх зростання (лінійна швидкість кристалізації) може бути визначена за формулою

$$V_{\text{л.}} = C \cdot e^{-\frac{A}{T \cdot \Delta T}} \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}, \quad (3.21)$$

де C і A – сталі для даної системи.

Залежність лінійної швидкості кристалізації від ступеня переохолодження аналогічна до швидкості виникнення зародків. Але якщо ΔT для лінійної швидкості кристалізації беруть у першому ступені (рівняння 3.21), то в рівнянні (3.20) для швидкості виникнення зародків ΔT беруть у другому ступені. Це свідчить, що переохолодження сильніше впливає на швидкість виникнення зародків.

Максимум швидкості виникнення зародків зсунутий у бік більших ΔT (рис.3.4).

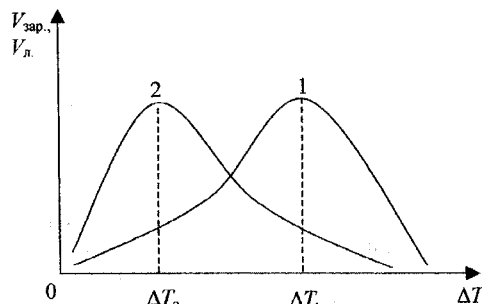


Рис. 3.4. Залежність швидкості виникнення зародків (1) і лінійної швидкості кристалізації (2) від переохолодження

Здатність рідини до переохолодження залежить від того, наскільки розвинуті ці максимуми.

В розплавах металів атоми мають велику рухливість, а енергія активації у них мала в порівнянні з роботою по утворенню критичних зародків. Цим пояснюється, чому розплави металів важко переохолоджуються. Метали і сплави характеризуються великою кристалізаційною здатністю. При цьому процес їхньої кристалізації починається раніше, ніж буде досягнуте значне переохолодження розплаву.

У сталеплавильному виробництві швидкість кристалізації зливка визначається умовами тепловідводу, які залежать від товщини стінок виливниці, її розмірів, матеріалу тощо.

4. Каталітичні реакції

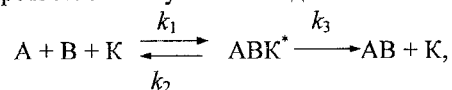
Каталітичними називають реакції, які змінюють свою швидкість під дією речовин, що називаються каталізаторами. Каталізатори – це речовини, що приймають участь у процесі, суттєво змінюють його швидкість, але самі в кінці процесу залишаються хімічно незмінними і не входять до складу продуктів реакції.

Якщо введення каталізатора прискорює реакцію, то каталіз називають позитивним, а каталізатори – стимуляторами. Якщо ж введення каталізатора уповільнює реакцію, то каталіз називають негативним, а каталізатори – інгібіторами.

Каталізатори змінюють швидкість тільки термодинамічно можливої реакції. Присутність каталізатора не змінює стану рівноваги реакції, а лише змінює швидкість реакції і час досягнення цього стану. Константа рівноваги і вихід продуктів залишаються незмінними. Каталізатори в однаковій мірі прискорюють як пряму, так і зворотню реакцію. Вони – специфічні, тобто прискорюють особливо інтенсивно лише одну якусь реакцію або групу реакцій певного типу. Шляхом введення різних каталізаторів в одну і ту ж систему можна отримати різні продукти реакції.

Розрізняють гомогенний і гетерогенний каталіз. При гомогенному каталізі каталізатор і початкові речовини знаходяться в одній фазі, при гетерогенному – в різних фазах.

Кінетику каталітичних реакцій можна розглядати як послідовний процес, який протікає за наступними стадіями:



де А і В – реагуючі речовини; К – каталізатор; АВК* - активний комплекс; АВ – продукт реакції; k_1 , k_2 і k_3 – константи швидкостей відповідних стадій.

