

Формальная кинетика реакций в твердых веществах

Природа отличий реакций с участием твердых веществ

ГАЗООБРАЗНЫЕ ВЕЩЕСТВА:

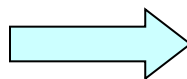
- разреженные
- легко смешиваемые
- очень подвижные ($D \sim 1 \text{ cm}^2/\text{s}$)



- Однородное протекание реакций (кроме случаев промышленных масштабов)

ЖИДКИЕ ВЕЩЕСТВА:

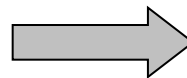
- **конденсированные**
- смешиваемые **или несмешиваемые**
- подвижные ($D \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)



- Влияние растворителя на элементарные стадии.
- Однородное протекание достижимо при смешиваемости.
- Может понадобиться учет явлений массопереноса.

ТВЕРДЫЕ ВЕЩЕСТВА:

- **конденсированные (+ структуры)**
- **несмешиваемые**
- **малоподвижные ($D \sim 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$)**
- **ненулевая сдвиговая жесткость**



- Твердофазные элементарные стадии.
- Структурные стадии.
- Гетерогенность.
- Обязателен учет массопереноса.
- Механические напряжения

Однородные реакции в газах или ЖИДКОСТЯХ

- Реакции в пределах одной фазы
- Кинетика - изменение концентрации реагентов во времени $C(t)$
- Уравнения формальной кинетики прямо следуют из механизма: схема реакции (что с чем взаимодействует) + закон действия масс + теория переходного комплекса и абсолютной скорости реакции

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_r k_r \prod_j C_j^{n_{rj}}$$

Неоднородные реакции в газах или ЖИДКОСТЯХ

Большой размер
реактора, слабое
перемешивание,
неоднородная
подача реагентов в
реактор



Возникает неоднородность
концентраций,
массоперенос,
неоднородность скоростей
**МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЙ
ПРОЦЕСС** $C(x,t)$

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_r k_r \prod_j C_j^{n_{rj}} + D_i \Delta C_i$$

+граничные условия (реактор)

Неоднородные реакции в газах или жидкостях,

дополнительные причины

Большие тепловые эффекты реакции



Изменение температуры, теплоперенос, изменение констант скоростей реакции

Несмешиваемые фазы (газ + жидкость, несмешиваемые жидкости)



Поверхностные реакции, неоднородность скоростей, транспорт

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_r k_r \prod_j C_j^{n_{rj}} + D_i \Delta C_i \quad k_r = k_{r0} \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right)$$

$$\frac{dT}{dt} = q_r \sum_r k_r \prod_j C_j^{n_{rj}} + D_T \Delta T$$

+граничные условия (реактор + фазы)

А что для реакций в твердых веществах?

- Гомогенные реакции – очень редкие случаи:
- Реагенты должны быть однородно распределены по всему кристаллу, находиться по соседству в структуре, продукт не должен выделяться в отдельную фазу (неограниченная растворимость, очень слабые изменения структуры)
- Пример: фото- или термо-изомеризация молекул в структуре кристалла

А что для реакций в твердых веществах?

- Большинство реакций – гетерогенные (все реагенты и продукты – различные фазы)
- Из-за несмешиваемости фаз и малой подвижности компонентов все реакции локализуются на границах разделов и вблизи них
- Большинство твердофазных реакций – **МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ**
- Распределение концентраций компонентов и скоростей реакций – неоднородное по пространству реагентов

Похожи ли макрокинетические процессы в газах (жидкостях) и в твердых веществах?

