

Б. ДЕЛЬМОН

**КИНЕТИКА
ГЕТЕРОГЕННЫХ
РЕАКЦИЙ**



INTRODUCTION
A LA CINÉTIQUE
HÉTÉROGÈNE

BERNARD DELMON
Docteur ès sciences.
Maître de Recherche
à l'Institut Français du Pétrole

Préface de
J. C. JUNGERS
Professeur de chimie-physique
Louvain

Б. Дельмон

**КИНЕТИКА
ГЕТЕРОГЕННЫХ
РЕАКЦИЙ**

Перевод с французского

канд. хим. наук

Н. М. БАЖИНА,

канд. хим. наук

Э. Г. МАЛЫГИНА,

В. М. БЕРДНИКОВА

Под редакцией

доктора хим. наук

В. В. БОЛДЫРЕВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

МОСКВА 1972

Книга написана известным специалистом в области химических реакций в твердой фазе Б. Дельмоном и посвящена рассмотрению кинетики процессов, протекающих в гетерогенных системах, которые, как известно, играют большую роль в современной химии и технике. Книга выгодно отличается от других изданий близкой тематики тем, что наряду с изложением теории кинетики гетерогенных реакций в ней приведены подробные практические расчеты отдельных гетерогенных систем.

Предназначена для работников научно-исследовательских институтов и инженеров промышленных предприятий в области металлургии, материаловедения, технологии строительных материалов, производства катализаторов для химической промышленности, кино- и фотоматериалов, технологии полупроводниковых материалов, порохов и взрывчатых веществ. Книга будет полезна также студентам химических и химико-технологических вузов при изучении курса физической химии.

Редакция литературы по химии

ПРЕДИСЛОВИЕ

Среди множества книг по гетерогенным процессам, вышедших в последнее время как у нас, так и за рубежом, к сожалению, очень немного таких, которые одновременно с подробным и обстоятельным изложением теоретических вопросов реакций с участием твердых веществ представляли бы и удобное практическое руководство для исследователей, работающих в области гетерогенных систем. Именно такой является предлагаемая вниманию советского читателя книга Б. Дельмона — известного физико-химика, руководившего в свое время программой исследований в области гетерогенных реакций, проводимой французским Институтом нефти.

Материал книги условно можно разделить на три части. Поскольку гетерогенные химические реакции, как это сейчас хорошо известно, отличаются от реакций в газах и жидкостях, первая часть посвящена описанию специфических особенностей гетерогенных реакций (протеканию реакции через образование зародышей продукта и их рост, локализации процесса на границе раздела фаз и т. д.). Эти особенности — причина того, что исследование гетерогенных процессов требует специальных методики и техники эксперимента. Поэтому вторая часть относится к экспериментальным методам. Автор подробно изложил правила выбора оптимальных условий для исследования конкретных систем, приемы, необходимые для выделения кинетической стадии из сложной цепочки последовательных процессов характерных для гетерогенных реакций, правила выбора оптимальных условий массо- и теплопередачи в экспериментальной установке для изучения кинетики гетерогенных реакций и т. д. — все это может оказаться весьма ценным для исследователей-экспериментаторов.

Третья, основная часть книги посвящена методам кинетического анализа для различных случаев гетерогенных реакций, начиная с процессов одновременно происходящих по всей поверхности твердого вещества, и кончая процессами, идущими через образование и рост зародышей. Рассмотрены различные варианты гетерогенных реакций, сопровождающихся зародышеобразованием (случаи, когда зародыши образуются на поверхности, в объеме и когда образование одного зародыша инициирует образование новых зародышей и т. д.). Часть изложенного материала представляет собой результаты исследований в области кинетики гетерогенных реакций самого Дельмона — в настоящее время признанного авторитета в этой области.

Процедуру кинетического анализа с использованием различных уравнений автор иллюстрирует хорошо подобранными конкретными примерами из области кинетики гетерогенных реакций; в книге приводится множество вспомогательных таблиц, номограмм и т. д. Все это должно существенно

помочь читателям при работе с книгой, особенно экспериментаторам.

Книга Дельмона, безусловно, представит большой интерес для советского читателя, тем более что на русском языке подобных книг вообще нет, а потребность в них возрастает с каждым годом. Она предназначена для работников научно-исследовательских институтов и специалистов в области металлургии, технологии строительных материалов и химической технологии, промышленности взрывчатых веществ, фотоматериалов и т. д. Кроме того, она будет полезна студентам вузов при изучении курса физической химии.

В. Болдырев

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ К ФРАНЦУЗСКОМУ ИЗДАНИЮ

Исследования, которые начиная с 1955 г. провел Б. Дельмон в аспирантуре Лувенского университета (1959 г.) и затем в Гренобльском университете (1965 г.), входят в научную программу французского Института нефти по изучению восстановления железных руд природными газами.

В ходе работ по этой программе, первоначально основанной только на термодинамических данных, довольно скоро стал ощущаться недостаток сведений по кинетике гетерогенных процессов и общих экспериментальных принципов. Возникла необходимость выяснить механизм реакций, протекающих с участием твердых веществ. Этим и занялся Дельмон.

Как известно, химическое превращение обычно состоит из совокупности отдельных процессов, и лишь проанализировав сначала простые случаи, можно переходить к более сложным. Именно таким образом, проведя тщательное экспериментальное исследование определенного числа элементарных реакций, Макс Боденштейн в начале века заложил основы кинетики гомогенных процессов.

Осуществить то же самое в области кинетики гетерогенных реакций — задача более сложная и экспериментально менее разрешимая, что фактически и определило ее замедленное развитие.

В гомогенной среде аналитические концентрации реагентов относительно легко измеримы и достаточно просто связаны с концентрациями реакционноспособных частиц, скорость превращения которых определяет кинетику всего процесса. Иначе обстоит дело в гетерогенном катализе, где концентрации в жидкой и газообразной фазах связаны с концентрациями адсорбированных частиц законами равновесия, в которых роль твердого вещества до сих пор не выяснена. Хотя механизм процессов в адсорбированной фазе не установлен, формальную кинетику процесса можно определить в том случае, если площадь поверхности катализатора и его природа не изменяются.

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

Вначале результаты исследования гетерогенных реакций пытались объяснять с помощью понятий, заимствованных в области кинетики гомогенных реакций; так, процесс, зависимость глубины протекания которого от времени изображается в виде сигмовидной кривой, сравнивали с автокаталитической реакцией. Некоторые исследователи до сих пор придерживаются такого способа интерпретации данных.

В действительности гетерогенная реакция сложнее. Из наблюдений по образованию новой фазы при кристаллизации или конденсации, как и по разложению кристаллических солей, можно представить себе, что даже в простейшем случае превращение твердого вещества осуществляется в несколько стадий, связанных с образованием и ростом зародышей на поверхности твердого вещества; в результате создается реакционная поверхность раздела, постепенно углубляющаяся в образец. Эти этапы имеют различный

характер, поэтому возможны многочисленные варианты кинетического описания реакционной схемы. Для одной и той же реакционной системы скорость процесса зависит от структуры и текстуры твердого вещества, наличия дефектов в кристаллической решетке и содержания различных примесей. В то время как относительно просто воспроизвести гомогенную систему, идентичную заданной, и управлять ею, кинетические свойства твердых веществ зависят от множества параметров и переменных, существенных еще на стадии изготовления образцов.

Для точного определения состава и морфологии образцов требуется не только дорогостоящая и разнообразная аппаратура, но в еще большей степени проницательность при интерпретации полученных данных. Наконец, чтобы избежать влияния факторов неизвестного происхождения, при проведении экспериментов следует строго придерживаться выбранной методики. Для локализации реакции в твердом веществе и уточнения смысла кинетических параметров необходимо использовать некоторые дополнительные методы.

В работе Дельмона сделан общий обзор и одновременно дана ясная картина превращения твердого вещества. Таким образом, создана превосходная основа для преподавания этой области науки.

Анализируя гетерогенные процессы, автор сравнивает возможности различных типов аппаратов и указывает, каким образом можно учесть роль диффузии и описать саму реакцию. Он выдвигает ряд положений и правил, с помощью которых можно получить существенные кинетические данные. При этом подчеркивается важность дополнительных физических методов не только для характеристики исходного реагента, но и для выявления типа кинетики изучаемого превращения, а также уточнения механизма отдельных стадий. Автор указывает на необходимость соблюдения предосторожности при обработке результатов, в частности при выборе математической модели, предназначенной для интерпретации хода процесса и определения основных параметров различных стадий превращения. Для упрощения расчетов, зачастую весьма трудоемких, он приводит множество численных таблиц и систем графиков.

Таким образом, эта работа, иллюстрированная хорошо подобранными примерами, может служить для исследователей одновременно полезным руководством и достаточно точным справочником.

Теперь проанализируем возможность практического применения настоящей работы.

Технологические операции, с помощью которых осуществляются различные превращения твердых веществ, используемые, например, в металлургии, основаны почти исключительно на термодинамических расчетах. Поскольку в последних не учитывается время и вообще они справедливы только для равновесных состояний рассматриваемой системы, из них нельзя получить указаний относительно скорости и преимущественного направления процесса в реакционной смеси. Повышение температуры приводит к более энергичной реакции в гетерогенной системе, следовательно, элементарные стадии всего процесса нуждаются в энергии активации, как и гомогенные реакции. Чувствительность отдельных стадий к изменению температуры неодинакова; чаще всего наименьшую чувствительность проявляет процесс зародышеобразования.

С этой точки зрения совершенно очевидна практическая ценность исследований автора по искусственному зародышеобразованию, так как применение последнего позволяет снизить температуру процессов и более избирательно ориентировать их в нужном направлении, а также, можно надеяться, ограничить обжиг халькопирита стадией образования сульфата. Аналогичную картину можно наблюдать в случае восстановления окиси никеля в бедных минералах без воздействия на окись железа.

Очевидно, эти принципы, используемые пока только при изготовлении катализаторов, найдут применение и в других областях.

Наоборот, в целях предупреждения некоторых типов коррозии может оказаться полезным борьба с зародышеобразованием.

Появляются возможности для контроля процесса продвижения фронта реакции не только в химических превращениях, но и при кристаллизации из растворов. Такого рода вмешательство в ход процесса должно быть проще и экономичнее обычных способов разделения. Правильное использование такого подхода может помочь даже в разделении на составляющие некоторых рацемических смесей. Помещая в раствор маленькие кристаллы одной формы и большие кристаллы другой, можно получить смесь оптических изомеров, которую затем легко разделить простым просеиванием. Этот метод, известный еще со времен Пастера, находит промышленное применение в химическом производстве аминокислот.

Приведенные примеры показывают не только возможности кинетики гетерогенных процессов, но и значительное разнообразие областей их применимости.

Необходимо также указать на те выгоды для фундаментальных исследований, которые можно извлечь из промышленной практики.

Чаще всего внедрение каких-либо научных достижений проходит через стадию лабораторных испытаний тех методов контроля, точность, надежность и воспроизводимость которых возрастает с увеличением масштабов опытов. Но при этом неожиданности, с которыми встречаются при работе с большими количествами веществ, и различные наблюдения, которые могут быть сделаны в ходе таких опытов, нередко выдвигают проблемы, неощутимые в лабораторных экспериментах вследствие прерывистого характера явлений и малых количеств превращаемых веществ. Более того, указания и рекомендации исследований по обеспечению безопасности и надежности соответствующих промышленных операций должны вызывать у практиков встречный интерес к фундаментальным исследованиям, что создает благоприятные условия для крупномасштабного экспериментирования.

Именно сочетание глубокого теоретического подхода с практической целенаправленностью является несомненным достоинством настоящей книги.

Ж. К. Юнгера

Профессор кафедры физической химии
Лувенского университета

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

1955 год для французского Института нефти был периодом наиболее быстрого роста. Одновременно с этим руководители института вели поиски основного научного направления, развитие которого могло бы принести большую пользу современной промышленности. Одной из проблем, в разработке которой было решено участвовать, оказалась кинетика химических превращений твердых веществ. Исследования в этой области послужили основой для написания настоящей книги, предлагаемой вниманию советского читателя.

В связи с появлением ряда важных практических проблем, требовавших решения, первые исследования в области кинетики гетерогенных процессов были посвящены восстановлению окислов металлов природным газом.

Однако уже тогда было ясно, что кинетика гетерогенных процессов может быть основой и для других областей, в частности для гетерогенного катализа. Действительно, катализаторы представляют собой твердые вещества, которые должны обладать совершенно определенными свойствами для проявления достаточной активности и селективности в течение довольно длительного времени. Их получение связано с длинной последовательностью превращений, полностью относящихся к химии твердых тел: осаждение, созревание (выдерживание до полной пропитки), термическое разложение, восстановление водородом и т. д. Очевидно, что для получения катализаторов высокого качества необходимо в совершенстве знать эти превращения, хотя бы потому, что стоимость катализаторов обычно высока. С другой стороны, механизмы каталитических процессов и процессов, происходящих на поверхности раздела фаз в ряде превращений твердых веществ (например, восстановлении окислов), похожи в некоторых отношениях. Это сходство, касающееся как диффузионных процессов, так и процессов, связанных с перестройкой химических связей, позволяло надеяться, что фундаментальное изучение превращений твердых веществ будет способствовать лучшему пониманию природы каталитического акта.

В дальнейшем эти предположения в значительной мере оправдались, и кинетика гетерогенных процессов получила широкое распространение в металлургии. При конструировании реакторов и разработке технологических процессов обязательно учитывалась кинетика химических процессов. В настоящее время можно привести сотни публикаций, посвященных только кинетике восстановления окиси железа природным газом.

Что же касается катализа, то автору и группе его сотрудников удалось на основе достижений химии твердого тела создать новые катализаторы, существенно улучшить активность, селективность и устойчивость некоторых уже известных катализаторов и провести достаточно глубокий анализ механизма действия различных катализаторов.

Однако кинетика гетерогенных процессов и химия твердых тел вторгаются и в другие области. Вплоть до второй мировой войны теоретическая химия и химическая технология развивались в основном применительно к органическим веществам и неорганическим электролитам. После войны основное внимание уделялось изучению материалов, т. е. твердых веществ, обладающих различными свойствами, изучать которые было гораздо труднее.

После создания новых полимеров сама органическая химия была ориентирована на твердые материалы. Поэтому вполне логично, что физика и химия твердых тел приобрели особое значение для современной техники.

Результаты исследований, проведенных автором, убедительно показали, что от состояния химии твердых тел и кинетики гетерогенных процессов существенно зависит развитие многих областей науки и техники. Автор сознает, что настоящая работа имеет частный характер и не претендует на решение всех проблем. Тем не менее он вправе заявить, что кинетика гетерогенных процессов незаменима в самых разнообразных областях, таких, как производство цемента, высокоактивных поглотителей, пигментов и смесей окисей для электронных устройств; изготовление порошкообразных ингредиентов; создание сложных или высокопрочных материалов; изучение превращений некоторых минералов в почвах; селективное выщелачивание, обжиг, сгорание твердых веществ в топках и ракетах; порошковая металлургия; изготовление пористой или плотной керамики; очистка газов с помощью адсорбции или хемосорбции на твердых веществах и т. д. Все больше и больше химия твердого тела внедряется в органическую химию. Так, в частности, при изучении кристаллической структуры некоторых полимеров оказалось, что серия разработанных нами кинетических моделей может составлять основу для анализа этого явления.

Ряд глубоких исследований в области химии твердого тела проведен в СССР. Несмотря на языковой барьер, библиография, приводимая в статьях, издаваемых на английском и французском языках, включает обычно значительную часть ссылок на работы советских авторов (нередко до половины). Эта пропорция, несомненно, является мерой вклада в науку, вносимого советскими учеными.

Автор считает своим долгом поблагодарить советских специалистов за высокую честь, оказываемую ему изданием этой книги в стране, давшей много известных работ в области кинетики гетерогенных процессов.

В заключение автор хочет познакомить советских читателей с именами тех, кому он глубоко признателен за поддержку в ходе исследований и редактирования настоящей работы: это Ж. К. Юнгера, профессор кафедры физической химии Лувенского университета, Ж. К. Баласоню, заместитель генерального директора французского Института нефти, профессор И. Неель, лауреат Нобелевской премии по физике за 1970 г.

Январь 1971 г.

Б. Дельмон

Лаборатория химии твердого тела и катализа Лувенского университета

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в химической промышленности должны быть созданы все условия, необходимые для ее быстрого развития. Высокие темпы роста достаточно отчетливо наблюдаются и в некоторых областях металлургии; в общем они характерны для отраслей тяжелой промышленности, производящих твердые материалы. Действительно, твердые материалы находят очень широкое применение. Ищут, открывают и производят бесчисленное множество новых веществ, обладающих особыми химическими, механическими, электрическими, термическими, магнитными, ядерными и другими свойствами. Даже в таких традиционных областях, как черная металлургия, развитие техники может поставить совершенно новые задачи, например получение металлов путем прямого восстановления газом. Кроме того, улучшение устаревшей технологии жизненно необходимо вследствие конкуренции со стороны аналогичных методов и потребности производить материалы более высокого качества и, что особенно важно, максимальной чистоты.

Однако, применяя только технологические средства, невозможно решить все возникающие проблемы. Постоянно ощущается необходимость все более совершенными способами овладеть различными физическими и химическими процессами, играющими роль на различных стадиях производства.

Известно, что значительная доля усилий, затрачиваемых сейчас на химические исследования, направлена на синтез новых соединений, а также на поиски новых реакций. Между тем все больший размах приобретает изучение непосредственно самого химического акта, т. е. процесса перераспределения связей между реагирующими частицами. Это обусловлено тем, что возможности управления химическим актом возникают только в том случае, когда найдены и проанализированы все параметры, определяющие химический акт. Фундаментальные исследования имеют также существенное значение в разработке новых способов производства. Часто даже невозможно отличить задачи прикладных исследований от задач сугубо научных, продиктованных только одним желанием — познать окружающую природу.

Описательная химия, термодинамика, кинетика, теоретическая химия и многие другие физические дисциплины пытаются различными способами проникнуть в механизм химического акта. Среди них кинетика, вооруженная современными физическими средствами, занимает особое положение. Дело в том, что она ставит своей задачей количественно связать непосредственные проявления этого акта — направление химического процесса и его скорости — с теми факторами, от которых зависит химический акт. С помощью полученных закономерностей можно найти точные условия, в которых на молекулярном уровне происходит перераспределение связей.

Об особом положении кинетики говорит и ее частое использование в различного рода работах. За исключением научных исследований и исследований описательного характера, отсутствуют работы, которые, по крайней мере в отдельных вопросах, не использовали бы кинетических представлений.

В химической промышленности реакции, происходящие с участием твердых веществ, начинают постепенно вытеснять химические реакции в газообразной и жидкой фазах. Однако роль фундаментальных, особенно кинетических, исследований в этой области не представлялась достаточно ясной вплоть до последних лет. Такого положения не было в области гетерогенного катализа, что способствовало его быстрому развитию. В других областях, хотя и с некоторым опозданием, имеющийся пробел быстро заполняется.

1.1. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Реакции, происходящие с участием одного или нескольких твердых тел, относятся к гетерогенным реакциям.

Область химии гетерогенных реакций чрезвычайно широка. С кинетической точки зрения к гетерогенным необходимо отнести не только реакции, в которых реагенты, катализатор и продукты находятся в разных фазах, но и те реакции, в которых существует различие в составе в разных частях реакционной системы. Это различие может вызываться, например, недостаточной гомогенностью системы или разницей в скоростях реакции в разных точках химической смеси.

В качестве гетерогенных следует также рассматривать реакции горения однородных по составу газовых смесей; гетерогенность такой системы обусловлена тем, что реагенты и продукты находятся по разные стороны от фронта пламени.

Можно привести примеры таких систем, в которых, несмотря на гетерогенность реакционной смеси, процесс не имеет характеристик гетерогенной реакции.

Если продукты реакции образуют фазу, отличную от фазы реакционной смеси, то их появление может не оказывать влияния на гомогенный процесс. Такие случаи наблюдаются в жидких реакционных средах, когда продукты удаляются в виде газа или твердого осадка. Однако это возможно только в том случае, когда поверхность, образующаяся между новой фазой и фазой реакционной смеси, не влияет на ход процесса. Например, на поверхности раздела не происходит новых реакций, отличных от реакции в гомогенной фазе.

С другой стороны, если реагенты обладают даже незначительной растворимостью в каждой из имеющихся в системе фаз, то реакция в каждой фазе может быть гомогенной при условии, что поддерживается равновесный состав.

Необходимо также отметить, что некоторые химические процессы могут включать в качестве одного из этапов гетерогенную стадию: в некоторых цепных реакциях зарождение и обрыв цепей происходят на стенках реактора, в то время как реакция продолжения цепи осуществляется только в гомогенной фазе.

Если даже ограничиться строго гетерогенными реакциями, т. е. такими, в которых реагирующие соединения находятся в различных фазах, то и в этом случае число типов реакций велико в соответствии с числом различных фаз, фигурирующих в каждой из двух сторон химического уравнения. Для того чтобы убедиться в этом, достаточно привести несколько примеров реакций в системах, в которых имеется только две фазы: фаза реагентов и фаза продуктов. Схема, приведенная на рис. 1.1, дает общее представление о многообразии этих процессов.

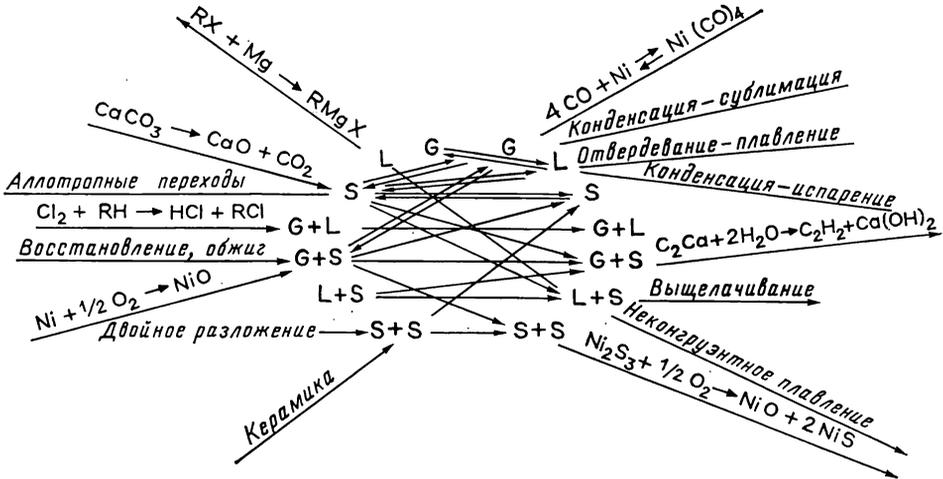
Сначала упомянем о чисто физических процессах испарения или сублимации, когда исходные вещества находятся в конденсированной фазе, а продукты — в газообразной; эти два типа процессов можно описать следующими уравнениями:



и



где G, L и S — газообразная, жидкая и твердая фазы соответственно.



Р и с. 1.1.