Каталізатор впливає на протікання елементарних хімічних актів, у результаті яких утворюються нестійкі проміжні сполуки. Це приводить до

зміни механізму течії реакції, вона може протікати іншим шляхом. Завдяки цьому змінюється енергія активації і швидкість реакції. Якщо енергія активації зменшується при введенні каталізатора, то швидкість реакції збільшується. Якщо ж введення каталізатора сприяє збільшенню енергії активації, то швидкість реакції зменшується.

За теорією гомогенного каталізу, яку розробив С.І. Шпитальський (1926р.), каталізатор – це речовина, що переводить реагуючі речовини у реакційноздатний стан, який є нестійким активним комплексом. Утворення нестійкого комплексу відбувається досить швидко. Цей процес – оборотний. Нестійкий комплекс відносно повільно розкладається, при цьому утворюються продукти реакції і відбувається регенерація каталізатора. Загальна швидкість каталітичної реакції пропорційна концентрації активного комплексу і визначається швидкістю розпаду активного комплексу на продукти реакції і каталізатор.

Участь каталізатора у реакції ускладнює кінетичний закон, якому підкоряється перебіг каталітичної реакції, і приводить до появи нових кінетичних рівнянь.

За законом діючих мас швидкість каталітичної реакції у відповідності з теорією Шпитальського

$$V_{\Sigma} = k_3 \cdot C_{\text{АВК}^*}, \quad (4.1)$$

де $C_{\text{АВК}^*}$ - концентрація активного комплексу, яка дорівнює

$$C_{\text{АВК}^*} = \frac{k_1 \cdot C_{0,A} \cdot C_{0,B}}{k_1 \cdot C_{0,A} \cdot C_{0,B} + k_2} \cdot C_{0,K}, \quad (4.2)$$

де $C_{0,A}$, $C_{0,B}$ і $C_{0,K}$ – відповідно початкові концентрації вихідних речовин А, В і каталізатора, кмоль/м³.

Після підстановки рівняння (4.2) в рівняння (4.1) отримаємо

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_3 \frac{k_1 \cdot C_{0,A} \cdot C_{0,B}}{k_1 \cdot C_{0,A} \cdot C_{0,B} + k_2} \cdot C_{0,K}. \quad (4.3)$$

Якщо рівновага між вихідними речовинами і активним комплексом зрушена у бік активного комплексу ($k_1 \gg k_2$), то $k_1 \cdot C_{0,A} \cdot C_{0,B} \gg k_2$. Тоді рівняння (4.3) буде мати вигляд

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_3 \cdot C_{0,K}. \quad (4.4)$$

Якщо рівновага зрушена в бік вихідних речовин ($k_2 \gg k_1$), то $k_2 \gg k_1 \cdot C_{0,A} \cdot C_{0,B}$ і рівняння (4.3) має вигляд

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_3 \frac{k_1 \cdot C_{0,A} \cdot C_{0,B}}{k_2} \cdot C_{0,K}. \quad (4.5)$$

Але в усіх випадках, який би вигляд не мало кінетичне рівняння, швидкість реакції пропорційна концентрації каталізатора.

Енергію активації каталітичної реакції (E_k) можна розрахувати за допомогою рівняння Арреніуса

$$\lg k = B - \frac{E_k}{2,3RT} \quad (4.6)$$

Залежність енергії активації від концентрації каталізатора описується рівнянням

$$E_k = E - \alpha \cdot C_k, \quad (4.7)$$

де α - зниження енергії активації, віднесене до одиниці концентрації каталізатора.

Підставивши вираз (4.7) у рівняння Арреніуса, отримаємо рівняння для розрахунку константи швидкості каталітичної реакції в залежності від концентрації каталізатора

$$\lg k = B' + \frac{\alpha C_k}{2,3RT}, \quad (4.8)$$

де B' - нова константа.

На рис. 4.1. показані шляхи перебігу гомогенної реакції за некаталітичним і каталітичним механізмами.