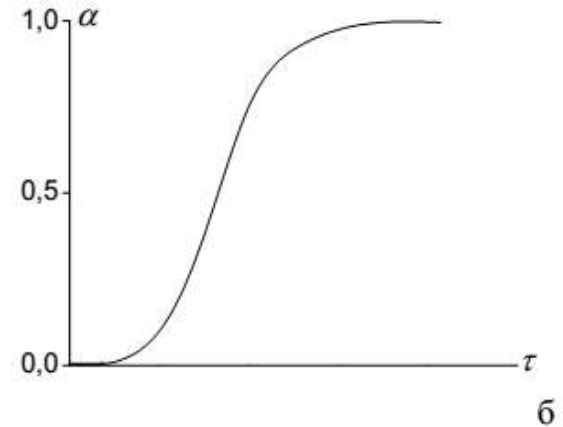
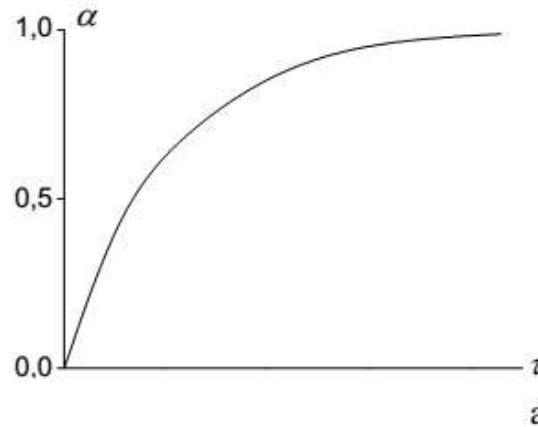
- ...скорее нет, чем да.
- В газах распределения скоростей и концентраций плавные
- В твердых веществах (из-за низких подвижностей, несмешиваемости, жесткости) – узкие, резкие изменения локализованы на межфазных границах
- В первом приближении, реакция в твердом веществе – появление новых фаз и движение межфазных границ между продуктами и реагентами.
- Кинетика твердофазных реакций – геометрическая
- (но мы помним, что на самом деле – это макрокинетический процесс)
- По внешнему виду напоминают полиморфные переходы – зарождение и рост новой фазы. Отсюда все основные аналогии и классические представления.

Формальная кинетика для случая твердофазных реакций

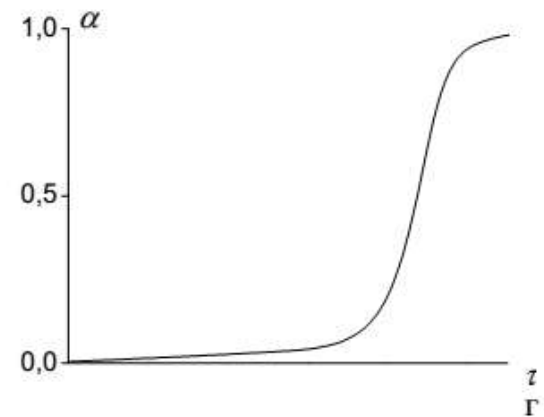
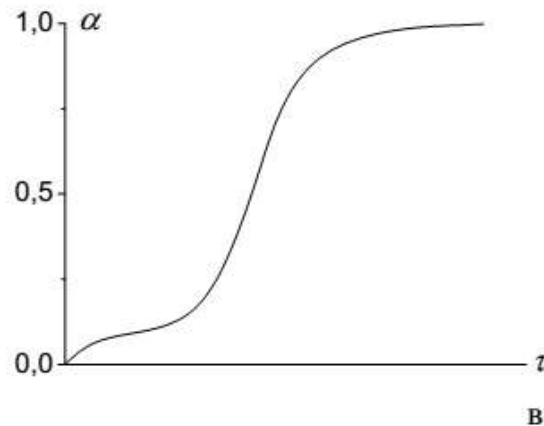
- Как количественно описать кинетику твердофазной реакции, если мы больше не можем использовать понятие концентрации?
- Самый простой выход – использовать общую степень превращения $\alpha(t)$
- На самом деле, было бы гораздо полезнее говорить о скорости движения реакционной границы (и о локальных концентрациях и скоростях процессов вблизи нее, но это, чаще всего, невозможно)... жаль...
- Кинетические уравнения – решения геометрических задач: выделения новой фазы зарождаются и растут с какими-то эффективными скоростями, зависящими от температуры, давлений реагентов, еще от чего-нибудь важного для процесса
- Иногда фазы продуктов начинают пространственно разделять фазы реагентов – необходим явный учет диффузии реагирующих компонентов через слой продукта.

Типичные варианты зависимостей $\alpha(t)$

Две основные разновидности



Бдительные исследователи замечают важные детали...