Среди процессов, в которых участвуют только две фазы, необходимо также отметить процессы плавления и аллотропные переходы в твердых телах:

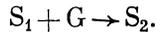


и



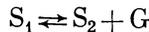
В этих явлениях физические процессы локализованы на поверхности раздела двух фаз.

В качестве примера наиболее простой химической реакции можно привести реакцию окисления металла:



В случае окисления никеля, так же как и в некоторых других случаях, эта реакция лимитирована процессом диффузии, происходящей в плотном слое окисла, покрывающего металл.

Напротив, разложение карбоната кальция

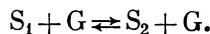


представляет собой пример реакции, в которой лимитирующая стадия локализована вблизи поверхности раздела двух твердых тел.

Явления, происходящие на поверхности, ограничивают в принципе скорость большинства реакций, относящихся к следующим двум типам:

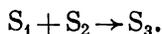


и



Образование карбонила никеля и его разложение — пример реакций первого типа; обжиг пирита или восстановление твердых веществ газом — примеры реакций второго типа.

Среди реакций простых типов можно еще упомянуть о реакциях, протекающих с участием трех твердых фаз:

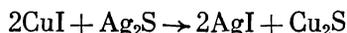


К этому типу относятся реакции образования силикатов, титанатов, молибдатов различных металлов из окислов металлов и из окислов кремния, молибдена и титана (SiO_2 , MoO_3 , TiO_2). Эти реакции лимитированы различными диффузионными процессами.

К реакциям более сложных типов можно отнести, например, реакции двойного разложения в твердой фазе:



или



или реакции, в которых появляется несколько фаз промежуточных продуктов между фазой реагента и фазой конечного продукта: это реакция восстановления окиси железа Fe_2O_3 окисью углерода при $1000^\circ C$, в ходе которой можно наблюдать между фазой исходного окисла и металлической фазой две различные чередующиеся фазы: Fe_3O_4 и FeO . Описание этих явлений с кинетической точки зрения достаточно сложно. Число различных типов реакций резко возрастает с увеличением числа реагентов и продуктов. Согласно этому, сильно усложняется и кинетическое поведение системы.

1.2. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

За исключением нескольких процессов частного характера, таких, как реакция между двумя фазами частично смешивающихся жидкостей, о которых говорилось выше, гетерогенные реакции, несмотря на их многообразие, обладают некоторыми общими фундаментальными закономерностями.

Химическое превращение в гетерогенных системах не может происходить в любой точке пространства, как, например, в случае реакций, протекающих в гомогенной системе, в которых химический акт может происходить в результате случайных столкновений между реагирующими частицами. Молекулярные превращения должны осуществляться на контакте между фазами. Если одна из фаз представляет собой твердое вещество, то речь может идти о более или менее протяженной области непосредственно вблизи твердого тела, в которой атомы и молекулы твердого соединения доступны другим реакционным частицам. Даже если твердое вещество — всего лишь продукт реакции, как, например, при осаждении или в реакциях разложения газобразных веществ, то и в этих случаях довольно часто реакция развивается на поверхности твердого тела. Это следует из образования в реакциях ограниченного числа крупных частиц, в то время как можно было бы ожидать, вследствие легкости протекания реакции в жидкой фазе при случайных соударениях, появления бесчисленного множества мелких частиц, каждая из которых содержит по нескольку атомов или молекул. Следовательно, во всех гетерогенных превращениях существует реакционная зона, как правило, малой толщины, разделяющая две области пространства, занятые веществами различного состава и с различными свойствами. В общем под зоной можно понимать *фронт реакции* в соответствии с только что данным определением.

Именно фронт реакции характеризует гетерогенные процессы с кинетической точки зрения. Действительно, фронт реакции отчетливо проявляется

только при гетерогенном превращении, даже если реагенты и продукты находятся в газообразной форме. Напротив, некоторые реакции, протекающие с участием нескольких частично смешивающихся между собой фаз, могут быть гомогенными с кинетической точки зрения.

Возникновение фронта реакции обусловлено различными причинами, которые можно объединить в две группы.

В некоторых случаях образование фронта реакции вызвано относительной медленностью процессов диффузии. Вследствие этого, например, устанавливается фронт пламени при горении некоторых газовых смесей: смещение и глубина этого фронта зависят от диффузии ионов или радикалов, инициирующих реакцию. Если представить себе, что скорость диффузии бесконечно велика, то реакция произойдет сразу во всем объеме газа. С другой стороны, чем медленнее происходит диффузия, тем тоньше зона реакции и тем медленнее она перемещается (впрочем, и другие факторы, такие, например, как теплообмен, могут играть здесь определенную роль).

Еще один пример также позволяет показать роль диффузии. Речь идет о реакции в пористом слое образца, через который проходит газообразный реагент. Диффузия, вообще говоря, не может обеспечить полной однородности газообразной фазы в свободном пространстве пор, и поэтому наблюдается значительное обеднение состава газовой смеси между входом и выходом из реактора. Если в реакцию способна вступать только та часть твердого вещества, которая находится в контакте с еще достаточно чистым газообразным реагентом, то реакционная способность газа будет падать по глубине слоя. Это явление довольно подробно исследовано для некоторых экспериментальных условий в случае восстановления окислов меди или никеля в потоке газа.

В других случаях существование фронта реакции обусловлено чисто химическими причинами: большой реакционной способностью атомов или молекул, находящихся на поверхности твердого реагента или на поверхности раздела двух имеющих фаз. Так, в частности, обстоит дело с переходами между двумя аллотропными формами твердого вещества; известно, что процесс происходит в основном на поверхности раздела двух фаз. Если фронт реакции вызван химическим процессом, локализованным на поверхности раздела двух фаз, то можно достаточно точно говорить о существовании *реакционной поверхности раздела*. Этот термин предполагает существование поверхности раздела двух различных фаз, на которой происходит химическая реакция.

Понятие о реакционной поверхности раздела возникло в результате анализа большого числа экспериментальных данных, например из анализа явлений, происходящих при дегидратации пентагидрата сульфата меди. Некоторые кристаллы этого вещества могут в течение долгого времени не реагировать в таких экспериментальных условиях, когда они, согласно термодинамике, должны были бы разлагаться. Однако достаточно привести их в соприкосновение с дегидратированным продуктом и образовать реакционную зону, чтобы реакция прошла по всему твердому образцу. Поверхность контакта между исходным реагентом и продуктом довольно точно определяет понятие реакционной поверхности раздела.

Весьма вероятно, что принятое представление о реакционной поверхности довольно приближенно. Нет никакого сомнения в том, что в реальных системах поверхность, отделяющая две фазы с различными химическими и физическими свойствами, имеет очень малую толщину, например порядка размеров одной молекулы. Между тем известно, что поверхность фазы (твердой или жидкой) обладает свойствами, совершенно отличными от объемных свойств образца. Поэтому очевидно, что свойства поверхности раздела будут специфическими. Было бы точнее рассматривать эту поверхность как переходную зону, в которой происходит существенная перестройка кристалли-

ческой упаковки, снижаются напряжения между двумя кристаллическими решетками, происходит, по-видимому, сильное изменение химического состава и различные перестройки сопровождаются перемещением некоторого числа атомов или молекул.

По крайней мере то немногое, что известно о действительной структуре реакционной поверхности раздела, подтверждает простые представления о ней, изложенные выше. В настоящее время эти представления широко используются.

Для протекания реакции необходимо, чтобы реагирующие частицы попадали в реакционную зону. Только в случае плавления, затвердевания или полиморфных переходов, которые, впрочем, не являются химическими процессами, возникновение нового состава возможно при простом перемещении поверхности раздела без переноса вещества. Во всех остальных случаях реакция сопровождается *диффузией*. Если речь идет о реакции, в которой один из реагентов представляет собой твердое вещество, то очень часто диффузия обеспечивается молекулами жидкости или газа, окружающих твердое тело. Причем если жидкость или газ участвует в реакции, то диффузия происходит из объема жидкости или газа по направлению к реакционной поверхности раздела и в обратном направлении при образовании жидкости или газа в ходе реакции. Если перенос вещества происходит через плотный слой твердого продукта, то иногда возникают такие условия, что диффузия компонентов в твердой фазе происходит гораздо легче, чем диффузия жидкости или газа. Такие условия выполняются в некоторых реакциях окисления и в некоторых процессах потускнения металлов. Для протекания реакции между твердыми веществами совершенно необходимо, чтобы отдельные компоненты этих веществ могли диффундировать либо через твердые вещества, либо через промежуточную газообразную или жидкую фазу. Из рассмотренных примеров следует, что процессы диффузии весьма разнообразны; в частности, довольно заметна разница между процессом диффузии в твердой фазе и процессами диффузии в жидкой или газообразной фазе.

Следовательно, гетерогенные реакции характеризуются как процессом *химического превращения*, происходящего в пределах реакционной зоны или на реакционной поверхности раздела, если последняя существует, так и различными процессами *переноса вещества*, необходимыми для восполнения расхода реагирующих частиц и для удаления продуктов. Это свойственно всем гетерогенным реакциям в широком смысле этого слова, т. е. всем реакциям, в которых существует различие между разными частями реакционной системы.

Если ограничиться рассмотрением строго гетерогенных реакций, в которых участвуют вещества, находящиеся в термодинамически различных фазах, то можно сказать, что фронт реакции обязательно сводится к относительно узкой зоне, поскольку диффузия молекул вещества из одной фазы в другую невозможна. В этом случае часто говорят о реакционной поверхности раздела, а не о зоне реакции. Однако нужно помнить, что из применения этой терминологии не следует никаких выводов о причинах, вызывающих образование поверхности раздела: в зависимости от системы появление поверхности раздела можно связать с диффузионными явлениями или с химическими факторами.

К реакциям, происходящим с участием твердых веществ, относится большинство гетерогенных реакций, и их гетерогенность выражена более отчетливо, чем у остальных. Для удобства условимся, что термин *гетерогенные реакции* будет означать в дальнейшем только *такие реакции, в которых участвует одно или несколько твердых веществ в качестве реагента, продукта или катализатора*.

1.3. КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Общая скорость гетерогенного превращения всегда есть функция скоростей двух процессов: химической реакции и диффузии.

Следовательно, возможны реакции, протекающие согласно этим двум предельным случаям. С одной стороны, имеются процессы, скорость которых ограничена в основном скоростью химической реакции на поверхности раздела. В качестве почти идеального примера можно привести аллотропные превращения, для реализации которых диффузия не нужна. С другой стороны, существуют процессы, скорость которых лимитируется скоростью диффузии. Это преимущественно те процессы, для протекания которых необходим перенос вещества через слой твердой фазы, как, например, в реакциях окисления или в реакциях между твердыми веществами.

Большинство процессов по своему характеру являются промежуточными между этими двумя предельными случаями: скорости химических реакций сравнимы со скоростями процессов диффузии.

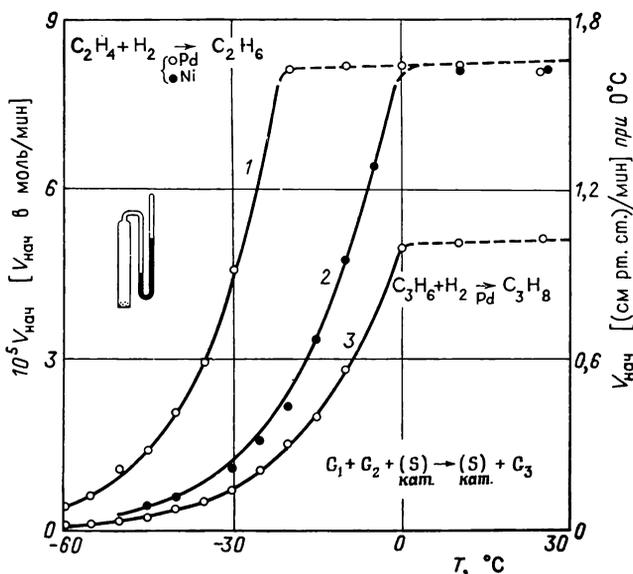
Впрочем, невозможно четко разграничить предельные случаи от промежуточных. Очень часто можно рассчитывать на то, чтобы ускорить или замедлить ту или другую группу процессов, если найти способ воздействия на одну из них. Пусть, например, диффузия происходит исключительно в жидкой или в газообразной фазе. Тогда можно полагать, что изменение температуры будет оказывать более сильное влияние на скорость химических реакций, чем на процессы диффузии. Этот эффект можно наблюдать и в некоторых гетерогенных каталитических реакциях. В этих случаях химические явления, происходящие на уровне почти идеальной и неподвижной поверхности раздела, отличаются от диффузионных явлений, роль которых сводится к переносу вещества между этой поверхностью и газообразной или жидкой фазой. В качестве хорошего примера можно привести гидрирование этилена или пропилена, катализируемое палладием или никелем (рис. 1.2): если реакция происходит в реакторе соответствующей формы, то можно в чистом виде наблюдать переход от области, в которой реакция лимитируется в основном химическим процессом с довольно большой энергией активации, к области, в которой скорость реакции лимитируется скоростью подвода реагента, слабо зависящей от температуры.

С чисто химической точки зрения, реакции, лимитирующиеся диффузией в твердом теле, допускают только описательное изучение, так как на ход этих реакций, по-видимому, трудно влиять, воздействуя непосредственно на сам химический акт.

Напротив, в реакциях, которые в большей или меньшей степени лимитируются процессами, происходящими на поверхности раздела, можно избежать лимитирующего влияния процесса диффузии благодаря применению специальных технологических средств: путем перемешивания жидкости или газа, размельчением или распылением твердого реагента или изменением экспериментальных условий. В этой группе процессов всегда основную роль играет химический акт, поскольку именно он определяет скорость процесса и от него зависит в конечном итоге природа химического превращения. Изучение химического акта представляется весьма важным не только в области тех реакций, которые лимитированы лишь процессами, происходящими на поверхности раздела, как, например, в аллотропных и полиморфных превращениях, но и, помимо каталитических процессов, во всех явлениях фазовых переходов, в процессах разложения, в реакциях образования жидких или газообразных продуктов из твердых реагентов, в реакциях, обратных реакциям осаждения и разложения, а также при восстановлении окислов и различных соединений, в процессах обжига и выщелачивания.

Реакции этого типа имеют значение как в многочисленных химических или металлургических процессах в промышленности, так и в процессах

коррозии, а также в других, на первый взгляд далеких областях науки, например в геологических процессах, связанных с метаморфизмом осадочных пород под действием воды.



Р и с. 1.2. Каталитическое гидрирование этилена и пропилена.

Кривая 1: $p_{C_2H_4} = p_{H_2} = 20$ см рт. ст. (Pd на алюминии, 240 мг); кривая 2: $p_{C_2H_4} = p_{H_2} = 20$ см рт. ст. (Ni, 190 мг); кривая 3: $p_{C_3H_6} = p_{H_2} = 10,5$ см рт. ст. (Pd на алюминии, 240 мг).

Гидрирование происходит в реакторе, форма которого (цилиндр диаметром 1,8 см, высотой 32 см) выбрана таким образом, чтобы можно было наблюдать влияние процессов диффузии. Катализатор нанесен тонким однородным слоем на дне реактора, установленного вертикально, и представляет собой палладий, осажденный на алюминии (промышленные образцы цилиндрической формы, содержащие приблизительно 0,5% палладия), или никель, полученный при восстановлении окиси никеля водородом при 350 °С. Цилиндрические образцы первого катализатора тонко измельчались. Приведенный вес образцов соответствует полному весу порошка. Протекание реакции регистрировалось манометрически. Величины начальных скоростей реакции выражены в молях прогидрированного олефина за одну минуту. Эти скорости рассчитаны из скоростей уменьшения давлений, измеренных авторами. Для реакции, протекающей при 0 °С, справа приведены значения уменьшения давления, измеренные в сантиметрах ртутного столба в минуту. В той области температур, где кривые проведены сплошной линией, рассчитанная энергия активации оказалась равной 8,5 ккал/моль. Это значение согласуется с величинами, ожидаемыми в таких процессах. Из рисунка видно, что скорость реакции не может превышать некоторого значения, определяемого положением пунктирной кривой в правой части рисунка. Следует предположить, что скорость реакции в этой области лимитируется процессом диффузии в газовой фазе. Современная теория позволяет достаточно хорошо описать явления, наблюдаемые в этом случае [Vandenbosch J., Jungers J. C., Bull. Soc. chim., 1965, 804—813].

Как уже говорилось, в этой книге будут рассмотрены только те реакции, протекание которых лимитируется химическими процессами, происходящими на поверхности раздела, и для которых при помощи разумно выбранных средств можно устранить влияние диффузии.

1.4. КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Если ограничиваются изучением кинетики химических реакций, протекающих в ходе гетерогенного процесса, то очень быстро обнаруживаются существенные трудности в проведении эксперимента и в его интерпретации. Действительно, число исследований в этой области относительно велико. Однако их авторы не смогли использовать накопленный опыт, чтобы, хотя бы эмпирически, найти правила, пригодные для дальнейшего использования.

Первая трудность обусловлена самой природой твердых веществ, химические свойства которых очень чувствительны к малейшим изменениям

состава, структуры или текстуры. Кроме того, структура и текстура твердых веществ довольно сложны и недостаточно изучены. В этом заключается основная причина тех затруднений, которые возникают при попытках получить удовлетворительную воспроизводимость результатов. Между тем развитие физики твердого тела позволяет надеяться на быстрый прогресс в этой области.

Другая существенная проблема состоит в отделении химического акта от диффузионных явлений. Как указывалось выше, диффузионные явления могут проявляться в зависимости от экспериментальных условий в большей или меньшей степени. Под этими экспериментальными условиями обычно понимают температуру, гранулометрическое распределение частиц в образце и геометрию сосуда, в котором происходит реакция. Однако и кинетические параметры — давление и концентрация — играют не менее важную роль, чем температура. Форма, структура и текстура твердых веществ, используемых в качестве реагентов, конструкция реактора, наряду с геометрическими характеристиками почти всех его частей, также существенны. Следует использовать различные методы исследования, чтобы быть уверенным, что данный результат отражает свойства исключительно химического акта. К сожалению, правила, которыми экспериментатор мог бы руководствоваться, немногочисленны, а те немногие, используемые эмпирически или интуитивно, ненадежны. Вызывает удивление, что крайне редко публикуются сведения о характеристиках той или иной пусть даже самой обычной аппаратуры.

Химические процессы в гетерогенных системах очень сильно отличаются от процессов, происходящих в гомогенных системах. Природа этих процессов значительно сложнее. Поэтому вплоть до последнего времени имелось очень мало методов их кинетического анализа. В частности, не существовало практически ни одной математической модели, которая одновременно была бы близкой к действительности и удобной для практического использования.

Назрела необходимость рассмотреть трудности, присущие кинетическому исследованию гетерогенных реакций, указать пути разумных экспериментальных исследований и, в частности, указать средства для выделения непосредственно химической стадии из налагающихся на нее явлений диффузии. В то же время необходимо привести некоторый набор правил для анализа самого химического акта, а также предоставить в распоряжение исследователя математический аппарат, позволяющий интерпретировать суммарный наблюдаемый процесс.

Все эти вопросы отражены в плане книги.

В первых двух главах описаны признаки, характерные для гетерогенных реакций, и определены основные константы.

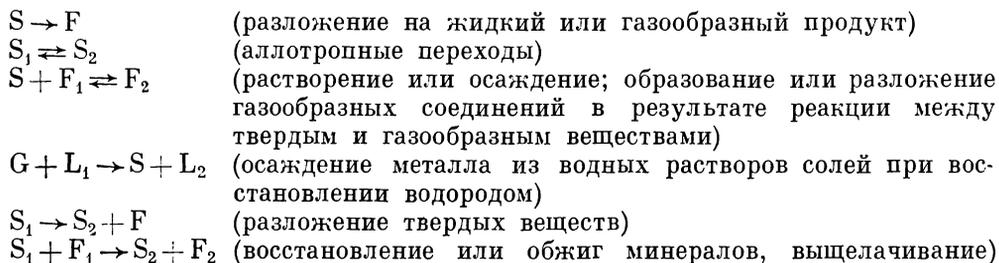
В следующих двух главах описаны общие принципы выделения химических процессов и изложены некоторые простые способы, позволяющие убедиться в том, что цель достигнута.

Остальная часть книги посвящена определению кинетических параметров химического процесса. Две первые главы этой части посвящены отбору твердых веществ и общим принципам исследования. Последние главы содержат описание теоретических методов интерпретации процессов на основе принципов классической кинетики.

Для более глубокого и полного изложения были использованы не только наши экспериментальные и теоретические результаты, но и еще некоторые другие работы, позволившие проиллюстрировать важные моменты в тех областях, в которых мы не располагали собственными данными. Такой способ изложения диктовался необходимостью более логичного построения книги. Однако нужно подчеркнуть, что основное внимание уделялось тому, чтобы представить с единой точки зрения, простой и ясной, насколько это возможно, те направления, в которых развиваются кинетические исследования.

В книге не рассмотрены различные работы, имеющие большое значение, но посвященные частным случаям. Иллюстративный экспериментальный материал основан на небольшом числе примеров, но таких, которые можно было бы использовать на протяжении всей книги.

Анализ экспериментальных работ по реакциям на поверхности раздела показывает, что детальное кинетическое исследование возможно только в том случае, когда в рассмотрение входит небольшое число фаз. По этой причине, приведенные в настоящей книге примеры относятся к реакциям относительно простых типов. Практически удобно ограничиться только такими превращениями, которые можно описать следующими уравнениями (S и F обозначают соответственно твердую фазу и фазу, содержащую жидкость или газ):



Эти реакции представляют собой простейшие примеры превращений, возможных в гетерогенных системах. По своей простоте они сравнимы в некоторой степени с бимолекулярными реакциями в газообразной фазе, на которых основывается практически вся кинетика гомогенных систем. Только эти реакции вследствие их относительной простоты можно использовать для достаточно детального, насколько это возможно, исследования, чтобы выявить те основные кинетические законы, которые описывают процессы на поверхности раздела. Следует заметить, что элементарные гетерогенные реакции не всегда просто ведут себя в кинетическом отношении из-за возможности непредвиденного влияния диффузионных процессов в некоторых экспериментальных условиях. Эта причина давно оказывает некоторое отрицательное влияние на развитие кинетики гетерогенных процессов.

Что касается более сложных процессов, то описание их поведения ограничено реальными возможностями кинетического анализа. В частности, при восстановлении окиси железа Fe_2O_3 окисью углерода в ходе реакции в качестве промежуточных продуктов образуется несколько твердых фаз (в этом случае проведение кинетического исследования невозможно). Так же трудны для изучения многочисленные реакции выщелачивания, в которых и газ и жидкость одновременно являются реагентами и в которых процессы, протекающие на поверхности раздела, очень сложны.

Правда, эти сложные процессы можно рассматривать как некоторое наложение простых реакций. Можно представить себе такой план действий, который основан на том, чтобы исследовать каждую из простых реакций в отдельности, а затем описать явление в целом. Тогда, чтобы объяснить кинетику восстановления окиси железа Fe_2O_3 , нужно будет последовательно исследовать восстановление закиси железа FeO на железе, потом восстановление магнитной окиси Fe_3O_4 и, наконец, восстановление окиси железа, используя каждый раз предыдущие результаты. В принципе исследование такого сложного случая можно свести к изучению большого числа элементарных стадий.