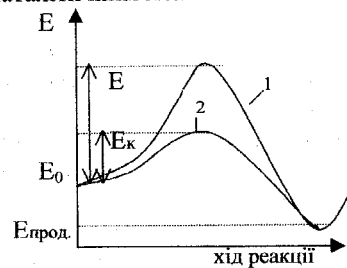


Рис.4.1. Зміна енергії активації у ході некаталітичної (1) і каталітичної (2) реакції: E_0 – середня енергія вихідних речовин; $E_{\text{прод.}}$ – середня енергія продуктів реакції; E і E_k – відповідно енергії активації некаталітичної і каталітичної гомогенної реакцій

Механізм протікання гетерогенних каталітичних реакцій аналогічний звичайним гетерогенним реакціям. Каталітичне перетворення протікає на поверхні каталізатора. Через це швидкість гетерогенної каталітичної реакції пропорційна сумарній поверхні твердого каталізатора. Чим сильніше розвинена поверхня каталізатора, тим ефективніша його дія. На каталітичну активність каталізатора впливає не тільки величина його поверхні, але й структура, розміри пор та їх характер.

Порошки в якості каталізатора не використовують, хоча вони і мають велику поверхню, але в газових реакціях відбувається дуже великі втрати порошоків з газовим потоком. У цьому випадку каталізатор-порошок наносять на підходящий носій (тригер) з пористою структурою і додають промотор. Промотори – це спеціальні речовини, які самі не мають каталітичної активності, але можуть сильно збільшити активність каталізатора. Їх додають до каталізатора у невеликій кількості 0,01÷0,09%. Дія промоторів

обумовлена впливом на структуру поверхні каталізатора. Звичайно промотор вводять не в готовий каталізатор, а додають на відповідній стадії його виготовлення.

За теорією С.З.Рогінського мають активні властивості тільки ті речовини, що знаходяться в термодинамічно нестійкому стані. В такому стані вони мають надлишок енергії. Через це рекомендують отримувати каталізатори в умовах найбільш віддалених від рівноважних.

В останні роки в промисловості широко використовують сплавні металеві каталізатори Ренея. Їх отримують шляхом сумісного плавлення Ni, Co, Cu, Fe та інших металів з Al в співвідношенні 1:1. Потім отриманий сплав подрібнюють до $10^{-3} \div 10^{-6}$ м, обробляють розчином лугу. Алюміній завдяки амфотерним властивостям розчиняється. Металевий каркас, що залишається після розчинення алюмінію, має велику міцність і питому поверхню.

У протилежність гомогенним каталітичним реакціям швидкість гетерогенних каталітичних реакцій залежить не від об'ємної концентрації, а від концентрації реагентів на поверхні каталізатора. При гетерогенному каталізі, який протікає при високих температурах, може змінюватись фізичний стан каталізатора або його мікроструктура, відбувається старіння каталізатора. Старіння каталізатора може бути обумовлене або перекристалізацією поверхневого шару, або відкладенням побічних продуктів, що утворились у ході реакції. Це приводить до зменшення каталітичної активності каталізатора. Крім цього активність твердих каталізаторів може погіршуватись через "отруєння" їхньої поверхні як внаслідок адсорбції сторонніх речовин (отрути) на активних центрах поверхні каталізатора, так і в результаті протікання самої реакції.

У ряді випадків суміш двох каталізаторів значно сильніше впливає на швидкість реакції, ніж кожний каталізатор, узятий окремо. Через це у виробництві дуже часто використовують змішані каталізатори.

5. Ланцюгові та фотохімічні реакції

Ланцюгові і фотохімічні реакції належать до числа складних гомогенних реакцій. Але протікають вони не за молекулярним механізмом і мають ряд особливостей.

5.1. Ланцюгові реакції

Ланцюгові реакції – це реакції, в яких під дією вільних радикалів регулярно повторюються елементарні процеси, що приводять до утворення продуктів і нових радикалів.

Радикал – це атом або група атомів, які характеризуються великим запасом енергії. Велика реакційна здатність радикалів пояснюється тим, що вони мають неспарені електрони і через це володіють ненасиченими валентностями.