Варианты схем реакций, общая классификация

Исходный реагент – одно твердое вещество

$A_{тв} \rightarrow B_{тв}$

$A_{тв} + \text{газ} \rightarrow B_{тв}$

$A_{тв} \rightarrow B_{тв} + \text{газ}$

$A_{тв} + \text{газ1} \rightarrow B_{тв} + \text{газ2}$



На поверхности или в объеме зарождаются выделения фазы продукта



Выделения растут и перекрываются



Выделения растут и перекрываются



Реакционная граница движется пока реакция не закончится

Реагирует смесь различных твердых веществ

$A_{тв} + B_{тв} \rightarrow C_{тв}$



Реакция начинается на контактах частиц



Слой продукта между фазами реагентов



Рост слоя продукта требует диффузии реагентов через него

Как быстро перекрываются зародыши и требуется ли диффузия реагентов через слой продукта?

Варианты модельных зависимостей $\alpha(t)$

- 1. Реагируют сферические частицы исходно одинакового размера, зародыши быстро покрывают всю поверхность. Реакционная граница движется с постоянной скоростью k (не зависит от направления)
- Решение задачи для сферы $n=3$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/n} = k\tau$$

- Что если частицы разной формы и размеров, а скорость зависит от направления движения границы в кристалле? (параметр скорости – результат усреднения по соответствующим распределениям)

Варианты модельных зависимостей $\alpha(t)$

- 2. Учет диффузии реагента через слой продукта. Модель Яндера

Вывод уравнения Яндера:

Эмпирически установлено: $dx/d\tau = k'/x$ (5)

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

Теоретически доказано: $k' = kD$ (6)

где D -коэффициент диффузии частиц, лимитирующего процесс.

После интегрирования уравнения (5): $x^2 = 2kD\tau + C$.

Граничные условия: $x=0$ при $\tau=0$,

то: $x^2 = 2kD\tau = k_p\tau$ (7)

где k_p -константа скорости параболического роста продукта.

Непрореагировавший к моменту τ объем V выражается уравнением:

$$V = \frac{4\pi}{3} (R_0 - x)^3 = \frac{4\pi}{3} R_0^3 (1 - \alpha) \quad (8)$$

Следовательно,

$$x = R_0(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})$$

$$F(\alpha) = (1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = \frac{2kD\tau}{R_0^2} = k_{я}\tau \quad (9)$$

Варианты модельных зависимостей $\alpha(t)$

Вид различных
зависимостей $\alpha(t)$

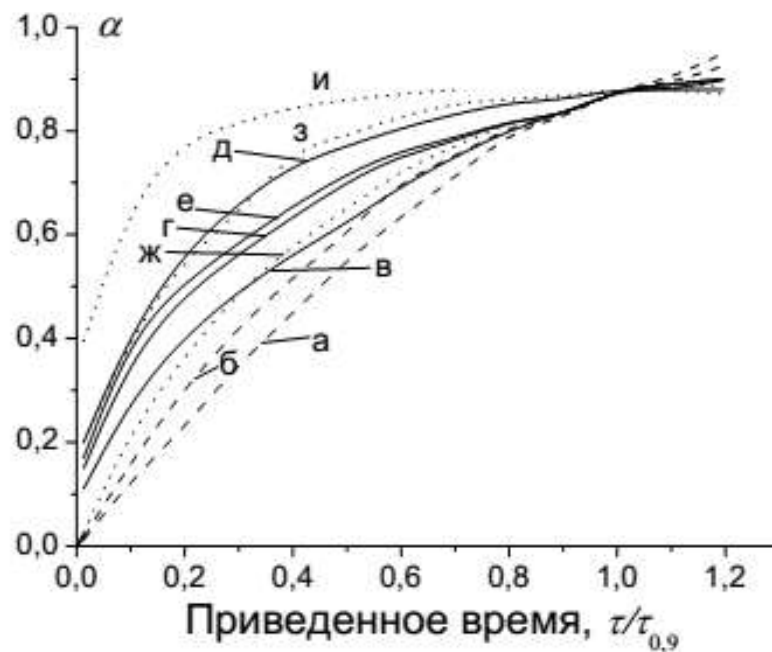
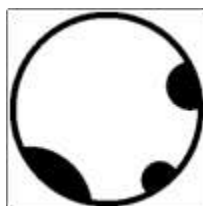
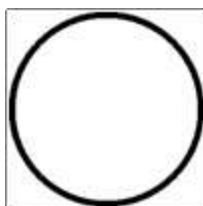


Рис. 41 Графики для экспоненциального закона (а), уравнений сжимающейся площади и сжимающегося объема (б), для диффузионно-контролируемых реакций, протекающих в одном (в), двух (г), трех (д) направлениях, для уравнения Гинстлинга-Браунштейна (е), для реакций первого (ж), второго (з) и третьего (и) порядков.