Глава 2

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Исследование реакций на поверхности раздела представляет собой довольно сложную проблему, даже если ограничиваться элементарными явлениями. Это обусловлено в основном двумя причинами.

Прежде всего недостаточно известны факторы, от которых зависят свойства твердых тел. Часто довольно трудно связать кинетическое поведение образца с его характеристиками, хотя эта задача очень заманчива и является одной из главных задач кинетического исследования. Даже если и не ставится задача детального изучения процесса, необходимо по крайней мере использовать идентичные образцы с воспроизводимыми свойствами, чтобы иметь возможность провести надежное кинетическое исследование. Однако не так легко получить серию образцов, удовлетворяющих этим требованиям.

Другая трудность часто вызвана сложностью процессов, протекающих на поверхности раздела, так как в действительности происходит не один, а большее число процессов с различными кинетическими характеристиками.

Настоящая глава начинается кратким описанием свойств твердого тела. Далее проводится общее рассмотрение процессов превращения, в которых участвуют твердые вещества.

2.1. ТВЕРДЫЙ РЕАГЕНТ

Хорошее введение в изучение твердого тела дано в книге Дармуа [1]. Необходимые сведения по кристаллографии можно найти в книге Эванса [2]. Для более детального ознакомления с физическими свойствами твердого тела можно рекомендовать книгу Киттеля [3] и относительно доступную теоретическую работу Зейтца [4]. Дополнительные сведения, которые могут представлять интерес для химика, собраны в книгах Гарнера [5] и Хауффе [6]. В них приведены многочисленные ссылки на более специальные работы.

Здесь дан очень краткий обзор свойств твердого тела, главным образом свойств, наиболее важных с химической точки зрения.

Без сомнения, в этой области еще много неясного. Однако в результате многолетних и фундаментальных исследований создано довольно точное представление о твердом теле, что позволило до некоторой степени объяснить их непредвиденные химические свойства.

Нельзя рассматривать твердое тело как идеальную кристаллическую решетку, в которой структурные единицы образуют регулярные ряды. Этот идеальный порядок нарушается различного рода дефектами [7, 8].

Дефекты первого типа обусловлены атомной природой вещества [9, 10]. Это прежде всего атомы в *междоузельном* положении, отсутствующие атомы (или *вакансии*) и *примесные* атомы, занимающие места атомов исходного вещества. Открытие и исследование этих нарушений решетки связано с именами Вагнера, Шоттки, Тубанда, Йоста и Мотта, внесшими очень важный вклад в обобщение накопленных в этой области знаний.

Лишние электроны, или *электронные дырки*, также представляют собой «точечные» дефекты. Это установлено при экспериментальном изучении ионных кристаллов: сравнительное исследование точечных и электронных дефектов в них позволило определить ряд свойств и тех и других. Для этого были проведены измерения электропроводности, чисел переноса, фотопроводимости, а относительно недавно были осуществлены измерения с помощью методов радиоспектроскопии, в частности метода электронного парамагнитного резонанса. Однако существуют и другие методы обнаружения дефектов решетки: например, в некоторых случаях с помощью ионного проектора можно регистрировать атомы в междоузельных положениях и вакансиях.

Необходимо еще упомянуть о другом типе дефектов, происхождение которых обязано атомной природе вещества. Речь идет о нарушениях, возникающих в сплавах с определенным составом (как, например, в сплаве меди с цинком CuZn): при низкой температуре атомы каждого из компонентов регулярно чередуются. По мере повышения температуры возникает некоторая *разупорядоченность*, при которой атомы различных элементов меняются местами. Эти нарушения более локализованы, чем в указанных выше случаях.

К обширной группе дефектов второго типа относятся дислокации [11—17]. Чтобы представить себе дислокации, предположим, что они образуются в результате следующего процесса.

Допустим, что произведен разрез вдоль произвольной поверхности в идеальной кристаллической решетке и что края разреза смещены относительно друг друга. Если смещение произошло не параллельно поверхности разреза, то оно приводит с одной стороны от поверхности разреза к сжатию, а с другой — к расширению вещества. Таким образом возникает дислокация.

Краевая дислокация может быть получена введением неполной атомной плоскости между двумя соседними полными плоскостями в кристалле. *Винтовая дислокация* образуется за счет смещения края разреза в направлении, параллельном дислокационной линии, так что образуется винтовая поверхность, которая непрерывно закручивается вокруг оси дислокации. Краевые и винтовые дислокации — основные типы дислокации: все остальные дислокации представляют их комбинации.

Иногда дислокация состоит из значительного числа структурных единиц. Кристаллическая решетка из-за дислокаций деформируется; кроме того, возникают механические напряжения между различными частями кристалла.

Имеется большое число важных работ, в которых показано наличие дислокаций и их роль в различных процессах, например при упругой деформации твердых тел или при росте кристаллов. Разработана целая серия приемов, позволяющих резко расширить возможности оптического и электронного микроскопа для изучения этих дефектов.

Из сказанного следует, что кристалл, как правило, не является идеальным. Можно считать, что реальный монокристалл состоит из небольших и близко расположенных областей, идеальных в кристаллографическом отношении, но с несколько отличающейся ориентацией. Эти области отделены друг от друга более или менее плотными рядами дислокаций. Изучение рентгеновской дифракции подтверждает эту точку зрения. Твердое поликристаллическое вещество имеет еще более сложную структуру. Оно состоит из ансамблей монокристаллов, связанных между собой более или менее прочными мостиками из монокристаллического, но деформированного веще-

ства или с помощью химических связей между атомами, находящимися по обе стороны от поверхности раздела между зернами.

Дополнительное усложнение в структуру твердого тела вносят краевые эффекты на его поверхности или на поверхности раздела между фазами. В настоящее время очень мало известно о свойствах поверхностей или поверхностей раздела. Представление о поверхностном состоянии твердого тела только начинает возникать благодаря применению методов низкоэнергетической электронной дифракции для изучения некоторых, особо чистых поверхностей, полученных под очень высоким вакуумом. Однако в большинстве случаев имеют дело с поверхностями, которые не соответствуют этим требованиям. Поскольку поверхностные свойства чрезвычайно чувствительны к примесям, адсорбированным даже в минимальных количествах, по-видимому, маловероятно, что при современном уровне знаний удастся удовлетворительно исследовать эти поверхностные свойства. Используя дифракцию электронов и спектроскопию для изучения поверхностей или методы электропроводности и магнитной восприимчивости, можно получить некоторую информацию, часто плохо поддающуюся интерпретации. Сейчас проводятся многочисленные исследования с целью получить более полные сведения о поверхностных свойствах твердых тел.

Недостаток сведений в этой области частично тормозит развитие гетерогенной кинетики, так как химические явления начинаются, как хорошо известно, на поверхности твердого тела и продолжаются на поверхности раздела.

В настоящее время, по-видимому, довольно трудно установить связь между измеряемыми физическими свойствами поверхности и наблюдаемыми кинетическими эффектами. Речь идет, в частности, о различии в реакционной способности граней кристалла с различной кристаллографической ориентацией и о влиянии некоторых электрических или магнитных свойств твердого тела на реакционную способность.

До сих пор рассматривалась исключительно структура твердого тела и структура его поверхности. Однако поведение твердого вещества в химической реакции зависит также от множества других факторов, таких, как размер и форма частиц твердого вещества, и, вообще говоря, от текстуры твердого вещества, т. е. от расположения различных элементарных блоков, из которых состоит твердое тело. В частности, на реакционную способность твердого вещества влияет площадь его поверхности, которая в свою очередь зависит от наличия пор и их размеров: если поры узкие, то диффузия молекул в поры будет медленной и части поверхности, расположенные в глубине твердого тела, будут мало доступны для реагента. Таким образом, характеристики реакции зависят от формы и размера зерен в образце.

Большую часть информации, используемой в этой области, можно получить несколькими методами. Это прежде всего электронный и оптический микроскопы, дающие точное представление о частицах твердого вещества и их размерах. Что касается удельной поверхности образцов, то она определяется методами, основанными на измерении адсорбции газов (метод Брунауэра, Эмметта и Теллера, метод Харкинса и Юра) [18—20]. Благодаря измерениям адсорбции газов можно получить подробную информацию об объеме и размерах самых тонких пор твердого вещества, причем использование электронных вычислительных машин облегчает эту работу [21, 22]. Размер самых больших пор определяется методом вдавливания ртути. Дифракция, так же как и диффузионное рассеяние рентгеновских лучей, в некоторых случаях может дополнить эти методы, позволяя определить размер элементарных кристаллических блоков, если их размеры малы. Распределение зерен по размерам в порошкообразном образце можно определить при непосредственном наблюдении в микроскоп, а также при фракционировании ситами с последующим взвешиванием или с помощью седиментационного анализа [23].

К только что упомянутым свойствам необходимо добавить проницаемость. Именно это свойство определяет диффузию жидкого или газообразного реагента внутрь образца, а также механизм распространения процесса в глубь твердого тела. Измерения проницаемости широко проводятся на практике. Они сводятся, в общем, к измерению уменьшения веса жидкости или газа, проходящих через образец.

Перечисление различных, уже известных свойств твердого вещества займет много места. Выше были указаны только некоторые из них, оказывающие наиболее сильное влияние на химическое поведение реагента. Однако и этого было недостаточно, чтобы показать, что свойства твердого тела не определяются полностью его составом, как в случае жидких веществ. Чтобы описать образец твердого вещества, необходимо рассмотреть в совокупности все результаты проведенных над ним измерений и наблюдений. Многообразие свойств твердого тела вынуждает применять для его исследования как сложные методы, так и сложное оборудование. Исследованиями в области химии гетерогенных реакций занимаются многие ученые, работающие в содружестве. Одни из них изучают свойства твердого реагента, а другие — непосредственно сами реакции. По-видимому, эти исследования реальны для институтов или больших групп специалистов, которые смогут решать возникающие проблемы только при изучении всех свойств твердого вещества.

Многообразие свойств твердого реагента заставляет предпринимать ряд дополнительных предосторожностей при кинетических исследованиях. Совокупность свойств твердого образца зависит от способа его приготовления. Например, если образец получен путем разложения, то его реакционная способность может изменяться в зависимости от природы исходной соли. Это явление наблюдается для окиси никеля, полученной из нитрата, гидроокиси, карбоната или ацетата (табл. 2.1). Механическая или термическая обработка, бомбардировка ионизирующими частицами могут изменить число атомных дефектов и дислокаций, а следовательно, и реакционную способность. Иногда значительные отклонения в условиях приготовления приводят к существенным изменениям в свойствах образца. Таким образом, приготовление серии образцов с идентичными свойствами всегда можно рассматривать как удачу, но для этого во всех случаях необходимы значительные усилия. Однако, как об этом уже говорилось выше, для кинетического исследования нужно иметь образцы с хорошей воспроизводимостью свойств. Поэтому следует использовать большое количество твердого вещества, полученного один раз, из которого затем можно приготовить все образцы, необходимые для проведения экспериментов.

Для получения воспроизводимых измерений не всегда бывает достаточно и этих предосторожностей, так как поверхность твердого вещества и реакционная поверхность раздела могут легко адсорбировать различные соединения, способные сильно влиять на свойства, даже если они присутствуют в незначительном количестве. На рис. 2.1 показано влияние различных способов обработки поверхности на протекание процесса восстановления водородом различных образцов окиси никеля. Эти результаты, полученные в ходе предварительного исследования, представляют собой несколько примеров влияния, наблюдаемого при нанесении на поверхность твердого тела следов примесей (кислот, солей, окислителей или восстановителей) [24]. Подобные явления с меньшей эффективностью могут происходить и без ведома экспериментатора. Таким образом, при получении образца следует заботиться о том, чтобы обработка, которой он подвергается перед измерениями, оставалась всегда идентичной. В частности, необходимо тщательно контролировать состав жидкости или газа, включая обычный воздух, с которым твердое вещество находится в контакте во время различных манипуляций, предшествующих началу реакции.

Таблица 2.1

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОБРАЗЦА НА ЕГО РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ

Четыре образца окиси никеля были приготовлены разложением в идентичных условиях различных солей: нитрата, гидроокиси, карбоната и ацетата. Далее образцы в виде таблеток одинакового размера одновременно подвергались обжигу при температуре 950 °С в течение 4 ч. Затем таблетки дробили и полученный порошок просивали на ситах. Отбирали фракцию с размерами 0,125—1 мм.

Реакцию восстановления водородом исследовали на образцах, приготовленных этим способом. В экспериментах использовали установку № 2, описанную в гл. 4 (рис. 4.11). Хотя использование этой установки и не позволяет до конца исключить влияние диффузионных процессов, однако, как это показано в разд. 5.4.1, скорости реакции, выраженные величиной h_{ie}^* , определение которой дано в гл. 5, отражают надлежащим образом масштаб реакционной способности. Чтобы конкретизировать величину h_{ie}^* , достаточно заметить, что она соответствует доле твердого реагента, превращающегося за минуту в приведенных экспериментальных условиях, в которых давление водорода и паров воды равно 1 см рт. ст.

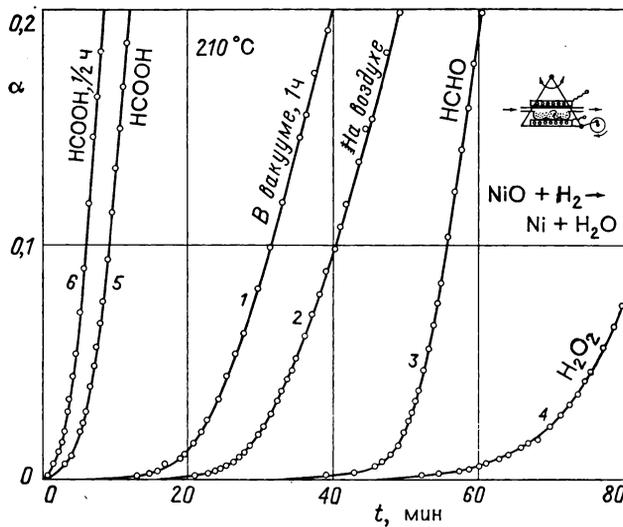
Представленные ниже величины h_{ie}^* соответствуют скоростям реакции, наблюдаемым на уровне 25% превращения реагента. Некоторые измерения повторены дважды, чтобы можно было оценить невоспроизводимость результатов. Величины h_{ie}^* выражены в (см рт. ст.)^{-1/2}·мин⁻¹, а температура — в °С.

Природа образца NiO	Образец F, таблетка; нитрат		Гидроокись		Карбонат		Ацетат	
Вес, г	16,3		14,2		7,0		13,0	
	<i>T</i>	$h_{ie}^* \cdot 10^6$	<i>T</i>	$h_{ie}^* \cdot 10^6$	<i>T</i>	$h_{ie}^* \cdot 10^6$	<i>T</i>	$h_{ie}^* \cdot 10^6$
	157,3	2,6	150,0	5,5	—	—	—	—
	168,0	7,4	164,5	24	—	—	—	—
	180,4	21	170,8	46	180,3	7,2	177,0	5,5
	187,5	31	176,4	73	184,1	11	—	—
	200,8	95	186,4	155	189,3	13	190,0	13
	208,2	144	186,5	164	201,9	34	204,2	37
	208,2	146	199,0	448	209,0	59	219	110
	215,9	226	—	—	222,4	162	219	125
Энергия активации, ккал/моль	30±3		31±3		32±4		31±5	
Среднее значение h_{ie}^* при 190 °С	39		209		14,8		11,2	

Дельмон Б., неопубликованные результаты.

И наконец, сложные свойства твердого образца очень часто вынуждают применять для описания его поведения упрощенные схемы. Например, показано, что у различных граней кристалла неодинаковая реакционная способность; значит, для наблюдения простого явления необходимо всегда изучать химическое поведение только данной грани монокристалла. Для исключения возможного влияния дислокаций нужно всегда изучать поверхности с равным числом дислокаций. Однако на опыте чаще всего наблюдают картину реакции, скорость которой усреднена по всем граням различных кристаллов, находящихся в образце. Следовательно, обычно изучают изменения *средней скорости* реакции, усредненной по разным граням различных кристаллографических ориентаций и по плотностям дислокаций, распределенных случайно.

Таким образом, следует приписать твердому образцу идентичные свойства для всех точек на поверхности. В противном случае, задача стала бы



Р и с. 2.1. Влияние обработки поверхности твердого вещества на ее реакционную способность.

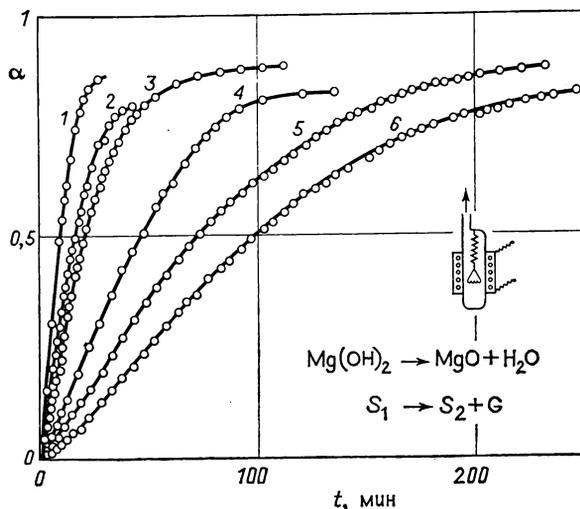
Приведены экспериментальные результаты по восстановлению окиси никеля (образец А) водородом. На рисунке отложена степень превращения α в зависимости от времени для образцов, находящихся в одинаковых экспериментальных условиях. Эти результаты получены в ходе предварительного исследования, цель которого — качественно определить возможную степень влияния обработки поверхности твердого тела на его реакционную способность; использовались образцы весом 5 г. Обработка производилась до помещения образца в атмосферу водорода. Характер обработки уточняется ниже. Кривая 1: образец в течение 1 ч выдерживался и перемешивался в вакууме при 210 °C; кривая 2: образец нагревался на воздухе, затем выдерживался и перемешивался в вакууме в течение 5 мин при 210 °C; кривая 3: образец в течение 3 ч перемешивался в формальдегиде при 20 °C, высушивался, нагревался в вакууме, затем в течение одного часа выдерживался и перемешивался в вакууме при 210 °C; кривая 4: образец в течение 3 ч при 20 °C перемешивался в перекиси водорода с концентрацией 30%, высушивался, нагревался на воздухе, затем выдерживался и перемешивался в вакууме в течение 5 мин при 210 °C; кривая 5: образец, смоченный 2 см³ муравьиной кислоты с концентрацией 90%, немедленно помещался в сушильный аппарат, где выдерживался в течение 1/4 ч при 120 °C, нагревался на воздухе, затем выдерживался и перемешивался в вакууме в течение 2 ч при 210 °C; кривая 6: образец перемешивался в 20 см³ муравьиной кислоты с концентрацией 90% в течение 1/2 ч при 60 °C, отфильтровывался, промывался тремя порциями дистиллированной воды по 10 см³, помещался в сушильный аппарат, где выдерживался в течение 2 ч при 120 °C, нагревался в вакууме и выдерживался в вакууме при перемешивании в течение 1 ч при 210 °C (Дельмон Б., неопубликованные результаты).

недоступной для решения. В большинстве случаев принято считать в качестве первого приближения, что твердое тело изотропно и гомогенно. Благодаря этому упрощению становится возможным изучение реакции и определение средних кинетических констант, характеризующих одновременно как реакцию, так и используемый твердый образец.

2.2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Если бы можно было провести эксперимент с идеальным твердым веществом, изотропным и гомогенным, как сказано выше, то реакции с его участием не обязательно были бы простыми. Кинетическое поведение этого вещества обладало бы специфическими особенностями.

Из рассмотрения работ по гетерогенным реакциям следует, что в большинстве случаев кинетика суммарного процесса обусловлена одновременным протеканием многочисленных реакций различной природы. Эти осложнения возникают не только в результате влияния диффузионных процессов, но вызваны также и реакциями на поверхности раздела.

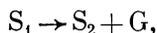


Р и с. 2.2. Термическое разложение гидроксида магния [25].

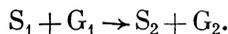
Кривая 1: 302 °С; кривая 2: 285 °С; кривая 3: 274 °С; кривая 4: 265 °С; кривая 5: 258,1 °С; кривая 6: 247 °С.

Разложение производили в вакууме. Кинетика процесса регистрировалась с помощью кварцевых пружинных весов. Для каждого эксперимента использовали 50 мг порошка гидроксида. Порошок распределяли очень тонким слоем на дне лодочки. Показано, что в этих условиях диффузия воды не влияет на протекание процессов на поверхности раздела. Степень превращения α твердого вещества полагали равной отношению экспериментально наблюдаемого уменьшения веса к теоретически рассчитанному уменьшению при полном разложении вещества (30,88%).

Исследования, проведенные в этой области, довольно обширны, а первые сообщения опубликованы более полувека назад. За исключением отдельных исследований, эти работы в основном выполнены представителями английской школы, среди которых наиболее известен Гарнер*. Он провел большую работу по обобщению результатов, полученных в предыдущие годы. Английские исследователи изучили некоторые реакции разложения твердых тел:



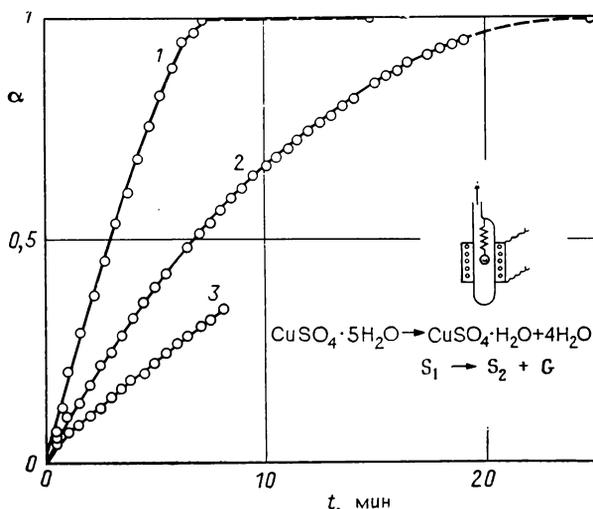
а также некоторые процессы типа



Благодаря существенному вкладу английских ученых полученные сведения стали более надежными. Они также подтвердили общее положение, что процессы действительно развиваются на поверхности раздела.