Ведуча роль у розвитку теорії ланцюгових реакцій належить М.М.Семенову. Важливий внесок у теорію ланцюгових реакцій зробили М.Боденштейн, В.Нернст, Ч.Гіншельвуд.

В ланцюгових реакціях хімічна взаємодія відбувається більш складним шляхом, ніж це представляє звичайне рівняння реакції. Механізм їхнього протікання неможливо пояснити простим перегрупуванням атомів. Ведучу роль у цій взаємодії відіграють дуже нестійкі і внаслідок цього короткоживучі частинки. Участь радикалів не відображує рівняння цієї реакції, але завдяки своїй великій реакційній здатності вони забезпечують хімічне перетворення вихідних речовин з дуже великою швидкістю.

Ланцюгова реакція починається з зародження ланцюга, тобто з отримання вільних радикалів, які утворюються в результаті хімічної дисоціації, під дією електричного розряду, поглинання світла, рентгенівських випромінювань, невеликої кількості домішок (ініціаторів) тощо.

Після виникнення у системі вільних радикалів починається розвиток ланцюга. При цьому радикал, що взаємодіє з молекулою вихідної речовини, утворює молекулу продукту і новий радикал. За особливостями стадії розвитку ланцюга реакції поділяють на дві групи:

- 1) нерозгалужені ланцюгові реакції, коли у процесі розвитку ланцюга число вільних радикалів не змінюється;
- 2) розгалужені ланцюгові реакції, коли розвиток ланцюга йде зі збільшенням кількості вільних радикалів.

Швидкість ланцюгової реакції залежить від довжини ланцюга. Довжина ланцюга визначається числом молекул, які були отримані від одного радикала з моменту його зародження до зникнення

$$V = n \cdot \lambda, \quad (5.1)$$

де n – число радикалів, що утворюються за одиницю часу в одиниці об'єму;
 λ – довжина ланцюга.

Довжина ланцюга у різних реакціях – різна, дуже залежить від умов проведення реакції і може досягати декількох тисяч.

Ланцюгова реакція закінчується, коли зникають усі вільні радикали. За рахунок загибелі активних частинок відбувається обрив ланцюга. Енергія радикала може витрачатись не тільки на хімічну взаємодію з молекулами вихідних речовин, але і з іншими радикалами. В результаті утворюються звичайні молекули речовин, які не мають надлишкової енергії. Суттєву роль у загибелі активних частинок відіграють зіткнення радикалів із стінками посудини, в якій відбувається реакція, або з молекулами інертних домішок. При таких зіткненнях радикали втрачають свою енергію і стають неактивними. Обрив ланцюга гальмує розвиток реакції і за несприятливих умов може призвести до її закінчення.

Швидкість ланцюгових реакцій дуже складно залежить від тиску (рис.5.1).

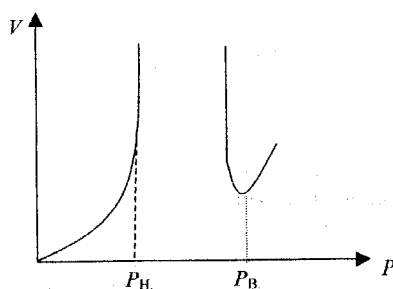


Рис. 5.1. Залежність швидкості ланцюгової реакції від тиску

Реакція, що не протікає при малому тиску (нижче за P_n), при його збільшенні (вище за P_n) може прийняти вибуховий характер. Але при тиску, більшому за P_v , реакція знову може припинитися. Це пояснюється тим, що в області невеликого тиску зіткнення між частинками газу настільки рідкі, що активні частинки вільно досягають стінок посудини і втрачають надлишкову енергію, не встигнувши прийняти участь в реакціях розвитку ланцюга. При дуже великому тиску часто відбуваються потрійні зіткнення в об'ємі газу, що також приводить до обриву ланцюга.