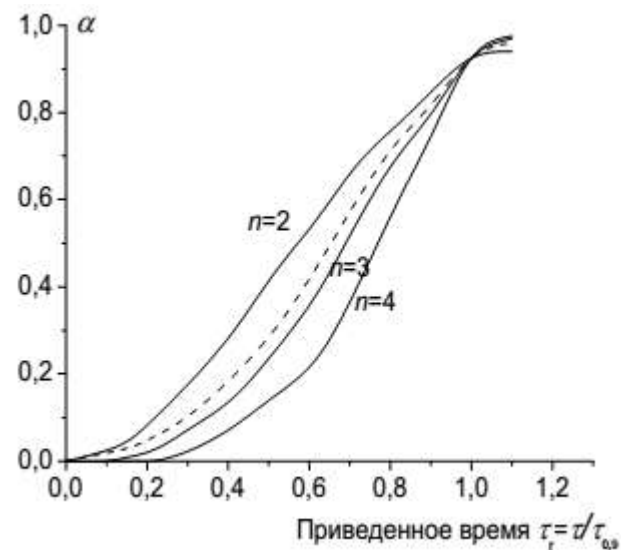
Варианты модельных зависимостей $\alpha(t)$

3 Скорость зародышеобразования конечна. Зародыши растут и перекрываются

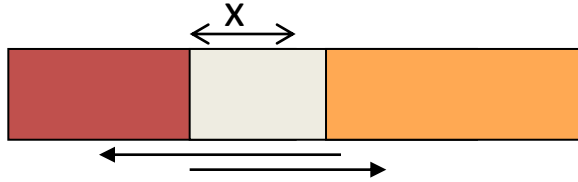


Решено очень много сложных задач.... Но чаще всего используется эмпирическое уравнение Аврами-Ерофеева
 n – эффективный параметр (детали механизма зародышеобразования)

$$[-\lg(1 - \alpha)]^{1/n} = k\tau$$

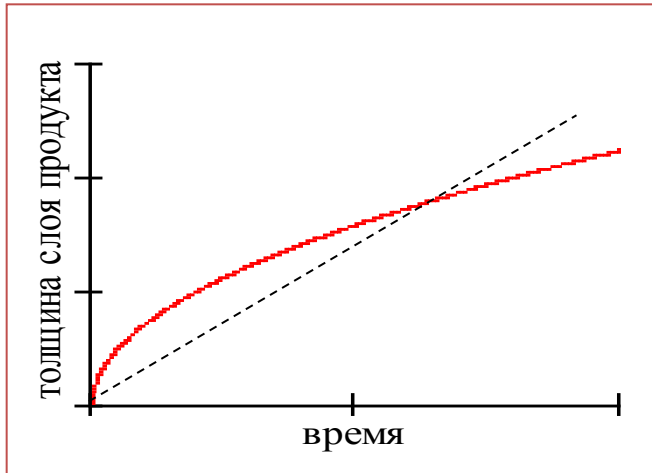


Параболический закон (Тамман, 1920)



$$\frac{dx}{dt} = \kappa_1 \frac{1}{x}, \quad x^2 = 2\kappa_1 t + C$$

Параболический закон увеличения толщины прослойки продукта (x) между реагирующими фазами



$$\frac{dx}{dt} = v_A \mathbf{j}_A + v_B \mathbf{j}_B$$

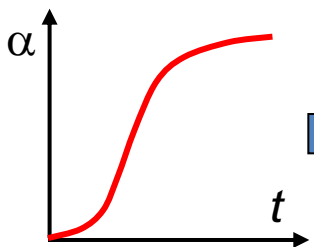
$$\mathbf{j}_i = -N_i u_i \frac{\Delta\mu_i}{x}, \quad u_i = \frac{D_i}{RT}, \quad N_i = \frac{1}{v_i},$$

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{D_A}{RT} \frac{\mu_A(0) - \mu_A(x)}{x} - \frac{D_B}{RT} \frac{\mu_B(x) - \mu_B(0)}{x},$$

$$k = -\frac{D_A}{RT} (\mu_A(0) - \mu_A(x)) - \frac{D_B}{RT} (\mu_B(x) - \mu_B(0))$$