Совокупность реакций, скорость которых в принципе не лимитируется никакими диффузионными процессами, можно разбить на две большие группы. В одной группе реакции протекают просто. К этой группе относится, например, реакция разложения гидроксида магния [25]. На рис. 2.2 приведены кривые зависимости глубины этой реакции α , т. е. доли прореагировавшего твердого вещества, от времени: видно, что скорость процесса монотонно падает по мере протекания реакции. То же самое (рис. 2.3) имеет место в реакции дегидратации пентагидрата сульфата меди, подвергнутого

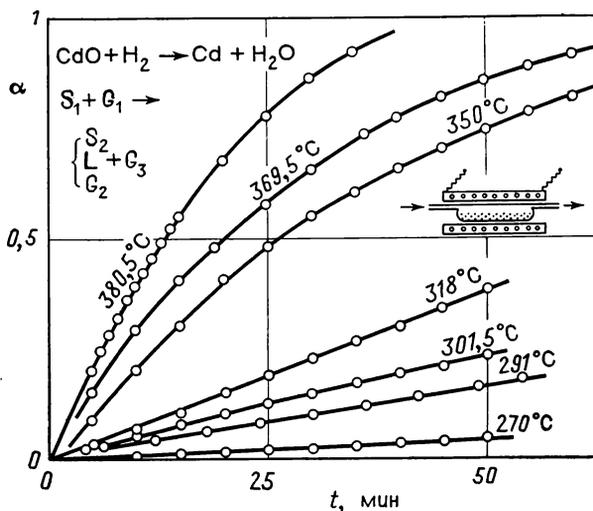
* С этим утверждением автора нельзя согласиться. Развитие кинетики гетерогенных реакций нельзя рассматривать только как результат работы английской школы. Большой вклад в изучение химических реакций, локализованных на границе раздела фаз, был сделан советскими учеными С. З. Рогинским, Т. И. Чуфаровым, Б. В. Ерофеевым, А. П. Бунтиным и др., а также немецкой школой топочимиков — Кольшуттером, Хюттигом, Фейткнехтом, от которых топочимические реакции получили свое название.—
Прим. ред.



Р и с. 2.3. Дегидратация пентагидрата сульфата меди [26].

Кривая 1: 46,2 °С; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,263 г; кривая 2: 36,5 °С; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,339 г; кривая 3: 20,5 °С; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,202 г. Реакцию проводили в вакууме. Кинетика реакции регистрировалась с помощью кварцевых пружинных весов. Для каждого эксперимента использовались кристаллы, форма и вес которых слегка менялись от опыта к опыту. Для инициирования реакции на всех поверхностях кристаллов их до начала эксперимента натерли порошком моногидрата. Моногидрат в этих экспериментах — единственный продукт реакции. Степень превращения рассчитывали из отношения сокращения пружины к сокращению пружины в конце реакции. Исключение составляет кривая 3. В этом случае максимальное сокращение пружины рассчитано исходя из веса кристалла и чувствительности весов.

специальной поверхностной обработке [26], а также в реакции восстановления окиси кадмия водородом (рис. 2.4). Аналогичный ход процесса наблюдается и в других реакциях разложения, в таких, как, например, реакция разложения дисульфида никеля NiS_2 на сульфид никеля NiS и серу [27], в реакциях восстановления некоторых окислов (например, магнетит [28, 29], окиси цинка, свинца PbO или олова SnO [30]), а также во многих реакциях твердых тел с участием жидких реагентов. В качестве примера реакции



Р и с. 2.4. Восстановление окиси кадмия водородом [30].

Реакция происходила в реакторе с плоским дном, на котором размещали очень тонкий слой твердого реагента (1,00 г). Кинетику процесса регистрировали по уменьшению давления в результате полной конденсации образовавшейся воды.

Кадмий плавится при 320,9 °С. Значительная доля восстановленного кадмия исчезает из реактора вследствие давления его собственных паров. Конденсированная фаза отсутствует в реакторе, по крайней мере при высоких температурах.

последнего типа можно привести обработку каолинита соляной кислотой в водном растворе [31].

Однако довольно часты случаи, когда скорость реакции не изменяется монотонно: для большинства гетерогенных реакций кривые зависимости глубины реакции от времени имеют сигмоидную форму.

Даже аллотропные превращения, относящиеся к наиболее простым типам гетерогенных процессов, характеризуются кинетическими кривыми сигмоидной формы. Примером могут служить переходы между аллотропными формами олова (рис. 2.5 и 2.6) [32, 33].

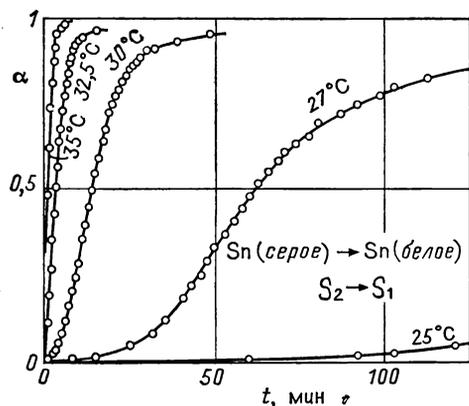


Рис. 2.5. Аллотропное превращение серого олова в белое [32, 33].

Кинетику реакции регистрировали dilatометрическим методом на порошкообразных образцах весом 3 г. Серое олово получали охлаждением до -50°C очень чистого (99,9978%) куска белого олова, натертого серым оловом. Образующийся образец содержит гранулированные частицы с высокой степенью кристалличности, размеры которых находятся в интервале 0,1—0,8 мкм. Вследствие эффектов «памяти» реакция воспроизводится только после большого числа циклов аллотропных превращений.

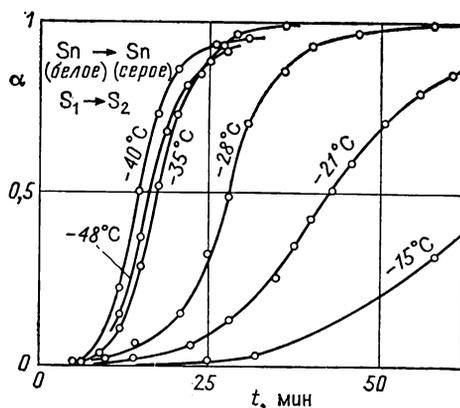


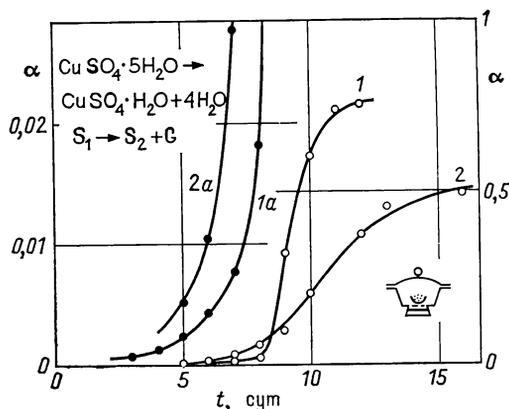
Рис. 2.6. Аллотропное превращение белого олова в серое [32, 33].

Кинетику реакции регистрировали dilatометрическим методом на образцах весом 3 г. Образец белого олова состоит из высококристаллических зерен, полученных из образца серого олова тем же способом, что и в предыдущем случае (рис. 2.5). Образцы подвергались трехкратному циклу аллотропных превращений до проведения на них кинетических измерений.

Такой же характер имеют реакции разложения многих твердых минералов. К этому же типу относится и реакция дегидратации пентагидрата сульфата меди, если в отличие от ранее описанных экспериментов (рис. 2.3) кристаллы перед разложением не подвергались никакой поверхностной обработке. Хотя такое поведение системы подтверждается более или менее прямо в ряде работ, выполненных по исследованию этой реакции дегидратации (см., например, работы [34—36]), только единственный пример, к сожалению довольно несовершенный, пригоден для его иллюстрации. Он приведен на рис. 2.7. Кинетические кривые сигмоидной формы наблюдаются для реакций восстановления водородом окиси никеля (рис. 2.8), окиси меди (рис. 2.9) [37, 38], окиси германия GeO_2 даже в таких условиях, когда превращение не сопровождается образованием промежуточных [39] или других многочисленных окислов. Поскольку кинетические кривые сигмоидной формы типичны для реакций с участием твердых тел, рассмотрим их здесь подробнее, а в дальнейшем дадим им объяснение.

Прежде всего обратимся к чисто эмпирическому описанию. Введем понятие *эмпирической скорости* k_e .

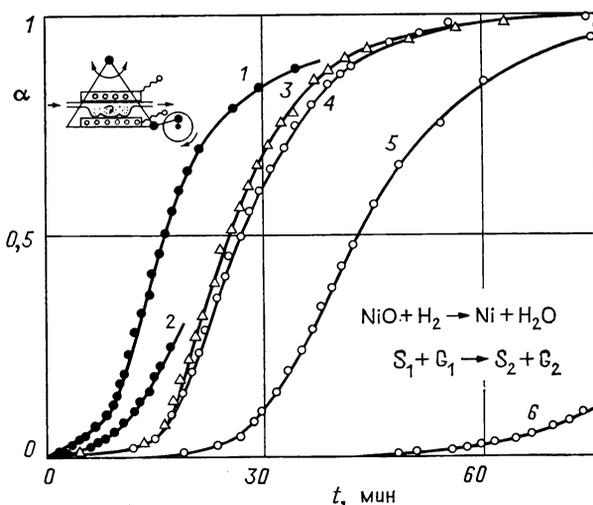
Эта скорость соответствует наклону квазипрямолинейного участка сигмоидной кривой, или, что точнее, наклону касательной (рис. 2.10, а) в точке перегиба и равна максимальной скорости процесса, наблюдаемой



Р и с. 2.7. Дегидратация пентагидрата сульфата меди [34].

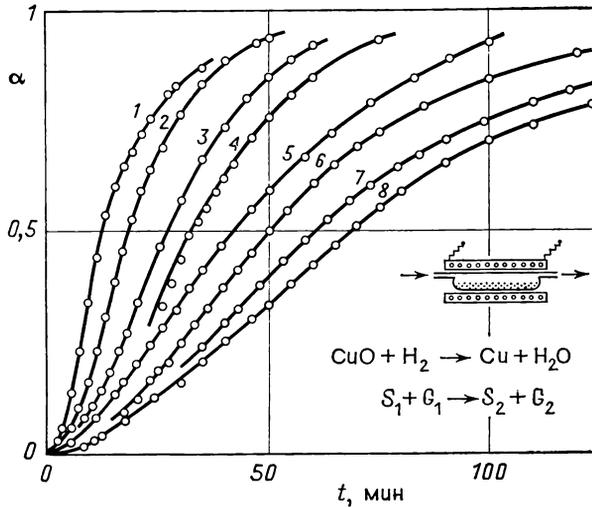
Разложение происходит в эксикаторе, содержащем серную кислоту с концентрацией примерно 86%. Реакция проводилась при комнатной температуре, которая во время экспериментов, выполненных в Коломбо, составляла примерно 30 °С. При этой температуре равновесное с раствором кислоты давление паров воды равно приблизительно 0,2 мм рт. ст., а давление диссоциации пентагидрата сульфата меди — 11 мм рт. ст. В эксперименте специальных мер предосторожности не предпринималось, и поэтому можно предположить, что диффузионные процессы в газовой фазе оказывают существенное влияние на реакцию.

Для вычисления степени превращения α предполагалось (из-за недостатка точных данных в оригинальной статье), что дегидратация, так же как и в случае, указанном на рис. 2.3, идет до моногидрата. Кривая 1 получена на образце пентагидрата сульфата меди, предварительно выдержанном в эксикаторе при температуре 0 °С в течение 5 сут. При этой операции разложение не наблюдается, однако дальнейшее превращение, согласно автору, происходит значительно медленнее в отличие от образца, не подвергнутого такой обработке. Кривая 2 относится к образцу, который получен очень медленной перекристаллизацией из раствора сульфата, содержащего 1% гуммиарабика. Такой способ приготовления приводит к длинному периоду индукции, что может быть объяснено в рамках предположения о меньшем числе дефектов кристаллической решетки в данном образце по сравнению с обычными образцами. Кривые 1а и 2а показывают начальные стадии процесса. Они построены в масштабе, увеличенном в 35 раз по сравнению с масштабом для кривых 1 и 2.



Р и с. 2.8. Восстановление окиси никеля водородом.

Кривая 1: 216 °С; NiO, 0,5 г; искусственное зародышеобразование; кривая 2: 201 °С; NiO, 1 г; искусственное зародышеобразование; кривая 3: 225 °С; NiO, 1 г; естественное зародышеобразование без перемешивания; кривая 4: 224 °С; NiO, 1 г; естественное зародышеобразование; кривая 5: 216 °С; NiO, 0,5 г; естественное зародышеобразование; кривая 6: 201 °С; NiO, 1 г; естественное зародышеобразование. Представлены результаты некоторых экспериментов, проведенных на образце А в реакторе с перемешиванием (установка № 3 на рис. 4.9). Кинетику реакции регистрировали по понижению давления в результате полной конденсации образовавшейся воды. Начальное давление водорода, равное 78 см рт. ст., падает в конце реакции до 57,5 см рт. ст. при навеске образца 0,5 г и до 37 см рт. ст. при навеске 1 г. Поскольку скорость реакции не зависит от давления водорода, это понижение давления практически не сказывается на реакции. В случае кривых 1 и 2 зародышеобразование было искусственным. Это достигалось путем смачивания порошка окиси 90%-ной муравьиной кислотой с последующим разложением в вакууме образовавшегося на поверхности формата [Delmon В.].



Р и с. 2.9. Восстановление окиси меди водородом (искусственное зародышеобразование) [37].

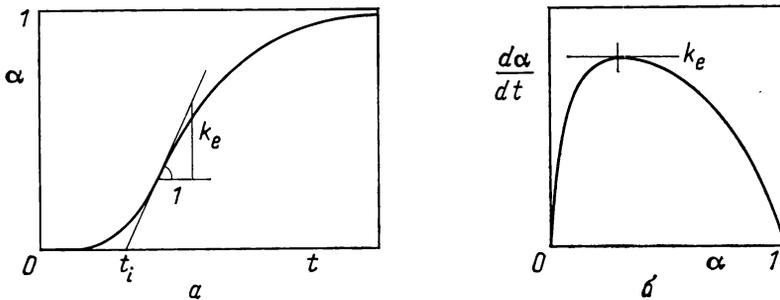
Кривая 1: 158 °С; кривая 2: 152,5 °С; кривая 3: 145 °С; кривая 4: 142 °С; кривая 5: 136 °С; кривая 6: 133,5 °С; кривая 7: 128,5 °С; кривая 8: 123,5 °С.

Восстановление происходит в реакторе с плоским дном, на котором очень тонким слоем распределен реагент (1,00 г). Кинетику реакции регистрировали по понижению давления в результате полной конденсации образовавшейся воды. Давление водорода изменяется от 77 см рт. ст. в начале реакции до 21 см рт. ст. в конце. Независимыми измерениями показано, что величина давления водорода не оказывает влияния на скорость продвижения поверхности раздела. Искусственное зародышеобразование осуществлено путем смачивания каждого образца окиси меди 0,2 мл 10%-ного водного раствора муравьиной кислоты с последующим разложением в вакууме образовавшегося на поверхности в результате такой обработки формиата меди.

в ходе реакции (рис. 2.10, б); k_e означает долю реагента, превращающегося в единицу времени в момент достижения максимальной скорости. Пересечение касательной, проведенной в точке перегиба, с осью абсцисс задает другую величину: по определению эта величина представляет собой отрезок времени, называемый *периодом индукции* t_i , хотя этот термин часто используется и в другом, значительно менее ясном смысле начального периода реакции. В первых работах по кинетике гетерогенных реакций величины k_e и t_i вводились для описания реакции более или менее сложным путем.

В настоящее время исследователей интересует более детальное описание процессов. Этому вопросу посвящены следующие главы. Здесь же рассматриваются наиболее существенные моменты, лежащие в основе интерпретации наблюдаемых явлений.

Отметим, что все из упомянутых выше реакций, кинетика которых описывается сигмоидой, подчиняются простым стехиометрическим уравнениям. Поэтому сложное поведение этих реакций невозможно объяснить с помощью

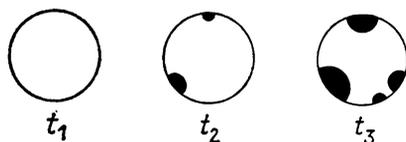


Р и с. 2.10.

предположения об участии в реакции промежуточных фаз. С другой стороны, в тех случаях, когда появляются промежуточные продукты, кинетические кривые, описывающие процесс, выглядят значительно сложнее. Это было показано на примере исследования реакций восстановления водородом гематита, шпинелей (CuFe_2O_4), вольфрамов [40] или вольфрамового ангидрида [41, 42]. Итак, необходимо предположить, что сигмоидная форма кинетических кривых обусловлена характером самого химического процесса.

Эта проблема привлекла внимание различных авторов, которые показали, что процесс сначала развивается только в очень ограниченных участках твердого реагента. При этом реакция в этих участках не регистрируется в течение некоторого относительно длинного отрезка времени. Только на последующих стадиях эти реакционные области резко расширяются вплоть до полного превращения образца. На рис. 2.11 приведена схема развития процесса в последовательные моменты времени t_1 , t_2 и t_3 . Другие примеры детально описаны в литературе. Они относятся к аллотропным переходам [32, 33, 43], к реакциям восстановления, например, окиси никеля [44] или разложения [5, 45]. Отметим, что работы, посвященные некоторым аллотропным превращениям [46] и различным реакциям разложения [47—51], содержат хорошие фотографии, иллюстрирующие эти процессы.

Из этих наблюдений следует, что в первой группе явлений процесс протекает через образование реакционных зон. Поверхность твердых тел



Р и с. 2.11.

довольно часто обладает слабой реакционной способностью. Когда твердое вещество помещено в условия, в которых реакция возможна, то сначала происходит ряд химических процессов известного типа, приводящих к *образованию реакционной поверхности раздела* в определенном ранее смысле. Только после этого возможно дальнейшее превращение благодаря химическим процессам, происходящим на поверхности раздела и обесценивающим *продвижение* поверхности раздела в глубину непрореагировавшего реагента.

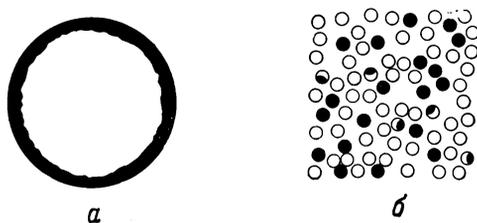
Такая картина процесса объясняет вид кривых зависимости доли прореагировавшего реагента от времени. На начальном участке происходят реакции, ведущие к образованию поверхности раздела. Если кинетика на начальном участке измеряется обычными методами, например весовым, то протекание химической реакции благодаря поверхностным процессам, приводящим к образованию поверхности раздела, практически незаметно, за исключением случаев, описанных в работах [52—54]. Однако с появлением поверхности раздела начинается быстрое превращение твердого вещества. Именно этот этап превращения регистрируется в большинстве случаев. Реакция, медленная вначале, ускоряется по мере развития реакционной зоны. Вторая часть кинетической кривой обусловлена в основном продвижением поверхности раздела, хотя и здесь в большей или меньшей степени почти всегда происходит образование новых участков поверхности раздела.

Возникновение реакционной поверхности раздела соответствует фактически образованию продукта реакции. В явлениях, ход которых описывается сигмоидной кривой, продукты реакции не появляются равномерно по всему образцу. Они возникают в виде отдельных островков, *зародышей*, что схематически показано на рис. 2.11. Именно эта черта объясняет сходство сигмоидных кривых с приведенными ранее кривыми, хотя послед-

ние характеризуют совершенно другие типы реакций. Обычно процесс появления зародышей, или *зародышеобразование* (часто используют термин «образование ядер»), происходит на поверхности твердого реагента, потому что либо для зародышеобразования необходим контакт с газообразным или жидким реагентом, либо зародышеобразование сопровождается выделением продукта. Однако в случае аллотропных переходов зародышеобразование может в принципе происходить внутри твердого тела.

Зародышеобразование сопровождается описанными выше поверхностными химическими процессами. Кроме того, протекают различные физические процессы, благодаря которым образуется новая фаза в результате агломерации химических частиц, возникших в ходе поверхностной реакции.

Из проведенного обсуждения следует, что сигмовидный характер процесса является общим признаком гетерогенных реакций. С другой стороны,



Р и с. 2.12.

понятно, что протекание некоторых реакций может определяться только одним из основных процессов. Это и объясняет простой характер кинетической кривой в реакциях с постоянно уменьшающейся скоростью, указанных в начале этого раздела.

Часто ход реакции определяется процессом продвижения поверхности, или, точнее, только кинетика процессов продвижения поверхности доминирует над зародышеобразованием. Начальная стадия процесса, которую можно представить себе как зародышеобразование или образование реакционной зоны, протекает очень быстро по сравнению со всем временем превращения. Эта ситуация схематически изображена на рис. 2.12, а; зародышеобразование происходит настолько быстро и в таком количестве точек на поверхности зерен, что непрерывная поверхность раздела, окружающая каждое зерно, возникает практически мгновенно. По-видимому, большинство реакций, скорость которых монотонно падает, протекает в соответствии с этим представлением.

В описанном выше случае разложения гидроксида магния [25] только незначительное искажение начальных участков кинетических кривых говорит о лимитирующем влиянии процессов зародышеобразования.

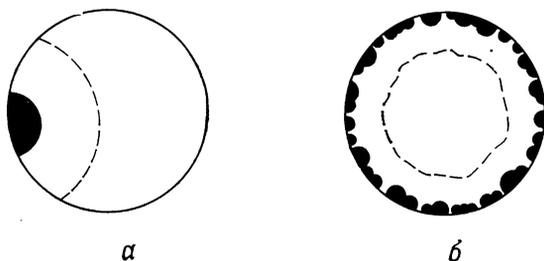
В реакции разложения пентагидрата сульфата меди реакционную поверхность раздела можно создать искусственно, натирая поверхность кристалла продуктом дегидратации [26], что позволяет *полностью* избавиться от влияния процессов зародышеобразования. Этот пример показывает, что можно воздействовать только на одну из стадий суммарного процесса по отдельности. Таким образом, можно полагать, что кинетика различных стадий описывается разными законами.

Можно представить себе и другой крайний случай, когда только скорость появления зародышей, а не скорости процессов на поверхности раздела, определяет скорость превращения. Это возможно, когда полное превращение частицы, на которой возник зародыш, происходит настолько быстро по сравнению со скоростью зародышеобразования на других частицах, что можно считать, что реакция в зерне происходит мгновенно после появления заро-

дыша (рис. 2.12, б). В настоящее время, по-видимому, не существует достаточно четких примеров реакций такого типа.

В приведенных экспериментальных примерах в большинстве случаев удавалось различить процессы зародышеобразования и процессы продвижения поверхности. Однако обычно гетерогенные явления выглядят сложнее.

Вообще говоря, нет никаких оснований считать, что обе стадии будут иметь одинаковые кинетические характеристики. В частности, в зависимости от экспериментальных условий процессы зародышеобразования могут играть большую или меньшую роль. Согласно этому, ход суммарного процесса будет отличаться при переходе от одного случая к другому. Эта возможность проиллюстрирована на рис. 2.13. В экспериментальных условиях, указанных на рис. 2.13, а, на зерне возникает ограниченное число зародышей, а в экспериментальных условиях, указанных на рис. 2.13, б, зерно очень быстро покрывается практически непрерывной поверхностью раздела. Штриховой линией показано дальнейшее развитие реакционной поверхности раздела, сильно отличающееся при переходе от одного случая к другому.



Р и с. 2.13.