При розгалуженні ланцюгів, якщо число нових ланцюгів, які виникають в одиницю часу більше числа ланцюгів, що обриваються, швидкість реакції дуже швидко збільшується і може відбутись вибух, хоча температура в системі не підвищується настільки, щоб був можливий тепловий вибух. Тепловий вибух можливий для екзотермічних реакцій і пов'язаний із саморозігріванням суміші внаслідок недостатнього відведення тепла. Перехід реакції у вибуховий режим можливий лише за певних умов. При даній температурі тільки в інтервалі середніх тисків ($P_n - P_v$), коли обриви ланцюгів відбуваються дуже рідко, реакція може протікати у вибуховому режимі.

Тиски, при яких відбувається різке збільшення швидкості ланцюгових реакцій, називаються нижньою (P_n) і верхньою (P_v) межами самозапалення сумішей.

Оскільки при малих тисках вирішальне значення мають обриви ланцюгів на стінках посудини, то нижня межа самозапалення помітно залежить від матеріалу і розмірів реакційної посудини, але мало змінюється із зміною температури. При інших рівних умовах швидкість ланцюгової реакції пропорційна квадрату діаметра посудини.

Верхня межа самозапалення мало залежить від форми посудини, але дуже залежить від наявності домішок і температури (рис.5.2).

Область ліворуч від кривої ABC відповідає умовам, за яких неможливе самозапалення суміші, область праворуч від кривої ABC – це область

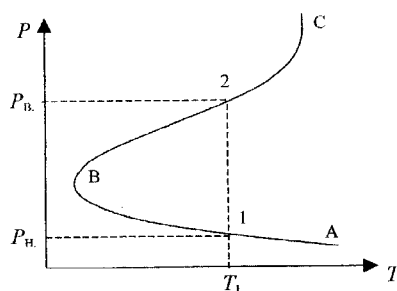


Рис.5.2. Залежність межі самозапалення від температури

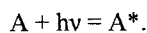
самозапалення. При T_1 точка 1 відповідає нижній межі самозапалення, точка 2 – верхній межі самозапалення. Збільшення температури змінює межі самозапалення, розширюючи цей інтервал.

Ланцюгові реакції мають ряд особливостей. Швидкість ланцюгових реакцій дуже велика і не підкоряється закону діючих мас. Вона складно залежить від температури і не описується рівнянням Арреніуса. На швидкість цих реакцій аномально впливає тиск. Швидкість ланцюгових реакцій суттєво залежить від незначних кількостей домішок, від опроміювання, від форми та матеріалу посудини.

В ланцюгових реакціях кожна зустріч радикала з молекулою вихідної речовини приводить до взаємодії. В реакціях цього типу одна з реакцій, що протікає самочинно із зменшенням вільної енергії, може своїм перебігом викликати перебіг іншої реакції, яка йде із збільшенням вільної енергії.

5.2. Фотохімічні реакції

Фотохімічні реакції – це реакції, що протікають під дією світла. До них належать також і реакції, течія яких обумовлена невидимими променями, близькими по довжині хвилі до видимого світла. Фотохімічні реакції лежать в основі технологічних процесів лазерної техніки, в різних процесах промислового фотосинтезу. Будь-яка фотохімічна реакція є складним багатостадійним процесом. Первинною стадією елементарної фотохімічної реакції є взаємодія молекули вихідної речовини з квантом світла, в результаті якої утворюються вільні радикали і атоми, що переходять в електронно-збуджений стан



Друга стадія полягає в тому, що вільні атоми і радикали вступають у взаємодію зі звичайними молекулами.

Загальні закономірності фотохімічних реакцій підкоряються законам фотохімії.

Закон Гротгуса-Дрепера, який називають першим законом фотохімії: **хімічно активні лише ті промені, що поглинаються реакційною системою.**

Штарк і Ейнштейн сформулювали закон фотохімічної еквівалентності: **кожен квант світла $h\nu$, що поглинається у первинному акті реакції, здатен активізувати тільки одну молекулу.**

Цей закон часто називають другим законом фотохімії. Промені, які проходять через суміш без зміни, не можуть надати молекулам реагентів будь-яку енергію і можливість вступити в первинну реакцію.