Характер образования и роста зародышей	Тип и симметрия процесса	Стадии, определяющие скорость процесса			
		Скорость диффузии реагента через слой продукта реакции			
		$g(\alpha)$	$f(\alpha)$	m	N
Зародышеобразование по степенному закону; скорость зародышеобразования определяет скорость процесса в целом	Линейный	$2\alpha^2$	α^{-1}	-1	0
	Квадратичный				
	Кубический				
	Степенной				
	Экспоненциальный				
	Автокаталитический (уравнение Праута — Томпкина)				
	Автокаталитический обобщенный				
	Автокаталитический (уравнение Рогинского — Шульца)				
Постоянная скорость зародышеобразования	Двухмерный рост зародышей	$1/2[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	1/2	0,77
	Трехмерный рост зародышей	$2/5[-\ln(1-\alpha)]^{2/5}$	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/5}$	3/5	0,63
Нулевая скорость зародышеобразования при постоянном числе зародышей	Двухмерный рост зародышей	$[-\ln(1-\alpha)]$	$1-\alpha$	0	1
	Трехмерный рост зародышей	$2/3[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	2/3	0,7
Зародышеобразование по степенному закону; скорость зародышеобразования определяет скорость процесса в целом	Линейный	α	1	0	0
	Квадратичный	$2\alpha^2$	$\alpha^{1/2}$	1/2	0
	Кубический	$2/3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$	1/3	0
	Степенной	$\frac{1}{m} \alpha^m$	$\alpha^{1/m}$	$1-1/m$	0
	Экспоненциальный	$\ln \alpha$	α	1	0
	Автокаталитический (уравнение Праута — Томпкина)	$\ln[\alpha/(1-\alpha)] + C$	$\alpha(1-\alpha)$	1	1
	Автокаталитический обобщенный				
	Автокаталитический (уравнение Рогинского — Шульца)		$\alpha^{2/3}(1-\alpha)^{2/3}$	2/3	2/3
Постоянная скорость зародышеобразования	Двухмерный рост зародышей	$1/3[-\ln(1-\alpha)]$	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	2/3	0,7
	Трехмерный рост зародышей	$1/4[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	3/4	0,66
Нулевая скорость зародышеобразования при постоянном числе зародышей	Двухмерный рост зародышей	$1/2[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	1/2	0,77
	Трехмерный рост зародышей	$1/3[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	2/3	0,7
Применение уравнения Иохансона — Меля — Авраами — Ерофеева — Колмогорова без выделения возможных стадий		1)		2/3	2/3
		$1/5[-\ln(1-\alpha)]^{1/5}$	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{4/5}$	3/4	3/4
		$(\kappa t \approx 1)$		0,73	0,68
Мгновенное зародышеобразование. Реагирующая частица изменяется гомотетично	Двухмерная симметрия	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$	$\approx [-\ln(1-\alpha)]^{-1}$		
	Простая трехмерная симметрия	$3/2[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	$(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$		
	Трехмерная симметрия (уравнение Гистлинга — Браунштейна)	$2/3[1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}]$	$[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$		
	Трехмерная симметрия	$k \times \ln r$			
	Противодиффузия (уравнение анти-Яндера)	$2/3[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$	$[(1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$		
Диффузия с уменьшением активности реагента	$2/3[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^2$	$[(1-\alpha)^{4/3}[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$			
Применение уравнения Иохансона — Меля — Авраами — Ерофеева — Колмогорова без выделения возможных стадий					
Мгновенное зародышеобразование. Реагирующая частица изменяется гомотетично	Двухмерная симметрия	$1/2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	$(1-\alpha)^{1/2}$	0	1/2
	Простая трехмерная симметрия	$1/3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$(1-\alpha)^{2/3}$	0	2/3
	Трехмерная симметрия (уравнение Гистлинга — Браунштейна)				
	Трехмерная симметрия				
	Противодиффузия (уравнение анти-Яндера)				
	Диффузия с уменьшением активности реагента				

Формально-кинетический анализ



$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = f(\alpha)$$



«механизм»

- Зарождение и рост
- Геометрия реакции
- Аррениусовские параметры
- Формальный порядок реакции

Получаемые параметры
противоречивы и
неоднозначны



Необходимо развивать
макрокинетическое описание
процессов в реакционной зоне