Обобщая эти факты, можно сказать, что нельзя непосредственно сравнивать между собой скорости реакций, протекающих в различных экспериментальных условиях. В частности, изучая зависимость эмпирической скорости k_e от условий протекания реакции, трудно найти истинные значения кинетических параметров.

С экспериментальной точки зрения необходимо или вести процесс в таких условиях, когда только одна из стадий лимитирует скорость реакции, или найти определенные методы для анализа суммарного процесса. Первый путь — *выделение* каждой стадии — наиболее прямой для определения констант, характеризующих эту стадию. В дальнейшем понятие о выделении стадии часто используется. В этом отношении особенно ценны те случаи, когда выделение происходит в опыте самопроизвольно. Систематически анализируя эти случаи, можно сделать важные выводы о принципах, управляющих той или иной группой процессов.

В общем можно утверждать, что при изучении кинетики гетерогенных явлений необходимо даже в большей степени, чем при исследовании гомогенных систем, выбирать экспериментальный метод в зависимости от тех возможностей, которые он дает для интерпретации результатов. Эти требования, наряду с отмеченными ранее, относящиеся к выбору и изучению образцов, придают специфические черты гетерогенной кинетике и позволяют уделять ей особое внимание в химической кинетике.

Без сомнения, современные знания в области гетерогенных реакций еще очень несовершенны. Для описания явлений используются весьма упрощенные схемы. Было показано, что нет реальных надежд на определение каких-либо других экспериментальных величин, отличных от усредненных кинетических констант. Это вынуждает рассматривать твердый образец как совокупность изотропных монокристаллов.

Однако в некоторых благоприятных случаях можно, по-видимому, удовлетворительно описать химическое явление, несмотря на использование упрощенной схемы. Поэтому полезно выделять характерные черты в кинетике гетерогенных реакций, чтобы наметить пути дальнейших исследований в этой области.

В следующей главе будут рассмотрены различные процессы, благодаря которым происходит химическое превращение, и определены основные кинетические величины.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Darmon G.*, Le corps solide, Presses Universitaires de France, Paris, 1955.
2. *Эванс Р. К.*, Введение в кристаллохимию, Госхимиздат, М.—Л., 1948.
3. *Киттель Ч.*, Введение в физику твердого тела, изд. 2-е, Физматгиз, М., 1962.
4. *Зейтц Ф.*, Современная теория твердого тела, Гос. изд-во технико-теор. лит., 1949.
5. *Гарнер В.* (ред.), Химия твердого состояния, ИЛ, М., 1961.
6. *Хауффе К.*, Реакции в твердых телах и на их поверхности, ч. I, ИЛ, 1962.
7. *Shockley W., ed.*, Imperfections in nearly perfect Crystals, J. Wiley, New York, 1952 (spécialement: article de F. Seitz, p. 3—76).
8. *Ван Бюрен*, Дефекты в кристаллах, ИЛ, М., 1962.
9. *Мотт Н. Ф., Герни Р. В.*, Электронные процессы в ионных кристаллах, Metallurgizdat, М., 1958.
10. *Gray T. J. et al., ed.*, The Defect Solid State, Interscience, New York, 1957.
11. *Коттрел А. Х.*, Дислокации и пластическое течение в кристаллах, Metallurgizdat, М., 1958.
12. *Рид В. Т.*, Дислокации в кристаллах, Metallurgizdat, М., 1957.
13. *Dekeyser W., Amelinckx S.*, Les dislocations et la croissance des cristaux, Masson, Paris, 1955.
14. *Фридель Ж.*, Дислокации, изд-во «Мир», М., 1967.
15. *Ньюкирк Д., Верник Д.*, Прямые наблюдения несовершенств в кристаллах. Изд-во «Металлургия», 1964.
16. *Амелинкс С.*, Методы прямого наблюдения дислокаций, изд-во «Мир», М., 1968.
17. *Коттрел А.*, Теория дислокаций, изд-во «Мир», М., 1969.
18. *Brunauer S.*, The adsorption of Gases and Vapors, Oxford University Press, 1945.
19. *Emmett P. H.*, Dans «Advances in Catalysis» vol. I (Ed. Frankenburg W. G., Komarewsky V. I., Rideal E. K.), Academic Press, New York, 1948, p. 65—90.
20. *Emmett P. H., ed.*, Catalysis, vol. I (Fundamental Principles, Part I), Reinhold, New York, 1954.
21. *Clément C., Montarnal R.*, J. chim. phys., 59, 195, 196 (1962).
22. *Clément C., Montarnal R., Trambouze P.*, Rev. Inst. Franç. du pétrole, XVII—4, 559—567 (1962).
23. *Irani R. R., Callis C. F.*, Particle Size; Measurement, Interpretation and Application, J. Wiley, New York, 1963.
24. *Demine O.*, Influence du traitement de la surface du solide sur la réactivité. (Réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène), Mémoire de licence. Université de Louvain, 1960.
25. *Anderson P. J., Horlock R. F.*, Trans. Faraday Soc., 58, 1993—2003 (1962).
26. *Garner W. E., Tanner M. G.*, J. Chem. Soc., 1930, p. 47—57.
27. *Pannetier G., Davignon L.*, Bull. Soc. chim., 1961, 2131—2134.
28. *Quets J. M., Wadsworth M. E., Lewis J. R.*, Trans. metall. Soc. A. I. M. E., 218, 545—560 (1960); 221, 1186—1193 (1961).
29. *Endom A., Hedden K., Lehmann G.*, Dans «Reactivity of Solids» (5th International Symp. on the Reactivity of Solids, Munich, 1964, ed. Schwab G. M.), Elsevier, Amsterdam, 1965, p. 632—647.
30. *Verhoeven W., Delmon B.*, Bull. Soc. chim., 1966, 3065—3073.
31. *Gastuche M. C., Delmon B., Vielvoye L.*, Bull. Soc. chim., 1960, 60—70.
32. *Groen L. J.*, Thesis, Technische Hogeschool, Delft, 1956.
33. *Burgers W. G., Groen L. J.*, Discuss. Faraday Soc., 23, 183—195 (1957).
34. *Rae W. N.*, J. Chem. Soc., 109, 1229—1236 (1916).
35. *Smith M. L., Topley B.*, Proc. Roy. Soc., A 134, 224—245 (1932).
36. *Hume J., Colvin J.*, Proc. Roy. Soc., A 132, 548—560 (1931).
37. *Pouchot M. T., Verhoeven W., Delmon B.*, Bull. Soc. chim., 1966, 911—917.
38. *Verhoeven W.*, Licentiaatsproefschrift (Mémoire de licence), Université de Louvain, 1962.
39. *Verhoeven W.*, Résultats non publiés.
40. *Van der Poorten H.*, Thèse, Université de Bruxelles, 1955.
41. *Dufour L. C., Barrett P.*, C. R. Acad. Sci., 254, 3682—3684 (1962).
42. *Dufour L. C.*, Thèse, Université de Dijon, 1965, p. 62.

43. *Hartshorne N. H., Walters G. S., Montague Williams W. O.*, J. Chem. Soc., 1935, 1860—1873.
44. *Cech R. E.*, Trans. Metall. Soc. A. I. M. E., 215, 769—781 (1959).
45. *Garner W. E.*, Trans. Faraday Soc., 34, 940—946 (1938).
46. *Кутайгородский А. И., Мнюк Ю. В., Асадов Ю. Г.*, ДАН СССР, 148, 1065—1068 (1963).
47. *Bright N. F. H., Garner W. E.*, J. Chem. Soc., 1934, 1872—1877.
48. *Garner W. E., Southon W. R.*, J. Chem. Soc., 1935, 1705—1709.
49. *Cooper J. A., Garner W. E.*, Trans. Faraday Soc., 32, 1739—1744 (1936).
50. *Garner W. E., Jennings T. J.*, Proc. Roy. Soc., A 224, 460—471 (1954).
51. *Seal M., Kranitz M., Engelhard* Ind. Tech. Bull., 6, 17—22 (1965).
52. *Garner W. E., Hailes H. R.*, Proc. Roy. Soc., A 139, 576—595 (1933).
53. *Garner W. E., Marke D. J. B.*, J. Chem. Soc., 1936, 657—664.
54. *Garner W. E., Haycock E. W.*, Proc. Roy. Soc., A 211, 335—351 (1952).

Глава 3

РАЗВИТИЕ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА. ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ

Для выявления сущности химических процессов при превращениях твердых веществ были проведены многочисленные исследования, часто довольно трудоемкие. Однако полученные данные плохо согласуются из-за разнообразия реакций, образцов и использованных методов. Тем не менее на основе критического анализа экспериментальных данных, полученных в различных лабораториях, можно, по-видимому, разработать единое представление о процессах, протекающих на поверхности раздела, а также наметить основные черты количественного описания явлений. Этому посвящено дальнейшее изложение, которое отражает основные идеи, принятые большинством авторов.

В данной главе последовательно рассматриваются образование реакционной поверхности раздела, ее продвижения в веществе, а также те явления, которые возникают в результате наложения этих двух процессов. Делается попытка определить различные константы, специфические для указанных процессов, а также рассматривать математические методы анализа каждого процесса с учетом современного уровня развития науки и знаний.

3.1. ОБРАЗОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА

За исключением некоторых аллотропных и полиморфных переходов, реакционная поверхность раздела может образоваться только на поверхности твердого тела. Если поверхность исходного твердого вещества достаточно активна, то можно сразу отождествить поверхность раздела с поверхностью вещества. В этом случае образование поверхности раздела не окажет никакого влияния на ход процесса превращения. Протекание реакции будет определяться только процессом продвижения поверхности раздела.

Можно представить себе такой случай, когда образование сплошной поверхности раздела происходит медленно. Тогда в реакции, по-видимому, будет наблюдаться некоторый период, который предшествует периоду основного превращения твердого вещества и в течение которого реакция не идет. Однако существование таких процессов сомнительно.

За исключением рассмотренного гипотетического случая, необходимо учитывать, что образовавшаяся реакционная поверхность раздела занимает сначала только часть исходной поверхности твердого вещества. В этом разделе не рассматриваются те случаи, когда все участки поверхности подвергаются одинаковому воздействию. Основное внимание уделяется процессам

образования зародышей продукта, которые создают реакционную поверхность раздела в местах контакта с реагентом.

Для общности следует включить в рассмотрение аллотропные и полиморфные превращения. В этих процессах реакция может развиваться на зародышах, возникающих в объеме исходного реагента. С формальной точки зрения, процессы зародышеобразования на поверхности и в объеме эквивалентны: в одном случае все рассуждения относятся к двумерным областям, а в другом — к трехмерным.

3.1.1. Зародышеобразование

Прежде всего рассмотрим появление участков новой фазы при гетерогенном превращении с чисто термодинамической точки зрения. К гетерогенному превращению можно отнести как чисто физический процесс, например простой фазовый переход, так и химический.

Появление участков новой фазы сопровождается изменением свободной энергии. В общем случае это изменение можно представить в виде суммы двух слагаемых.

Первое слагаемое пропорционально макроскопической разности свободных энергий между начальным и конечным состояниями. В качестве начального состояния рассматривают обычно относительно большее количество исходного реагента, а в качестве конечного — соответствующее количество продукта. Для расчета этой величины достаточно умножить изменение свободной энергии ΔG , отнесенное к одному молю, на отношение числа молекул j , находящихся в зародыше новой фазы, к числу Авогадро N_A :

$$(\Delta G_j)_{\text{макр}} = \Delta G \frac{j}{N_A}. \quad (3.1)$$

Рассматриваемое превращение происходит самопроизвольно, поэтому ΔG отрицательно, и первое слагаемое в выражении для изменения свободной энергии можно записать в виде

$$(\Delta G_j)_{\text{макр}} = -Aj. \quad (3.2)$$

Однако с микроскопической точки зрения образование новой фазы связано еще с одним слагаемым, которым можно пренебречь при переходе к макроскопическим объектам. Это слагаемое описывает изменение свободной энергии при выделении новой фазы из исходной среды; оно связано с появлением поверхности раздела. Дело в том, что на создание поверхности раздела необходимо затратить некоторое количество свободной энергии. Эта энергия соответствует свободной энергии поверхности, которая равна произведению поверхностного натяжения $\sigma_{\text{пов}}$ на величину образовавшейся поверхности раздела \mathcal{S} .

При физических переходах часто можно создать такие условия, при которых в ходе зародышеобразования возникают поверхности только одного типа, например в случае аллотропных переходов, если превращение начинается в объеме реагента. Однако в большинстве случаев различные элементы поверхностей и поверхностей раздела создаются и исчезают одновременно. Так, если разложение твердого вещества сопровождается образованием твердого продукта, то одновременно образуются поверхность, разделяющая реагент и продукт, и поверхность, отделяющая продукт от внешней среды, а также исчезает некоторая часть поверхности твердого реагента. Таким образом, второе слагаемое $(\Delta G_j)_{\text{микр}}$, вносящее вклад в изменение свободной энергии, — алгебраическая сумма нескольких членов:

$$(\Delta G_j)_{\text{микр}} = \Sigma \sigma_{\text{пов}} \mathcal{S}. \quad (3.3)$$

В качестве первого приближения можно принять, что поверхность зародыша изменяется пропорционально объему в степени $2/3$ и, следовательно, числу молекул в зародыше в той же степени. Показатель степени $2/3$ отражает зависимость поверхности раздела от объема для сферических или полусферических частиц. Все другие показатели меньше единицы соответствуют более сложным функциональным зависимостям. Однако их использование приводит к тем же качественным выводам. Для дальнейших рассуждений достаточно переписать уравнение (3.3) в виде, содержащем j в степени $2/3$:

$$(\Delta G_j)_{\text{микро}} = B j^{2/3}. \quad (3.4)$$

Константа B *a priori* может быть положительна, отрицательна или равна нулю. Если новая фаза возникает в чисто физических процессах превращения, то обычно образование поверхности раздела происходит без одновременного разрушения других поверхностей. Следовательно, свободная энергия в таких процессах увеличивается и константа B положительна. Однако легко представить другой случай. Процессы растворения, так же как и процессы превращения твердых веществ в газообразные под действием газообразных реагентов, могут сопровождаться только незначительным изменением поверхностей раздела твердое вещество — жидкость или твердое вещество — газ. Величина поверхности раздела может даже уменьшаться, если твердое вещество имеет многочисленные дендриты. Для таких процессов константа B может быть равна нулю или отрицательна.

Формулы (3.2) и (3.4) позволяют рассчитать изменение свободной энергии при образовании зародыша, содержащего j молекул:

$$\Delta G_j = (\Delta G_j)_{\text{макро}} + (\Delta G_j)_{\text{микро}}; \quad (3.5)$$

$$\Delta G_j = -A j + B j^{2/3}. \quad (3.6)$$

Из уравнения (3.6) видно, что при положительном B образование очень небольшого зародыша с ограниченным числом молекул j сопровождается положительным изменением свободной энергии. С ростом j это изменение проходит через максимум при некотором числе молекул j_c в зародыше (рис. 3.1). В случае положительных значений B можно довольно просто объяснить, почему возникают затруднения при образовании новой фазы. Для описания этих процессов мы будем использовать классическое приближение, по поводу которого, однако, может быть сделан ряд критических замечаний. Достаточно заметить, что зародыши с числом молекул меньше j_c стремятся распасться, так как с увеличением числа молекул ΔG_j увеличивается. Напротив, зародыши с числом молекул больше j_c стремятся к росту. Следовательно, процесс зародышеобразования требует энергии активации. Энергия активации необходима для того, чтобы зародыш мог преодолеть некоторое пороговое значение, определяемое величиной j_c , благодаря флуктуациям в микроскопическом объеме. Говорят, что j_c характеризует *критический размер* зародышей — порог стабильности.

В общем положительное значение B характерно для таких процессов превращения, которые лимитируются зародышеобразованием. Отрицательное или равное нулю значение B соответствует реакциям, скорость которых ограничена в основном скоростью процессов продвижения поверхности. В реальных системах вследствие очень разных энергетических условий при

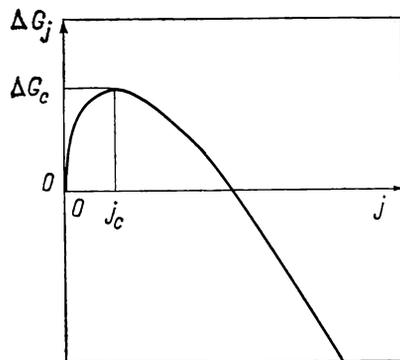


Рис. 3.1.

переходе от одной точки поверхности к другой может реализоваться целый набор промежуточных случаев.

Настоящее обсуждение было проведено исключительно с *термодинамической* точки зрения. В результате были сделаны довольно простые выводы. Однако объяснить наблюдаемые явления с *кинетической* точки зрения — гораздо более сложная задача. Кинетические аспекты проблемы будут рассмотрены в следующих разделах.

В ходе дальнейшего обсуждения в первую очередь важно изучить относительно простые случаи, такие, как конденсация пара, кристаллизация чистой жидкости, выделение твердых веществ из насыщенных растворов, т. е. чисто физические процессы превращения. Изучение этих процессов позволяет выявить роль физических факторов в образовании новой фазы. Но при объяснении явлений зародышеобразования в ходе реакции необходимо учитывать дополнительные обстоятельства — появляющиеся зародыши могут состоять только из частиц, которые возникли в *химическом* процессе. В дальнейшем будут последовательно рассмотрены оба аспекта проблемы.

3.1.1.1. Зародышеобразование в физических процессах

Физические характеристики процессов зародышеобразования проще всего рассмотреть на примере образования зародышей жидкой фазы из пересыщенного пара. Этот случай поддается подробному теоретическому и экспериментальному исследованию.

Термодинамическое соотношение, определяющее стабильность зародышей жидкой фазы, можно вывести из уравнения Гиббса — Томсона. Оно позволяет рассчитать давление пара p_j над поверхностью капли жидкости радиусом r_j :

$$RT \ln \frac{p_j}{p_{\text{нас}}} = \frac{2\sigma_{\text{пов}}\nu_{ML}}{r_j}, \quad (3.7)$$

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; $p_{\text{нас}}$ — давление пара над плоской поверхностью (давление насыщенных паров); $\sigma_{\text{пов}}$ — коэффициент поверхностного натяжения, или, что точнее, поверхностная энергия; ν_{ML} — молярный объем жидкости; j , как и раньше, — число молекул в новой фазе.

Для некоторых реальных систем из этого уравнения вытекают те же следствия, что и из более общего уравнения (3.6). Очень небольшие капли будут испаряться и исчезать даже в условиях насыщенного пара, так как давление пара над каплей велико. Поэтому образование зародышей малого размера — энергетически невыгодный процесс. Новая фаза может образоваться, только когда возникнут капли большого размера, давление над которыми меньше давления пересыщенного пара. Такие капли могут образоваться из молекулярных агрегатов, возникающих при статистических флуктуациях.

Уравнение Гиббса — Томсона, следовательно, так же как и более общее соотношение (3.6), позволяет предсказать существование порога, определяемого критическим размером капли. Критическим размером капли можно считать, как это следует из интуитивных соображений, значение радиуса r_c таких капель, давление над которыми равно давлению пересыщенного пара. Отметим, что это определение не совпадает с более общим определением (рис. 3.1).

Так же как и раньше, число молекул в критическом агрегате будем обозначать через j_c независимо от окончательной формулировки определения. Предположим, что имеет место статистическое равновесие между свободными молекулами M и критическим агрегатом M_c , состоящим из j_c моле-

кул:

$$j_c M \rightleftharpoons M_c;$$

$$[M_c] = [M]^{j_c} e^{-\frac{\Delta G_c^0}{k_B T}}. \quad (3.8)$$

В выражении (3.8) величины в квадратных скобках — концентрации, k_B — постоянная Больдмана, ΔG_c^0 — изменение стандартной свободной энергии при образовании зародыша критического размера.

В качестве самой простой гипотезы можно принять, что критические агрегаты играют такую же роль в образовании стабильных зародышей (зародышей с числом молекул больше j_c), как и активированный комплекс в гомогенной кинетике. Будем считать, что скорость процесса пропорциональна концентрации критических зародышей:

$$V_g = A'_g [M_c] = A'_g [M]^{j_c} e^{-\frac{\Delta G_c^0}{k_B T}}. \quad (3.9)$$

В этих уравнениях A'_g — константа, слабо зависящая от температуры. Выражая концентрацию газа $[M]$ через давление p , получим

$$V_g = A_g p^{j_c} e^{-\frac{\Delta G_c^0}{k_B T}}; \quad (3.10)$$

A_g — новый коэффициент, мало изменяющийся с температурой.

Теперь нужно определить число молекул j_c в критическом зародыше. Предположим, что это можно сделать так же, как и раньше, с помощью рис. 3.1. Для этого необходимо рассчитать энергию ΔG_j и найти ее максимальное значение. Далее, полученное максимальное значение подставим в уравнение (3.10) вместо ΔG_c^0 , предполагая, что свободная энергия образования ΔG_j мало отличается от стандартной свободной энергии ΔG_j^0 . Детальные расчеты ΔG_j можно найти в книге Гарнера [1]. Выражение для скорости зародышеобразования в этой книге выведено из не менее интуитивных соображений, однако несколько строже, чем уравнение (3.10).

Самое строгое рассмотрение должно учитывать существование агрегатов с монотонно увеличивающимся числом молекул. Это последовательное увеличение размеров агрегатов приводит сначала к образованию критических капелек, а затем — к стабильным каплям. Можно достаточно надежно оценить скорость испарения из этих агрегатов и скорость конденсации на их поверхности. Разность этих скоростей дает скорость образования агрегатов разных размеров и, следовательно, скорость появления стабильных зародышей. Теоретическое выражение для скорости зародышеобразования V_g можно получить путем трудоемких расчетов и при использовании различного рода приближений, применимость которых трудно обосновать. Примеры таких расчетов даны Фольмером [2].

Для скорости зародышеобразования можно использовать, по-видимому, соотношение

$$V_g = B_g p \exp \left[-\frac{16\pi\sigma_{\text{пов}}^3 M L}{3k_B R^2 T^3 (\ln p/p_{\text{нас}})^2} \right], \quad (3.11)$$

предложенное Давнингом [1]. В этом выражении p — давление пересыщенного пара, B_g — константа, приблизительно равная числу соударений между молекулами пара за единицу времени в единице объема.

Фольмер использовал значительно более сложное уравнение, которое позволяло интерпретировать величину B_g и, в частности, предсказывать зависимость B_g от давления. Приводить здесь это уравнение, по-видимому, не следует. Дело в том, что выражение (3.11) в достаточной степени отражает все основные черты остальных более сложных законов, предложенных для описания процессов конденсации. Кроме того, почти невозможно осуще-

ствить выбор наиболее строгого выражения [3, 4]. Теоретическое уравнение, предложенное Фольмером, удовлетворительно описывает его экспериментальные результаты [3]. В частности, оно позволяет правильно рассчитать критическое давление (давление, при котором образуются капли жидкой фазы).