Енергія світла, що поглинається реакційною системою, може бути розрахована за законом Бугера - Ламберта - Бера

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon c l}, \quad (5.2)$$

де I_0 і I – відповідно інтенсивність падаючого на речовину світла і світла, що пройшло в системі шлях l ; ε – молярний коефіцієнт поглинання;

C – концентрація розчину;

Важливою характеристикою фотохімічної реакції є квантовий вихід (γ), який дорівнює відношенню числа молекул (n_m), що прореагували, до числа квантів світла (n_ϕ), що поглинуті

$$\gamma = \frac{n_m}{n_\phi}. \quad (5.3)$$

Для первинних фотохімічних реакцій $\gamma = 1$. Для всієї фотохімічної реакції квантовий вихід може бути меншим або значно більшим за одиницю.

Швидкість фотохімічної реакції визначається за рівнянням

$$V = \frac{\gamma I_0 (1 - e^{-\varepsilon c l})}{h\nu}. \quad (5.4)$$

Вона пропорційна інтенсивності падаючого світла (I_0), збільшується із зростанням концентрації розчину (C) і довжини шляху променя у розчині (l).

ЛІТЕРАТУРА

1. А.А.Жуховицкий, Л.А.Шварцман. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1987. – 688с.
2. Г.А.Голиков. Руководство по физической химии. – М.: Высш. шк., 1988. - 383 с.
3. А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко. Физическая химия.- М.: Высш. шк., 1988. - 496 с.
4. Е.В.Киселева, Г.С.Каретников, И.В.Кудряшов. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк., 1983. – 456 с.
5. Краткий справочник физико – химических величин /Под ред. А.Равделя, А.М.Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.

З М І С Т

ПЕРЕДМОВА	3
1. ФОРМАЛЬНА КІНЕТИКА	4
1.1. Швидкість хімічної реакції	4
1.2. Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин. Закон діючих мас	5
1.3. Кінетична класифікація хімічних реакцій. Молекулярність та порядок реакції	6
1.4. Кінетичні рівняння необоротних реакцій різних порядків	8
1.4.1. Необоротна реакція нульового порядку	8
1.4.2. Необоротна реакція першого порядку	9
1.4.3. Необоротна реакція другого порядку	10
1.4.4. Необоротна реакція третього порядку	11
1.5. Методи визначення порядку хімічних реакцій	12
1.6. Залежність швидкості реакції від температури. Енергія активації	13
1.6.1. Теорія активних зіткнень	15
2. КІНЕТИКА СКЛАДНИХ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ	18
2.1. Оборотно хімічні реакції	18
2.2. Паралельні хімічні реакції	20
2.3. Послідовні хімічні реакції	21
3. КІНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ	23
3.1. Гетерогенні хімічні реакції	23
3.2. Топохімічні реакції	28
3.3. Кінетика кристалізації розплавів чистих речовин	28
4. КАТАЛІТИЧНІ РЕАКЦІЇ	33
5. ЛАНЦЮГОВІ І ФОТОХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ	36
5.1. Ланцюгові реакції	36
5.2. Фотохімічні реакції	39
ЛІТЕРАТУРА	41

Навчальне видання

**Камкіна Людмила Володимирівна
Масленко Світлана Миколаївна
Щеглова Ірина Сергіївна
Шевченко Галина Іванівна**

ХІМІЧНА КІНЕТИКА

Конспект лекцій

Тем. план 2006, поз. 141

**Підписано до друку 22.02.06. Формат 60x84 1/16. Папір друк. Друк
плоский. Обл.-вид. арк. 2,47. Умов. друк. арк. 2,44. Тираж 100 пр.
Замовлення № 30.**

**Національна металургійна академія України
49600, Дніпропетровськ - 5, пр Гагаріна, 4**

Редакційно-видавничий відділ НМетАУ