Установлено, что для зародышеобразования необходимо значительное пересыщение. Так, например, для воды при 0 °С отношение $p/p_{\text{нас}}$ должно быть равно примерно 4. Скорость зародышеобразования вблизи этого значения резко возрастает, как следует из выражения (3.11). Однако эти эффекты наблюдаются не удаются. Конденсация пара вследствие различных причин происходит при значительно меньших пересыщениях. Появлению жидкой фазы могут способствовать, в частности, частицы конденсированной фазы или пыли, присутствующие в паре, а также стенки сосуда. В первом случае происходит конденсация на этих частицах, а во втором — при оседании пара на стенках. Ионизирующие частицы также могут вызвать аналогичный эффект. Это свойство используется в камере Вильсона.

Конденсация пара — наиболее удобный случай для исследования. Несмотря на то что исследовать другие фазовые превращения сложнее, в них тоже можно найти особенности, характерные для процессов конденсации. Часто наблюдают явление перегрева при кипении некоторых жидкостей. Это явление значительно менее выражено при введении в жидкость твердых частиц. Следовательно, процесс испарения может находиться в заторможенном состоянии. Из уравнения Гиббса — Томсона следует, что давление пара над вогнутой поверхностью пузырька ниже давления насыщенных паров. Так же как и для случая конденсации, ионизирующие частицы могут приводить к появлению новой фазы. Этот принцип используется в пузырьковых камерах. Можно еще рассмотреть случай пересыщения при конденсации газа в твердое вещество. Хорошим примером может служить образование кристаллов льда, вызывающее естественный или искусственный дождь. Тем не менее известно большое число случаев кристаллизации, когда наблюдается значительное пересыщение или переохлаждение. Практика криоскопических исследований учитывает эти явления.

Следует отметить, что в случае твердых тел теоретическое рассмотрение процессов фазовых превращений становится невозможным из-за трудностей при расчете свободной энергии кристаллической частицы. Чтобы рассчитать значение этой энергии, необходимо учитывать поверхностную энергию зародыша, которая зависит от его формы и, в частности, от механических напряжений между различными твердыми фазами, присутствующими в системе.

Теоретические выводы относительно зародышеобразования в твердой фазе многих авторов [2—4], включая работы, объясняющие влияние конденсированных веществ на зародышеобразование [3], можно проверить только в редких и частных случаях. Чтобы выявить роль чисто физических процессов в химических превращениях твердых веществ, приходится довольствоваться качественными аналогиями с процессами конденсации пара в капли.

Заметим, что если можно было бы количественно описать образование твердой фазы, то появилась бы возможность полностью объяснить зародышеобразование в случае аллотропных переходов, поскольку в этих процессах отсутствуют химические превращения.

3.1.1.2. Зародышеобразование в химической реакции

Зародышеобразование в ходе химического превращения происходит благодаря определенному химическому процессу, а не вследствие изменения физических условий.

При исследовании процессов зародышеобразования встречается одна существенная трудность. Дело в том, что в ходе химического процесса зародышеобразования происходит очень незначительное изменение количества вещества. Эти процессы, по-видимому, почти невозможно фиксировать химическими методами. Что касается изменений физических характеристик, то их чаще всего трудно интерпретировать. Поэтому о процессах зародышеобразования известно очень мало. Достоверно известно только, что в ходе этих процессов образуется продукт реакции.

Зародышеобразование можно, по-видимому, рассматривать как последовательность двух различных процессов, несмотря на то что современное состояние техники эксперимента не позволяет подтвердить это предположение. С одной стороны, это *реакция*, природа и механизм которой часто остаются неизвестными. В ходе реакции будут возникать химические частицы М с возрастающей концентрацией. С другой стороны, после того как концентрация частиц М превысит критическое значение, произойдет их *ассоциация* в зародыш в процессе, сущность которого является физической. В зависимости от типа превращения реакция и ассоциация могут происходить как в трехмерном пространстве, например при осаждении из раствора, так и в двумерном — на поверхности твердого реагента. В последнем случае, который будет чаще встречаться при рассмотрении реакций, для описания процесса необходимо использовать явление конденсации в двумерном пространстве с применением теоретических представлений, таких же, как и при рассмотрении процессов конденсации пара.

Такой механизм, как бы он правдоподобно ни учитывал в общем виде химическое зародышеобразование, не может, однако, объяснить эффекты, наблюдаемые в некоторых частных случаях. К этой категории относятся эффекты предзародышеобразования. Например, в некоторых случаях при постепенном разделении твердого раствора двух веществ диффузия приводит к образованию зон с предварительным разделением, в которых твердый раствор имеет различный состав. Истинная поверхность раздела устанавливается только на дальнейших стадиях реакции. Эти эффекты еще плохо изучены. До настоящего времени они наблюдались только в тех реакциях, рассмотрение которых выходит за рамки данной книги.

Даже если абстрагироваться от возможных эффектов подобного рода, все равно надо признать, что механизм химического зародышеобразования довольно сложен. По-видимому, нелегко предвидеть (даже качественно) то влияние, которое могут оказать на зародышеобразование различные экспериментальные параметры. Рассмотрим, например, влияние повышения температуры. Протекание первичных химических реакций, предшествующих зародышеобразованию, при повышении температуры должно облегчаться. Но влияние температуры на процесс ассоциации промежуточных частиц в зародыш значительно сложнее. Повышение температуры, увеличивая тенденцию к беспорядку, будет препятствовать ассоциации. В то же время ассоциация будет облегчаться, поскольку повышение температуры влияет на кинетику перемещения промежуточных частиц и на кинетику процесса перераспределения связей, которое может происходить при образовании твердого зародыша. Можно предвидеть конкуренцию, с одной стороны, термодинамического фактора, а с другой — одного или нескольких кинетических. Относительная роль различных факторов может сильно изменяться при переходе от одного случая к другому. Влияние других параметров будет, вероятно, столь же сложным.

Выше было показано, что зародышеобразование в физическом процессе облегчается в присутствии примесей или различных гетерогенных включений. Существование аналогичных явлений в химическом зародышеобразовании можно объяснить, по-видимому, тем, что процесс зародышеобразования включает физическую стадию. Более того, различные части твердого реагента

не обладают, вероятно, одинаковой реакционной способностью. Реакции, предшествующие зародышеобразованию, могут происходить с различной интенсивностью. Следовательно, химическому зародышеобразованию часто могут способствовать примеси или нарушения в кристаллической решетке реагента, а также твердые суспензированные частицы, если речь идет об образовании твердого вещества из жидкой или газообразной фазы. Аналогично влияние на этот процесс различных видов излучения. Впрочем, в некоторых случаях эффекты подобного рода достаточно хорошо изучены. С помощью соответствующих экспериментов действительно удалось показать, что специально подобранные химические вещества реагируют на плоских поверхностях твердых веществ исключительно в точках выхода дислокаций на поверхность, что приводит к образованию ямок травления. Метод настолько тонок, что позволяет различать типы дислокаций и даже определять их знак [5], а также отличать недавно образовавшиеся дислокации от более старых. На более старых дислокациях и вблизи них вследствие довольно большого промежутка времени накапливаются примеси, существенно изменяющие реакционную способность поверхности [6]. Отметим, что соответствие между точками выхода дислокаций на поверхность и центрами химического воздействия, наблюдаемыми в микроскоп, позволило Гильману и Джонсону [7] непосредственно наблюдать и измерять перемещение дислокаций.

Выше было показано, что *a priori* можно различать два типа зародышеобразования. Если дефекты решетки и примеси не оказывают влияния, то появление зародышей происходит с *одинаковой вероятностью*. Это означает, что вероятность зародышеобразования не зависит от положения точки в объеме реагента (если зародышеобразование происходит в объеме) или от положения точки на поверхности. В других случаях зародышеобразование может быть локализовано в строго определенных точках, которые представляют собой *потенциальные зародыши* (потенциальные зародыши можно также называть *ядрами* при условии, что не будет возникать путаницы с аналогичным английским словом, используемым теперь исключительно в том смысле, в котором используется слово «зародыш»).

Далее рассмотрим промежуточные случаи. Можно представить, например, систему, в которой зародыши возникают только в отдельных элементах объема или поверхности реагента или только на уровне некоторых поверхностей или вдоль определенных линий. Впрочем, такие явления наблюдались: зародышеобразование перлита и феррита в аустените происходит в основном на ребрах (зерна). Даже зародыши серебра при облучении светом кристаллов бромистого серебра возникают вдоль определенных линий. Можно также предполагать существование разных типов потенциальных зародышей, на которых зародышеобразование происходит неодинаково. Однако большие трудности, встречающиеся при описании этого явления, заставляют в большинстве случаев предполагать, что зародышеобразование примерно соответствует одному из двух упомянутых выше идеальных случаев.

Теперь можно отметить, что существование потенциальных зародышей дает возможность контролировать гетерогенные реакции. С помощью соответствующей обработки, вероятно, удастся изменить число потенциальных зародышей в желаемом направлении. Таким образом, путем косвенных воздействий будет изменяться число активных зародышей и, следовательно, скорость реакции. Для этого образцы можно прокалывать или натирать, бомбардировать ионизирующими частицами, добавлять примеси, подвергать другим видам физической или химической обработки, способной изменить число потенциальных зародышей и, в частности, число дефектов кристаллической решетки. Если можно было бы иметь очень точные средства наблюдения за гетерогенной реакцией, то можно было бы непосредственно изучать влияние процессов образования реакционной поверхности раздела на ход реакции.

3.1.2. Кинетическое описание процессов зародышеобразования

Процессы зародышеобразования в гетерогенной реакции, по-видимому, можно охарактеризовать лишь чисто качественно. Поэтому обычно ограничиваются формальным описанием. Однако можно надеяться, что кинетическое исследование, основанное на таком описании, позволит лучше проникнуть в механизм явления.

Как следует из сказанного выше, появление зародышей зависит от большого числа параметров, в частности от природы твердого тела, концентрации C или давления p реагента в жидкой или газообразной фазе, температуры, а также от времени, если зародышеобразование — результат предшествующих относительно медленных реакций. Пусть \mathcal{G} — число зародышей в данный момент времени. Скорость зародышеобразования $d\mathcal{G}/dt$ зависит от только что перечисленных факторов, а также от размера области, в которой происходит зародышеобразование, т. е. от величины поверхности \mathcal{S}_S или объема \mathcal{V}_S твердого тела. Если зародышеобразование происходит на потенциальных центрах, то влияние \mathcal{S}_S и \mathcal{V}_S можно выразить через число содержащихся в них потенциальных зародышей \mathcal{N} .

Если образец однороден, то можно принять, что величина $d\mathcal{G}/dt$ пропорциональна количеству вещества, введенного в реакцию. Более точно это можно сформулировать так. Если зародышеобразование происходит с одинаковой вероятностью на поверхности или в объеме, то скорость $d\mathcal{G}/dt$ должна быть пропорциональна поверхности \mathcal{S}_S или объему \mathcal{V}_S образца. Если зародышеобразование обусловлено активацией потенциальных зародышей, то величина $d\mathcal{G}/dt$ пропорциональна числу потенциальных зародышей \mathcal{N} .

С учетом этих замечаний зависимость скорости зародышеобразования от различных параметров можно представить в следующем виде:

$$\frac{d\mathcal{G}}{dt} = (\mathcal{S}_S, \mathcal{V}_S \text{ или } \mathcal{N}) \cdot g \quad (\text{Твердое тело, } C \text{ или } p, T, t, \dots). \quad (3.12)$$

Чтобы не было неопределенности в описании явлений, по-видимому, разумно рассматривать вместо общего числа реальных или потенциальных зародышей их число на единицу поверхности или объема. Эту величину называют *плотностью* (поверхностной), *концентрацией* или *населенностью* зародышей. Обозначим через γ соответствующую плотность для реальных зародышей, которые распределены только на поверхности или во всем объеме реагента. Соответствующую величину для потенциальных зародышей обозначим через ν . Скорость $d\gamma/dt$ будем называть удельной скоростью зародышеобразования — число зародышей, появляющихся в единицу времени на единице площади. Запишем

$$\frac{d\gamma}{dt} = (1 \text{ или } \nu) \cdot g \quad (\text{Твердое тело, } C \text{ или } p, T, t, \dots). \quad (3.13)$$

В кинетических формулах часто используют переменные \mathcal{N} или ν и t . В случае зародышеобразования с одинаковой вероятностью

$$\frac{d\gamma}{dt} = k'_g g'(t), \quad (3.14)$$

а в случае зародышеобразования при активации потенциальных зародышей

$$\frac{d\gamma}{dt} = k_g \nu g'(t). \quad (3.15)$$

Удельная константа зародышеобразования k'_g относится к единице поверхности или объема реагента, а удельная константа k_g — к одному потенциальному зародышу. Штрих в $g'(t)$ не соответствует производной от $g(t)$.

В данной книге для обозначения производной в большинстве случаев используется символ d/dt .

Величины k'_g и k_g зависят и от других параметров реакции, в частности от концентрации, давления или температуры:

$$k'_g = h'_g g'' \quad (C \text{ или } p, \dots); \quad (3.16)$$

$$k_g = h_g g'' \quad (C \text{ или } p, \dots). \quad (3.17)$$

В этих уравнениях h'_g и h_g — истинные константы скорости зародышеобразования. Эти величины аналогично константам скоростей в гомогенных реакциях зависят только от температуры; h'_g и h_g характеризуют используемый твердый образец. Заметим, что количество зародышей, присутствующих в твердом образце или в его части, — целое число. Поэтому, строго говоря, величины \mathcal{Z} и γ представляют собой прерывные функции. Чтобы получить удобные выражения, необходимо заменить заведомо прерывные функции на непрерывные. Эти функции в уравнениях (3.12)—(3.17) обозначались через g . Следовательно, законы, используемые для описания зародышеобразования, можно применять в хорошем приближении только к тем явлениям, в которых участвует большое число зародышей, т. е. когда используется достаточное количество образца.

Поскольку о явлении химического зародышеобразования в настоящее время известно очень мало, то невозможно определить точную форму функций g . Единственное, что возможно, — предвидеть общий ход реакции. Этому вопросу будет посвящен следующий раздел. С экспериментальной точки зрения, известны некоторые примеры зависимости между скоростями зародышеобразования и одним параметром, в то время как остальные параметры не оказывают влияния. Однако практически исследователям необходимы такие законы изменения скорости появления зародышей от времени, которые не исключали бы влияния других параметров. Именно эти законы в основном и будут анализироваться.

3.1.3. Появление зародышей в зависимости от времени

Сначала рассмотрим в общих чертах ход химического зародышеобразования, предполагая, что картина зародышеобразования согласуется с представлениями, кратко изложенными ранее. Затем будут обсуждены законы формального описания явления, принятые в литературе. Такая последовательность изложения позволяет в некоторых случаях дать интерпретацию формальным законам в рамках принятых гипотез.

3.1.3.1. Теоретическое рассмотрение процессов зародышеобразования в химической реакции

Согласно принятому представлению о зародышеобразовании в химическом процессе, превращение происходит только в небольшом числе молекулярных слоев вблизи поверхности твердого тела. В результате превращения образуется некоторое количество молекул M твердого продукта, которые, каким-то образом адсорбируясь на реагенте, сохраняют способность перемещаться по поверхности. Можно полагать, что зародышеобразование происходит в том случае, когда число этих молекул становится достаточным для образования стабильного агрегата — зародыша. Согласно разделу, посвященному механизму зародышеобразования, необходимо, чтобы химическая реакция привела к достаточному для зародышеобразования *перемещению* адсорбированных молекул.

Скорость зародышеобразования можно в принципе описать при помощи выражений, аналогичных уравнениям, приведенным в разд. 3.1.1, несмотря на то что в данном случае речь идет о пересыщении в двумерной фазе, в то время как рассматриваемые в разд. 3.1.1 явления происходили внутри трехмерной фазы.

В целях удобства отнюдь не всегда нужно стремиться к использованию уже апробированных уравнений, таких, как уравнение (3.11). Можно использовать и более простые выражения при условии, что они сохраняют основные черты теоретических соотношений, описывающих скорость зародышеобразования. В рассматриваемом случае это возможно, когда поверхностная концентрация химических частиц M превысит некоторое значение и скорость зародышеобразования начнет резко возрастать. Тогда можно попытаться применить следующее выражение:

$$\frac{d\gamma}{dt} = k'_g [M]^{j_g}. \quad (3.18)$$

Это соотношение представляет собой некоторую модификацию уравнения (3.9). Показатель степени j_g , играющий здесь такую же роль, как и показатель j_c в уравнении (3.9), представляет собой число индивидуальных химических частиц M , необходимых для образования зародыша.

Предположим, что рассматриваемое зародышеобразование на поверхности по крайней мере приближенно описывается уравнением (3.18). Тогда можно будет описать явление в целом, так как оно представляет собой суперпозицию химического процесса образования частиц M и процесса зародышеобразования.

Если молекулы M в ходе поверхностной реакции появляются с постоянной скоростью, то их концентрация будет определяться выражением

$$[M] = At, \quad (3.19)$$

где A — константа.

Уравнение (3.18) можно преобразовать к виду

$$\frac{d\gamma}{dt} = k'_g t^{j_g}, \quad (3.20)$$

где k'_g — новая константа.

На рис. 3.2, *a* схематически представлены зависимости $[M]$, $d\gamma/dt$ и γ от времени в соответствии с простыми предположениями, изложенными в предыдущих разделах.

При записи уравнения (3.20) предполагалось, что появление и рост зародышей практически не влияют на концентрацию M , несмотря на то что химические частицы M исчезают в ходе зародышеобразования.

Однако существуют и другие возможности. Рассмотрим кратко два случая, которые также могут иметь место. Предположим сначала, что появление первых зародышей снижает пересыщение до очень малого значения, так что образование других зародышей становится невозможным (рис. 3.2, *b*). Это может быть, например, когда подвижность молекул или атомов M на поверхности твердого тела будет настолько большой, что эти частицы будут быстро собираться и образовывать зародыши, которые термодинамически значительно стабильнее изолированных молекул. Это явление можно сравнить с тем, что наблюдается в момент прекращения предплавления в криоскопической жидкости. Практически все зародыши возникают в один и тот же момент времени t_l , следовательно, можно записать, что

$$\text{при } t < t_l \quad \gamma = 0; \quad (3.21.1)$$

$$\text{при } t \geq t_l \quad \gamma = \gamma_0. \quad (3.21.2)$$

Предположим, что, начиная с момента времени t_l , реакция происходит только на поверхности раздела, образовавшейся при зародышеобразовании.

Для этого случая на рис. 3.2, б показаны изменения концентрации $[M]$, скорости зародышеобразования $d\gamma/dt$ и числа зародышей γ в зависимости от времени.

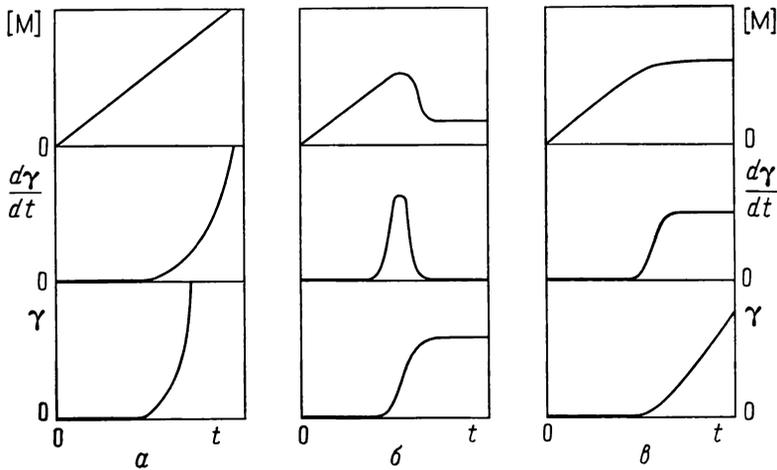
Представим себе и такой случай, когда устанавливается стационарная концентрация частиц $[M]$. Тогда эти частицы будут непрерывно возникать на поверхности в ходе реакции и с такой же скоростью будут исчезать, образуя зародыши. Следовательно,

$$\text{при } t < t_l \quad \gamma = 0; \quad (3.22.1)$$

$$\text{при } t \geq t_l \quad \gamma = k'_{g0} (t - t_l). \quad (3.22.2)$$

На рис. 3.2, в показаны зависимости концентрации $[M]$, $d\gamma/dt$ и γ от времени.

Три рассмотренных случая, схематически изображенные на рис. 3.2, представляют собой частные примеры. Наложение химического процесса



Р и с. 3.2.

образования частиц M и физического процесса конденсации этих частиц в зародыш приводит к относительно простому суммарному эффекту. Очевидно, что в общем случае наблюдаемые явления будут значительно сложнее. Эти процессы обладают некоторыми характерными особенностями, которые, вероятно, будут проявляться и в других промежуточных случаях; они вытекают не из математического выражения, использованного для описания закона зародышеобразования, а из предположения о том, что зародышеобразование происходит вследствие пересыщения химических частиц. Таким образом, выводы, которые можно сделать из анализа рассмотренных случаев, имеют более общий характер.

Первый вывод о характере зародышеобразования можно кратко сформулировать так. Процесс зародышеобразования характеризуется более или менее длительным периодом, в течение которого происходит только поверхностная химическая реакция инициирования и в течение которого не возникает никаких зародышей.

Вторая особенность этих явлений — очень резкое ускорение зародышеобразования, начиная с момента появления зародышей.

Перейдем теперь к формальному описанию появления зародышей во времени.

3.1.3.2. Период индукции

В различных реакциях зародыши начинают появляться только спустя некоторое время после установления условий проведения эксперимента. Формально в процессах зародышеобразования необходимо различать период *индукции*, или *инкубации*, который мы определим как период, предшествующий появлению первого зародыша, и период развития самого зародышеобразования. Из формы кривых степени превращения от времени в случаях дегидратации пентагидрата сульфата меди (рис. 2.7) и восстановления окиси никеля водородом (рис. 2.8) [8] следует, что период индукции действительно должен иметь место в этих реакциях, так как они не идут в течение довольно большого промежутка времени. В примерах, приведенных ниже, существование периода индукции будет подтверждено, по-видимому, более прямыми экспериментальными результатами.

Следует отметить, что даже при непосредственном наблюдении за появлением зародышей появляются сомнения относительно существования периода индукции, если его рассматривать в рамках только что данного определения; всегда можно возразить, что зародыши были и раньше, но не были видны вследствие их малых размеров.

Существование периода индукции можно понять на основе приведенного выше представления о зародышеобразовании. Из этих представлений следует, что в большинстве случаев период индукции, по-видимому, соответствует времени, необходимому для того, чтобы поверхностная концентрация химических частиц, из которых затем образуются зародыши, достигла критического значения.

Однако период индукции может быть обусловлен разными причинами. Например, в таких процессах физического зародышеобразования, как конденсация пара или кристаллизация, равновесие между изолированными молекулами и агрегатами может устанавливаться в течение длительного промежутка времени. Поэтому первые зародыши могут появиться только спустя некоторое время после того, как установится необходимое для их образования пересыщение или переохлаждение. Аналогичные явления возможны при химическом зародышеобразовании.

В некоторых процессах, включающих зародышеобразование и рост зародышей, периоды индукции возникают по различным причинам более или менее искусственно (разд. 3.3.1.3).

Большинство уравнений, используемых для описания зародышеобразования, малопригодны в той области, где наблюдается период индукции. Действительно, эти выражения должны представлять собой такие математические функции, которые в момент времени t_i , т. е. в момент окончания периода индукции, претерпевают разрыв: для моментов времени, предшествующих t_i , скорость зародышеобразования равна нулю, а для последующих моментов времени она имеет конечное, отличное от нуля значение. Пригодное для описания этих явлений выражение должно давать для скорости зародышеобразования *практически* нулевое значение в течение периода индукции, а затем *непрерывно* изменяться до значения, соответствующего экспериментально наблюдаемой скорости. Выражение (3.20) — одно из тех редких выражений, которые удовлетворяют предъявляемым требованиям.

3.1.3.3. Формальные законы появления зародышей

В этом разделе рассматриваются различные формальные выражения, которые используются в литературе для описания процесса появления зародышей, а также приводятся некоторые новые выражения, чтобы сводка этих уравнений была более полной. Это поможет исследователям, присту-

пающим к решению задачи, найти наилучшую формулу в каждом конкретном случае.

Математические законы, используемые для описания кинетики появления зародышей, пригодны, как это было показано выше, для описания процессов как поверхностного, так и объемного зародышеобразования. Для этого нужно ввести соответствующие новые обозначения тех величин, которые представляют собой плотность или концентрацию реальных или потенциальных зародышей.

Необходимо отличать законы, описывающие зародышеобразование с однородной вероятностью, от законов, относящихся к описанию зародышеобразования из потенциальных зародышей. Случай зародышеобразования в цепном разветвленном процессе будет рассмотрен отдельно. Здесь он обсуждается очень кратко, а подробнее — в гл. 12.

Явление *индукции* не будет учитываться в приведенных ниже математических уравнениях. В принципе его можно учесть простым изменением начала отсчета времени.

а. Зародышеобразование с одинаковой вероятностью

За исключением случая мгновенного зародышеобразования, законы зародышеобразования с одинаковой вероятностью соответствуют различным формам, в общем очень простым, функции $g'(t)$, фигурирующей в уравнении (3.14).

Мгновенное зародышеобразование. Предположим, что зародышеобразование происходит *мгновенно* в тот момент времени, когда устанавливаются соответствующие экспериментальные условия:

$$\text{при } t < 0 \quad \gamma = 0; \quad (3.23.1)$$

$$\text{при } t \geq 0 \quad \gamma = \gamma_0. \quad (3.23.2)$$

Выражения, описывающие этот тип зародышеобразования, используются в интегральной форме, в то время как в других случаях преимущественно используются соотношения, вытекающие из уравнения (3.14), в которое входит *производная* $d\gamma/dt$. Отметим, однако, что мгновенное зародышеобразование можно также описать с желаемой степенью точности с помощью уравнений, включающих производную. Для этого надо предположить, что скорость зародышеобразования равна нулю повсюду, за исключением очень малого интервала времени. В этом случае можно говорить о квазимгновенном зародышеобразовании.

Мгновенное зародышеобразование представляет собой частный пример. Можно рассмотреть более общий случай, когда все зародыши появляются одновременно в момент времени, не обязательно совпадающий с начальным. Наблюдаемая картина процесса будет тогда соответствовать тому представлению о химическом зародышеобразовании, которое мы дали для случая, изображенного на рис. 3.2, б, когда появление зародышей резко снижает пересыщение промежуточных частиц до очень малого значения. Формулы, описывающие мгновенное зародышеобразование, были приведены ранее при обсуждении этого случая [формулы (3.21)].

Зародышеобразование с постоянной скоростью. В случае зародышеобразования с *постоянной скоростью* функция $g'(t)$ не зависит от времени:

$$\frac{d\gamma}{dt} = k'_{g_0}. \quad (3.24)$$

Константа k'_{g_0} представляет собой вероятность появления одного зародыша за единицу времени на единицу поверхности или объема. Второй нижний индекс «0» показывает, что константа k'_{g_0} относится к процессу *нулевого порядка*.

Согласно принятому нами представлению о химическом зародышеобразовании, зародышеобразование с постоянной скоростью может соответствовать случаю с установившейся стационарной концентрацией поверхностных частиц M [уравнения (3.22) и рис. 3.2, в]. В общем явления, подчиняющиеся этой кинетике, соответствуют тем процессам, в которых зародышеобразование происходит с постоянной во времени вероятностью, например в ходе активации химических частиц, концентрация которых практически не изменяется.

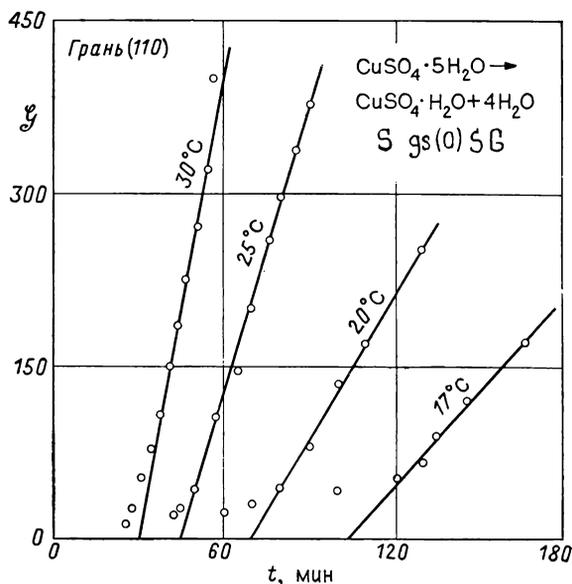


Рис. 3.3. Дегидратация пентагидрата сульфата меди [9].

Кристаллы пентагидрата сульфата меди разлагаются в глубоком вакууме. Грани (110) кристаллов очень чистые и свободны, насколько это возможно, от различных царапин. Подсчет зародышей, появляющихся на одной из граней (110), ведется визуально или с помощью производимой время от времени фотографической съемки.

Невоспроизводимость при переходе от одного кристалла к другому велика. По-видимому, она вызвана неизбежным загрязнением поверхности. Однако процесс всегда протекает аналогичным образом: зародыши появляются с почти постоянной скоростью повсюду, за исключением начальной стадии реакции, где на ход процесса оказывает влияние появление зародышей на очень реакционноспособных дефектах кристалла. Величина периода индукции не зависит от кристалла.

Существует очень мало работ, посвященных определению зависимости числа зародышей от времени. Для иллюстрации закона первого порядка можно, по-видимому, использовать результаты работы по дегидратации пентагидрата сульфата меди [9]. Из рис. 3.3 видно, что в конце промежуточного периода появление зародышей происходит в основном с постоянной скоростью:

$$G = k'_{g0} S_S (t - t_i). \quad (3.25)$$

Символ S $gs(0)$ SG , приведенный на рис. 3.3, появился в результате попытки создать систематическую номенклатуру типов изучаемых реакций. Первая прописная буква указывает фазу реагента, последние две буквы — фазы продуктов, а промежуточные, строчные — способ образования реакционной поверхности раздела. В данном случае зародышеобразование происходит на поверхности (gs) с постоянной скоростью (0).

Можно упомянуть еще об одном случае зародышеобразования с постоянной скоростью — дегидратации хромовых квасцов $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ [10].

Строго говоря, приведенных экспериментальных данных недостаточно, особенно в первом случае, чтобы утверждать, что описанное разложение

обусловлено зародышеобразованием с одинаковой вероятностью. Эти результаты можно объяснить также с помощью выражения, аналогичного выражению (3.24) и приведенного в разделе, который посвящен зародышеобразованию, обусловленному присутствием потенциальных зародышей [уравнение (3.41)].

При описании законов зародышеобразования часто используется выражение (3.24), которое может быть очень полезным в гетерогенной кинетике. Это уравнение позволяет описывать не только зародышеобразование с постоянной скоростью; его можно в некотором приближении применять для описания и других законов зародышеобразования. Приближение может заключаться в замене реальной скорости зародышеобразования на среднюю скорость в начале и в конце процесса. Такое приближение позволяет существенно сокращать расчеты. Однако математические выражения, используемые для описания развития гетерогенной реакции, часто основываются на простом предположении о том, что зародышеобразование протекает с постоянной скоростью. Следует помнить, что эти выражения соответствуют лишь первому приближению для более общего случая зародышеобразования, подчиняющегося некоторому закону.

Зародышеобразование по степенному закону. Часто предполагают, что зародышеобразование подчиняется *степенному закону*. Тогда функция $g'(t)$ будет представлять собой некоторую степенную функцию времени:

$$\frac{d\gamma}{dt} = k'gt^q. \quad (3.26)$$

Можно дать два очень близких объяснения этому закону зародышеобразования. С одной стороны, как было показано выше, появление промежуточных частиц М с постоянной скоростью и последующей «конденсацией» в зародыш может привести к аналогичным соотношениям [формула (3.20)]; с другой — не исключена возможность того, что зародышеобразование может происходить в результате нескольких этапов в отличие от зародышеобразования с одинаковой вероятностью, при котором зародыши возникают в ходе одного этапа, вероятность протекания которого постоянна. В результате каждого этапа последовательно появляются химические частицы I, II и т. д., причем последняя частица представляет собой уже стабильный зародыш. Для конкретности можно предположить, что зародыши образуются в ходе последовательной агломерации подвижных дефектов кристаллической решетки, которыми могут быть, например, атомы в междоузельном положении, тогда частица I может соответствовать агломерации двух атомов, частица II — трех атомов и т. д. Стабильный зародыш будет возникать при агломерации j атомов.

Обозначим концентрации этих частиц γ_I , γ_{II} и т. д. Предположим, что частицы I образуются в реакции нулевого порядка:

$$\frac{d\gamma_I}{dt} = k_I \quad \text{и} \quad \gamma_I = k_I t.$$

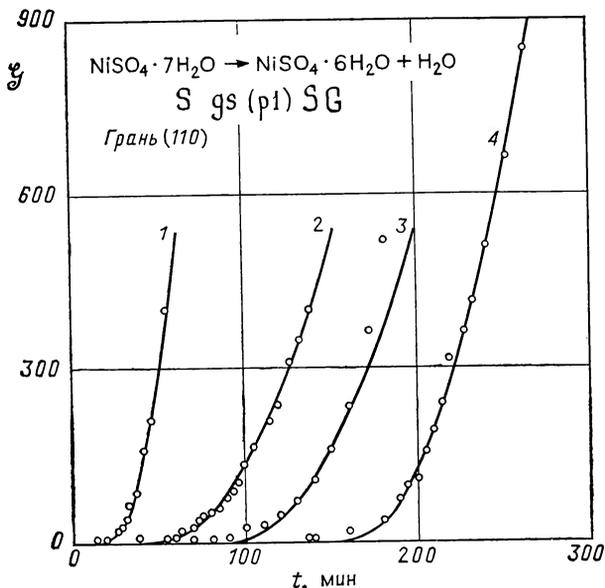
Для других реакций:

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma_{II}}{dt} &= k_{II}\gamma_I = k_I k_{II} t \quad \text{и} \quad \gamma_{II} = \frac{1}{2} k_I k_{II} t^2; \\ \frac{d\gamma_{III}}{dt} &= k_{III}\gamma_{II} = \frac{1}{2} k_I k_{II} k_{III} t^2 \quad \text{и} \quad \gamma_{III} = \frac{1}{3!} k_I k_{II} k_{III} t^3 \quad \text{и т. д.} \end{aligned}$$

В этих уравнениях предполагается, что концентрация каждой предыдущей частицы настолько велика по сравнению с концентрацией последующей, что можно пренебречь изменением концентрации этих частиц в ходе реакции, связанной с их исчезновением.

Из схемы видно, что зародышеобразование подчиняется закону (3.26). Показатель степени q_g на единицу меньше числа этапов процесса зародышеобразования. С другой стороны, он на две единицы меньше числа индивидуальных химических частиц, агломерация которых приводит к образованию стабильного зародыша, т. е. $q_g = j - 2$.

Такое описание процесса сходно с предыдущим [уравнение (3.18)] в том, что в обоих случаях зародыши образуются при агломерации некоторого числа химических частиц. Однако в предыдущем случае зародыши



Р и с. 3.4. Дегидратация гептагидрата сульфата никеля [11].

$$g = \frac{1}{2} k'_g \mathcal{P}_S (t - t_l)^2.$$

Кривая 1: 22 °C; $t_l = 19,5$ мин; $\frac{1}{2} k'_g \mathcal{P}_S = 0,322$ мин⁻²; кривая 2: 15 °C; 49 мин; 0,0513 мин⁻²; кривая 3: 8 °C; 91 мин; 0,0480 мин⁻²; кривая 4: 1 °C; 159 мин; 0,0784 мин⁻².

Кристаллы гептагидрата сульфата никеля получены медленным осаждением из водного раствора. Одна из граней кристалла тщательно оберегалась от всех механических воздействий и пыли. Каждый кристалл разлагали в глубоком вакууме. Подсчет зародышей, появляющихся на грани (110), производили визуально. Как показывают наблюдения, зародыши появляются равномерно по всей поверхности. Точки на рисунке соответствуют экспериментальным данным, а сплошные кривые — теоретическим расчетам, проведенным на основе согласующегося с выводами авторов предположения о том, что зародыши появляются пропорционально квадрату времени по истечении периода индукции t_l . Принятые значения для t_l и коэффициента пропорциональности, который обозначен через $\frac{1}{2} k'_g \mathcal{P}_S$, приведены выше.

возникали при агломерации j_g элементарных частиц, в то время как во втором случае зародыш образуется в результате последовательных реакций ($q_g + 2$) химических частиц, причем эти последовательные реакции подчиняются определенной кинетике. Следовательно, величины q_g и j_g несколько различаются. При одной и той же величине показателя степени в схему реакции во втором случае включается на две частицы больше, чем в предыдущем.

Отметим, что выражение (3.24), описывающее зародышеобразование с постоянной скоростью, представляет собой частный случай выражения (3.26), если показатель степени q_g в последнем принять равным нулю. В дальнейшем уравнение (3.26) будет часто использоваться для одновременного описания процессов зародышеобразования как по степенному закону, так и с постоянной скоростью.

Применимость формулы (3.26) можно проиллюстрировать на примере дегидратации гептагидрата сульфата никеля (рис. 3.4) [11]. Из рисунка видно, что число зародышей, появившихся к моменту времени t , пропорцио-

нально величине $(t - t_1)^2$:

$$\mathcal{G} = \frac{1}{2} k'_g \mathcal{S}_S (t - t_1)^2. \quad (3.27)$$

Рассматриваемая реакция относится к типу S gs (p1) SG. Индекс p1 показывает, что скорость зародышеобразования зависит от времени *в первой степени*.

При разложении азида бария число зародышей растет пропорционально времени в третьей степени [12]. Следовательно, в этом случае зародышеобразование подчиняется степенному закону с показателем степени q_g , равным 2.

Зародышеобразование по первому порядку. Представим себе такой случай, когда появление зародышей в твердом теле будет происходить благодаря химическим частицам, присутствующим в веществе в начальный момент времени с концентрацией C_0 и расходующимся при образовании зародышей. Выбирая соответствующим образом единицы, можно записать

$$C = C_0 - \gamma. \quad (3.28)$$

В этих условиях зародышеобразование может происходить *по порядку* n'_g :

$$\frac{d\gamma}{dt} = k'_g (C_0 - \gamma)^{n'_g}. \quad (3.29)$$

В случае *первого порядка* возникает классическое уравнение, которое можно получить из уравнения (3.28), если вместо γ подставить его выражение, полученное после интегрирования:

$$\frac{d\gamma}{dt} = k'_{g1} C_0 e^{-k'_{g1} t}. \quad (3.30)$$

Это уравнение аналогично выражению, которому подчиняется зародышеобразование по первому порядку при активации потенциальных зародышей (см. следующий раздел). Различие этих двух выражений состоит только в способе локализации химических частиц, из которых образуется зародыш. В рассматриваемом случае химические частицы могут перемещаться и зародышеобразование может происходить в любой точке твердого тела, в то время как во втором случае потенциальные зародыши неподвижны. Это различие, по-видимому, несущественно, поэтому оно и вводит в заблуждение при рассмотрении этих реакций. В дальнейшем речь будет идти только о втором типе процессов.

Интегрируя уравнение (3.29), в случае *второго порядка* находим, что концентрация зародышей и скорость зародышеобразования подчиняются следующим уравнениям:

$$\gamma = \frac{k'_{g2} C_0 t}{1 + k'_{g2} C_0 t}; \quad (3.31)$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{k'_{g2} C_0}{(1 + k'_{g2} C_0 t)^2}. \quad (3.32)$$

Здесь не проводятся расчеты ни по этим уравнениям, ни по уравнениям, которые можно получить для описания зародышеобразования по более высоким порядкам. Если претендовать на некоторую общность, то тогда необходимо рассмотреть процессы зародышеобразования в реакции между частицами различной химической природы и с различными концентрациями в твердом теле. Однако число возможных случаев будет тогда чрезмерно велико.

6. Зародышеобразование, обусловленное присутствием потенциальных зародышей

Процессы зародышеобразования, обусловленные активацией зародышей, труднее поддаются описанию по сравнению с процессами зародышеобразования с одинаковой вероятностью. Действительно, в этом случае надо одновременно задать распределение потенциальных зародышей и закон их активации. Здесь рассмотрены только законы зародышеобразования. Учитывается, что скорость процессов зародышеобразования зависит от времени и, кроме того, от числа оставшихся зародышей. Поэтому зародышеобразование описывается уравнением (3.15).

Мгновенное зародышеобразование. Рассмотрим случай, когда зародыши *мгновенно* активируются в тот момент времени, при котором устанавливаются экспериментальные условия, необходимые для разложения (более общим является случай *самопроизвольного* превращения потенциальных зародышей в реальные в любой момент времени):

$$\text{при } t < 0 \quad \gamma = 0; \quad (3.33.1)$$

$$\text{при } t \geq 0 \quad \gamma = \nu_0. \quad (3.33.2)$$

Этот случай мало отличается от случая мгновенного зародышеобразования с одинаковой вероятностью, хотя в принципе они различны. Единственное отличие состоит в том, что зародыши могут быть распределены в веществе некоторым определенным образом, что несовместимо с представлением о зародышеобразовании с одинаковой вероятностью.

Зародышеобразование по первому порядку. Рассмотрим наиболее простой случай возникновения реальных зародышей из потенциальных. Вероятность активации одинакова для всех зародышей и постоянна во времени. Такие условия характерны для зародышеобразования *по первому порядку*. Пусть k_{g1} — доля зародышей, активирующихся в единицу времени. Тогда скорость зародышеобразования будет равна произведению этой константы на число потенциальных зародышей:

$$\frac{d\gamma}{dt} = k_{g1}\nu. \quad (3.34)$$

Пусть ν_0 — начальная концентрация потенциальных зародышей. Тогда, учитывая, что уменьшение концентрации потенциальных зародышей равно концентрации образовавшихся реальных зародышей, уравнение (3.34) можно записать в виде

$$\nu_0 - \nu = \gamma, \quad (3.35)$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = k_{g1}(\nu_0 - \gamma). \quad (3.36)$$

Интегрирование полученного выражения приводит к следующим уравнениям:

$$\gamma = \nu_0(1 - e^{-k_{g1}t}); \quad (3.37)$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = k_{g1}\nu_0 e^{-k_{g1}t}. \quad (3.38)$$

Эти широко применяемые выражения чаще всего записывают не через плотность зародышей, а через их полное число:

$$\mathcal{G} = \mathcal{N}_0(1 - e^{-k_{g1}t}); \quad (3.39)$$

$$\frac{d\mathcal{G}}{dt} = k_{g1}\mathcal{N}_0 e^{-k_{g1}t}. \quad (3.40)$$

В процессах зародышеобразования по первому порядку возможны два предельных случая: *мгновенное* зародышеобразование и зародышеобразование с *постоянной скоростью*. Первый рассмотренный ранее случай соответствует очень большой величине константы k_{g1} . Во втором случае, наоборот, необходимо предположить, что константа k_{g1} мала и что число потенциальных зародышей v_0 велико по сравнению с числом фактически появившихся зародышей. Уравнение (3.38) тогда можно записать в виде

$$\frac{d\gamma}{dt} \simeq k_{g1}v_0. \quad (3.41)$$

Эта формула практически идентична с выражением, описывающим зародышеобразование с одинаковой вероятностью и постоянной скоростью. Единственное различие этих двух случаев состоит в том, что в расположении зародышей может иметься некоторая регулярность, если они образуются из потенциальных зародышей, распределенных по некоторым законам. Однако невозможно различить зародышеобразование с одинаковой вероятностью и зародышеобразование, обусловленное присутствием потенциальных зародышей, если они случайно распределены в объеме реагента.

Зародышеобразование по степенному закону. Наряду с упомянутыми типами зародышеобразования можно рассмотреть еще процесс, подчиняющийся уравнению

$$\frac{d\gamma}{dt} = k_g v t^{q_g}. \quad (3.42)$$

Это выражение аналогично уравнению, описывающему зародышеобразование с однородной вероятностью по степенному закону. Интерпретация явления также аналогична: зародышеобразование происходит в результате нескольких последовательных реакций потенциальных зародышей. Уравнение (3.42) можно преобразовать на основе уравнения (3.35). Интегрирование полученного уравнения дает

$$\gamma = v_0 \left[1 - \exp \left(- \frac{k_g}{q_g + 1} t^{q_g + 1} \right) \right]; \quad (3.43)$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = k_g v_0 t^{q_g} \exp \left(- \frac{k_g}{q_g + 1} t^{q_g + 1} \right). \quad (3.44)$$

Заметим, что выражения (3.37) и (3.38) представляют собой частные случаи уравнений (3.43) и (3.44) при $q_g = 0$. Таким образом, уравнения (3.43) и (3.44) позволяют одновременно описывать процессы зародышеобразования, протекающие как по степенному закону, так и по закону первого порядка ($q_g = 0$).

Можно было бы рассмотреть еще процессы зародышеобразования при взаимодействии потенциальных зародышей с растворенными в твердом теле химическими частицами, которые постепенно расходуются по мере протекания процесса. Эти процессы аналогичны тем, которые были использованы для объяснения зародышеобразования с одинаковой вероятностью при порядках реакции больше единицы. Однако вывод формул для их описания здесь не дается по тем же причинам, что и в случае зародышеобразования с одинаковой вероятностью.

в. Зародышеобразование по разветвленному цепному механизму

В различных работах с успехом используется предположение, что зародышеобразование может происходить *по разветвленному цепному механизму*. В этом случае зародыши образуются в соответствии с некоторым законом разветвления, причем рост одного зародыша сопровождается возникновением нескольких других.

В настоящее время существование процессов зародышеобразования такого типа нельзя считать окончательно установленным. Эта гипотеза

использовалась многими авторами, так как она позволяла объяснить некоторые довольно странные факты, в частности очень сильное начальное ускорение процесса, наблюдающееся в различных гетерогенных реакциях.

Однако отметим, что можно объяснить большинство необычных фактов, не прибегая к гипотезе о зародышеобразовании по разветвленному цепному механизму. Например, очень быстрое увеличение полной скорости превращения, или скорости появления зародышей, можно объяснить существованием относительно медленной химической стадии, предшествующей зародышеобразованию. Для описания этого явления можно воспользоваться, например, уравнением (3.20).

С другой стороны, выражения, используемые для описания процессов зародышеобразования, предположительно протекающих по разветвленному цепному механизму, часто основываются на довольно неопределенных предположениях и выводятся недостаточно строго с точки зрения логики и математики.

Эти процессы детально обсуждаются в гл. 12, где дано последовательное математическое описание полного процесса превращения. Кинетические закономерности зародышеобразования этого типа проявятся значительно полнее с учетом его существенных особенностей по сравнению с ранее изучавшимися процессами зародышеобразования.

3.1.3.4. Область применимости законов зародышеобразования

Химическое превращение, протекающее в ходе поверхностной реакции, приводит к разрушению некоторых областей, называемых *потенциальными областями* зародышеобразования. Эти области представляют собой потенциальные зародыши, если последние существуют, и элементы поверхности или объема, способные образовывать зародыши, в остальных случаях. Таким образом, реакция влияет на зародышеобразование путем последовательного сокращения размеров зоны, в которой может происходить зародышеобразование.

Законы развития зародышеобразования во времени могли бы в принципе учесть и этот эффект. Однако в большинстве случаев им пренебрегают без соответствующего обоснования. Обычно протекание процесса описывают законами, характеризующими исключительно зародышеобразование и не отражающими влияние возмущающих процессов, кинетика которых отличается. Таким образом, рассмотренные законы являются идеальными. Они описывают реальный процесс в хорошем приближении только потому, что количество реагента, израсходованное на рост зародышей, пренебрежимо мало. С математической точки зрения идеальные законы можно легко использовать в различных ситуациях. Они служат основой для построения количественных моделей в кинетическом исследовании.

До последнего времени почти никогда не ставилась задача связать с реальным числом зародышей величины, которые получают в результате применения этих идеальных законов. Исследователи часто ограничивались рассмотрением только начальных стадий процесса; в других случаях не достигалась требуемая точность. По-видимому, полезно проанализировать создавшееся положение.

Предполагая, что зародыши появляются в любой точке на поверхности и что потенциальные зародыши, если они существуют, распределены таким образом, что они могут возникнуть равновероятно в той или иной точке, можно включить в рассмотрение только те элементы поверхности или объема, которые в данный момент еще не затронуты реакцией. Применяя к полной совокупности этих непрореагировавших элементов идеальный закон зародышеобразования,

дышеобразования, можно рассчитать число зародышей, появляющихся в твердом образце.

Для облегчения этих расчетов и вводились величины γ и ν . Если отнести эти величины к зонам, не затронутым реакцией, то можно непосредственно применять выведенные выше уравнения.

Обозначим через $d\mathcal{G}$ полное число зародышей, появляющихся в образце за очень малый интервал времени. Учитывая предыдущие условия, можно записать

$$d\mathcal{G} = (\mathcal{S}_s - \mathcal{S}) d\gamma \quad (3.45)$$

или

$$d\mathcal{G} = (\mathcal{V}_s - \mathcal{V}) d\gamma. \quad (3.46)$$

В этих выражениях \mathcal{S}_s и \mathcal{V}_s , так же как и раньше, — величины исходной поверхности или начального объема твердого образца соответственно; \mathcal{S} и \mathcal{V} — величины поверхности или объема, в которых к моменту времени t произошло превращение с образованием зародышей. Из уравнений (3.45) и (3.46) следует, что полная скорость зародышеобразования представляет собой произведение площади или объема непрореагировавшей части образца на удельную скорость зародышеобразования, отнесенную к единице поверхности. Таким образом, из уравнений (3.45) и (3.46) можно в принципе считать реальное число зародышей, появляющихся во времени.

Анализ экспериментальных данных, полученных при изучении зародышеобразования, необходимо проводить в рамках идеальных законов, абстрагируясь от этих явлений. При рассмотрении только начальных стадий процесса вообще не возникает этих проблем. Однако если желательно продолжить изучение до более глубоких степеней превращения, то необходимо одновременно рассчитывать как полную скорость зародышеобразования, так и величину непрореагировавшей области. Можно, конечно, ограничиться наблюдениями за областями фиксированного размера, выбранными среди непрореагировавших частей.

3.1.4. Влияние экспериментальных условий

Данные по влиянию экспериментальных условий на скорость зародышеобразования очень редки и разрозненны. Наиболее часто исследуется влияние температуры [9, 11, 12]. Однако подчинение процесса закону Аррениуса не имеет большого значения, а величина энергии активации не может быть точно отнесена к какой-либо стадии. Исследование влияния давления или концентрации может дать гораздо больше информации. К сожалению, некоторые опубликованные результаты нельзя, по-видимому, просто интерпретировать. К ним относится, в частности, следующий факт. При дегидратации пентагидрата сульфата меди и различных квасцов максимум скорости зародышеобразования наблюдается в том случае, когда давление паров воды в реакционном сосуде увеличивается [13].

Следовательно, для более глубокого рассмотрения влияния экспериментальных условий на зародышеобразование необходимы дальнейшие исследования.

3.1.5. Выводы

Не исключена возможность того, что содержание предыдущих разделов ввиду недостатка экспериментального материала не позволило создать полной картины явления зародышеобразования.

В частности, несмотря на стремление к общности, совокупность приведенных кинетических уравнений может быть недостаточной для описания всех случаев зародышеобразования.

Однако задача состоит только в том, чтобы определить понятия, необходимые на начальной стадии изучения гетерогенной реакции. Предложенные уравнения, несмотря на их неточность, необходимы хотя бы для приближенного описания экспериментальных результатов. Поскольку не существует общей математической теории явлений химического зародышеобразования, маловероятно, что можно надеяться на нечто лучшее.

С другой стороны, изложенное представление о зародышеобразовании довольно упрощенное; без сомнения, зародышеобразование не может во всех случаях сводиться к наложению химического явления, происходящего на поверхности реагента, и физического явления образования новой фазы. Вероятно, целесообразно не усложнять дальше этот вопрос. Отметим, что феноменологические исследования, позволяющие определить основные характеристики реакции, по-видимому, совершенно необходимы в качестве начального этапа для более глубокого изучения.

В предыдущем изложении основное внимание уделялось характеристическим параметрам зародышеобразования: числу потенциальных зародышей, периоду индукции, константам скоростей зародышеобразования. Необходимо подчеркнуть большое значение, которое имеют определение всех этих констант и их детальное изучение в зависимости от параметров, фигурирующих в уравнении (3.13): природы твердого вещества, давления в газобразной фазе или концентрации в жидкой, температуры и т. д. Такое исследование должно привести к лучшему пониманию природы физических и химических процессов зародышеобразования. Оно может также способствовать воздействию на гетерогенные реакции, так как именно зародышеобразование, в ходе которого возникает более или менее протяженная реакционная поверхность раздела, обуславливает протекание процесса. Действительно, число потенциальных зародышей можно увеличить настолько, что скорость зародышеобразования перестанет лимитировать скорость реакции вследствие большого числа активных зародышей.

3.2. ПРОДВИЖЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА

3.2.1. Скорость продвижения поверхности раздела

Если предположить, что все части реакционной поверхности раздела непосредственно доступны газообразному или жидкому реагенту и что все эти части имеют идентичные свойства, то скорость реакции будет одинаковой в каждой точке. Следовательно, скорость реакции — общее количество реагента, превращающегося в единицу времени, — пропорциональна площади реакционной поверхности раздела S_i :

$$V_i = k_i S_i. \quad (3.47)$$

Коэффициент пропорциональности k_i соответствует *удельной скорости на поверхности раздела*. Этот коэффициент равен скорости реакции, отнесенной к единице площади реакционной поверхности раздела.

Справедливость уравнения (3.47) можно проиллюстрировать на примере дегидратации пентагидрата сульфата меди [14]. Из табл. 3.1 видно, что отношение V_i/S_i в ходе реакции постоянно.

Часто полезно геометрическое определение скорости реакции на поверхности раздела. Под этой величиной подразумевают *скорость продвижения реакционной поверхности раздела* dz/dt , измеренную в направлении, перпендикулярном поверхности раздела (рис. 3.5). Согласно данному ранее определению, скорость реакции можно выразить в единицах веса реагента, прореагировавшего за единицу времени на единице площади. Это значение можно также получить, умножая dz/dt на плотность твердого реагента ρ_s .

Таблица 3.1

ДЕГИДРАТАЦИЯ ПЕНТАГИДРАТА СУЛЬФАТА МЕДИ
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$

Реакция происходит в вакууме. Кинетику реакции регистрировали пружинными кварцевыми весами. Методика описана в подписи к рис. 2,3.

Для каждого из четырех экспериментов ниже приведены: температура T ; начальный вес кристалла m_0 , введенного в реакцию; его толщина $2a_0$ и теоретическое уменьшение веса $(\Delta m_\infty)_{\text{теор}}$, соответствующее дегидратации до моногидрата.

В таблицах в зависимости от времени даны численные значения следующих величин: уменьшение веса Δm , рассчитанное по чувствительности весов; глубина реакции α , рассчитанная из полного уменьшения веса в конце реакции; общая скорость V_i и площадь реакционной поверхности раздела S_i .

Величину V_i рассчитывали из приведенных в работе данных по скорости сокращения кварцевой пружины; величину S_i вычисляли графически следующим образом. Наблюдения показали, что толщина слоя продукта одинакова на всех гранях кристалла с точностью до 10%. Поэтому авторы провели эквидистантные и параллельные исходному контуру кристалла поверхности, что позволило смоделировать поверхность раздела и рассчитать ее площадь. В последнем столбце дано отношение V_i/S_i , которое представляет собой удельную скорость k_i продвижения поверхности раздела.

$T = 35,1^\circ\text{C}$ $m_0 = 479$ мг $2a_0 = 0,190$ см $(\Delta m_\infty)_{\text{теор}} = 138,2$ мг					$T = 36,5^\circ\text{C}$ а) $m_0 = 339$ мг $2a_0 = 0,205$ см $(\Delta m_\infty)_{\text{теор}} = 97,5$ мг						
t , ч	Δm , мг	α	$V_i \cdot 10^5$, г/мин	S_i , см ²	$k_i \cdot 10^5$, г/(мин·см ²)	t , ч	Δm , мг	α	$V_i \cdot 10^5$, г/мин	S_i , см ²	$k_i \cdot 10^5$, г/(мин·см ²)
0	0	0		3,10		0	0	0		2,40	
1,25	14,5	0,105	18,3	3,00	6,1	0,75	8,1	0,083	13,5	2,32	5,8
2,5	29,0	0,210	16,9	2,85	5,9	1,8	16,3	0,167	13,0	2,29	5,7
4,1	43,4	0,315	15,0	2,70	5,5	2,8	24,4	0,250	12,5	2,20	5,7
5,8	57,9	0,419	13,3	2,52	5,3	4,0	32,5	0,333	11,4	2,11	5,4
7,7	72,4	0,524	11,8	2,32	5,1	5,2	40,6	0,417	10,3	2,00	5,2
9,9	86,8	0,628	10,1	2,15	4,7	6,6	48,8	0,500	9,8	1,85	5,3
12,4	101,2	0,733	8,9	1,95	4,6	9,7	65,0	0,667	8,1	1,52	5,3

$t, \text{ч}$	$\Delta m, \text{мг}$	α	$V_t \cdot 10^5, \text{г/мин}$	$S_t, \text{см}^2$	$k_t \cdot 10^5, \text{г/(мин} \cdot \text{см}^2)$	$t, \text{ч}$	$\Delta m, \text{мг}$	α	$V_t \cdot 10^5, \text{г/мин}$	$S_t, \text{см}^2$	$k_t \cdot 10^5, \text{г/(мин} \cdot \text{см}^2)$
15,4	115,7	0,889	8,0	1,75	4,6	13,8	81,3	0,833	6,2	1,13	5,5
∞	137,7	1,000				∞	97,8	1,000			
$T = 46,0 \text{ }^\circ\text{C}$ $m_0 = 325 \text{ мг}$ $2a_0 = 0,152 \text{ см}$ $(\Delta m_\infty)_{\text{теор}} = 98,8 \text{ мг}$						$T = 46,2 \text{ }^\circ\text{C б)}$ $m_0 = 263 \text{ мг}$ $2a_0 = 0,111 \text{ см}$ $(\Delta m_\infty)_{\text{теор}} = 75,9 \text{ мг}$					
0	0	0		2,41		0	0	0		2,49	
2,4	23,8	0,253	18,6	2,12	8,8	1,08	14,3	0,178	22,2	2,30	9,7
3,25	33,3	0,354	18,1	2,00	9,0	1,78	24,8	0,307	23,6	2,17	10,9
4,1	42,8	0,455	17,3	1,86	9,3	2,8	38,0	0,470	21,9	1,97	11,1
5,1	52,3	0,555	16,2	1,70	9,5	3,6	47,5	0,588	19,5	1,80	10,8
6,1	61,8	0,657	14,7	1,60	9,2	4,8	61,8	0,765	18,9	1,64	11,5
7,2	71,3	0,758	13,8	1,45	9,5	5,7	71,3	0,881	16,2	1,42	11,4
8,4	80,8	0,859	13,4	1,30	10,4	∞	80,8	1,000			
9,0	85,6	0,910	11,2	1,12	10,0						
∞	94,2	1,000									

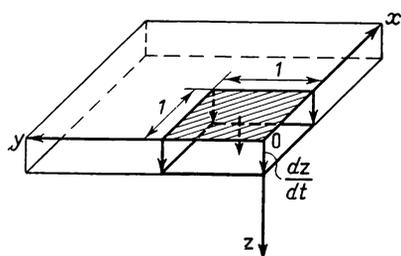
а) Данные соответствуют кривой 2 на рис. 2.3.

б) Данные соответствуют кривой 1 на рис. 2.3 (Газлер В. Е., Тейлер М. Г., J. Chem. Soc., 1930, 47-57).

Скорость реакции соответствует весу вещества, заключенного в параллелепипеде, геометрические размеры которого заданы единичной площадкой на поверхности раздела и вектором dz/dt , соответствующим скорости продвижения поверхности раздела. В зависимости от ситуации можно использовать либо то, либо другое определение, уточняя, если это необходимо, смысл k_i . Единственное изменение, которое следует сделать при переходе от одного случая к другому, — изменение единиц, выражающих скорость реакции на поверхности раздела.

В некоторых случаях справедливо предположение о том, что скорость реакции не зависит от положения точки на поверхности раздела. Это следует из экспериментальных данных, приведенных в табл. 3.1. Аналогичные результаты, несмотря на квазиполусферическую форму зародышей, получены для дегидратации хромовых квасцов [10] и разложения азида бария [12].

Однако очень часто явления на поверхности раздела не подчиняются этому довольно простому представлению и не описываются уравнением (3.47).



Р и с. 3.5.

Действительно, во многих случаях зародыши имеют сложную форму (например, форму звезды с неравными лучами). Это наблюдается в случае пентагидрата сульфата меди, образцы которого не были подвергнуты специальной обработке для того, чтобы вся поверхность была реакционно-способной [9]. В случае дегидратации гептагидрата сульфата никеля (рис. 3.4) зародыши имеют вытянутую полуэллиптическую форму [11].

Следовательно, необходимо принять, что поверхность раздела не обладает одинаковыми свойствами во всех точках. Ее реакционная способность может изменяться, в частности, в зависимости от различной ориентации по отношению к кристаллическим осям твердого тела, что определяет форму зародышей, а также ориентирует их относительно кристаллографических осей; это наблюдалось в только что описанных примерах. Кроме того, дефекты в твердом веществе (трещины, междоузельные атомы, примеси, дислокации) могут создавать вокруг себя зоны с существенно измененной реакционной способностью. Таким образом, строгое выражение для скорости реакции должно иметь вид

$$V_t = \sum_j (k_i)_j (S_i)_j, \quad (3.48)$$

где j характеризует скорость и размер частей реакционной поверхности раздела, обладающих различной реакционной способностью. Сразу заметны трудности, связанные с применением этого уравнения.

В большинстве случаев можно оперировать понятием *средней удельной скорости на поверхности раздела*. Определим ее как отношение полной скорости реакции к полной площади реакционной поверхности раздела:

$$k_i = \frac{\sum_j (k_i)_j (S_i)_j}{\sum_j (S_i)_j}. \quad (3.49)$$

Эта величина и будет использована в дальнейшем, за исключением специальных случаев.

Теперь значение k_i не зависит от положения точки на поверхности. Поэтому можно попытаться вывести идеальные законы, связывающие эту величину с экспериментальными параметрами, в то время как в других

случаях выведенные соотношения будут представлять собой наложение различных законов. Отметим, что в реакциях изотропных веществ с кубической симметрией поверхность раздела очень часто обладает идентичными свойствами во всех точках. Эти случаи представляют особый интерес и им необходимо отдавать предпочтение при тщательных кинетических исследованиях.

3.2.2. Параметры, определяющие скорость на поверхности раздела

Многочисленными исследованиями показано, что, если все экспериментальные параметры поддерживаются постоянными и если диффузия жидких или газообразных частиц происходит беспрепятственно, скорость роста зародышей в некотором определенном направлении или, что то же самое, скорость продвижения поверхности раздела в этом же направлении остается неизменной во времени. Это наблюдается для разложения азида бария [12]. В случае дегидратации пентагидрата сульфата меди рост зародышей происходит с разной скоростью по различным направлениям, что было установлено путем измерения размеров зародышей в каждом из двух главных направлений [9].

Однако константа k_i может изменяться со временем. Эти изменения обусловлены различными причинами. В некоторых случаях скорость продвижения поверхности раздела изменяется только тогда, когда зародыши малы. Причем, пока зародыши малы, скорость обычно ниже той постоянной скорости, которая наблюдается после достижения зародышами достаточно больших размеров. Такое явление имело место при дегидратации хромовых квасцов $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ [10] (рис. 3.6). По-видимому, это явление можно связать с различной термодинамической стабильностью зародышей разных размеров, поэтому тенденция к росту за счет реагента менее всего выражена у зародышей с малыми размерами.

В других случаях скорость монотонно падает по мере продвижения поверхности раздела. Это можно объяснить как постепенным отравлением поверхности раздела, на которой по мере ее продвижения накапливаются примеси, так и механическими напряжениями, возникающими в образце в ходе реакции. Этими напряжениями можно объяснить, в частности, замедление скорости, наблюдаемое при полиморфном превращении *o*-нитроанилина, для которого молярные объемы α - и β -форм намного отличаются [15].

Обычно в литературе рассматриваются только случаи, когда скорость на поверхности раздела остается постоянной; однако нельзя пренебрегать и временным фактором. Кроме того, существует много параметров, влияющих на скорость реакции на поверхности раздела, которые можно разбить на две основные группы. При рассмотрении этих параметров не учитываются неоднородности поверхности раздела, о которых говорилось выше. К первой группе параметров относятся природа и свойства реакционной поверх-

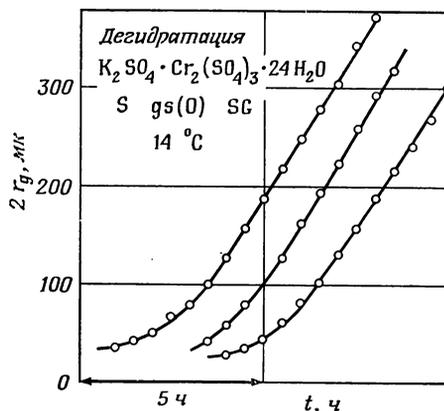


Рис. 3.6. Дегидратация хромовых квасцов [10].

По истечении периода индукции зародыши продукта в ходе дегидратации хромовых квасцов $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ в вакууме появляются практически с постоянной скоростью. Фотографируя эти зародыши через определенные интервалы времени, можно вычислить их диаметр $2r_g$. Каждая изображенная на рисунке кривая соответствует изменению во времени среднего диаметра десяти зародышей примерно одинакового возраста. Начало отсчета времени для каждой кривой выбрано произвольно. Диаметры зародышей даны в микронах.

ности раздела, которые определяются свойствами пограничных фаз: фазы твердого реагента и фазы продуктов реакции; ко второй группе — давление в газообразной фазе или концентрация в жидкой, а также температура.

Влияние различных параметров можно описать следующим уравнением для удельной скорости на поверхности раздела:

$$k_i = f(\text{Твердое тело, } C \text{ или } p, T, t, \dots). \quad (3.50)$$

Его можно записать и в форме

$$k_i = h_i f'(C \text{ или } p, \dots). \quad (3.51)$$

В последнее уравнение введена *константа скорости* на поверхности раздела h_i , которая зависит от температуры; она характеризует поверхность раздела и связана, в частности, с ее кривизной и механическими напряжениями на поверхности раздела. Следовательно, она может зависеть от времени. Функция f' характеризует влияние обычных экспериментальных условий на кинетику реакции, за исключением температуры.

Ясно, что именно изучение изменений h_i и функции f' должно привести к правильному описанию гетерогенной реакции. Такое исследование должно в принципе дать информацию о процессах, протекающих на поверхности раздела. Можно надеяться выявить и, быть может, идентифицировать те взаимосвязи, которые существуют между реакционной поверхностью раздела, рассматриваемой как химическая единица, и молекулами жидкого или газообразного реагента; именно этот вопрос составляет существо проблемы реакционной способности твердых тел.

Пока еще недостаточно кинетических исследований, которые позволили бы объяснить процессы, происходящие на уровне поверхности раздела. Это результат того, что в настоящее время почти полностью игнорируются все законы, управляющие реакцией на поверхности раздела. Отсутствуют общие формулы, которые устанавливали бы связи между скоростью на поверхности раздела и такими обычными параметрами, как давление, концентрация или температура. Что касается параметров, зависящих от природы твердого тела и малоизвестных в большинстве случаев, то их влияние практически нельзя изучить.

Следовательно, бесполезно предлагать полностью согласованное представление о явлениях на поверхности раздела. Ограничимся здесь рассмотрением некоторых отобранных случаев, которые будут использованы с иллюстративной целью и могут быть пригодны для возможных обобщений.

3.2.3. Влияние концентрации или давления

Прежде всего рассмотрим соотношения, связывающие скорость на поверхности раздела с концентрациями или давлениями химических частиц в жидкой или газообразной фазе. Разд. 3.2.3.1 и 3.2.3.2 посвящены таким процессам превращения, в которых имеется только физическая стадия, а разд. 3.2.3.3 — химическим процессам превращения.

3.2.3.1. Фазовые переходы

Процессы испарения или конденсации жидкости можно описать в большинстве случаев довольно просто. Число ударов молекул в единицу времени о единичную площадку, выбранную на поверхности жидкости, можно найти, используя кинетическую теорию газа. Если принять, что конденсируется только некоторая доля этих молекул $\delta_{\text{конд}}$, а остальные возвращаются в газообразную фазу после более или менее упругого удара о поверхность, то для скорости конденсации $k_{\text{конд}}$, измеряемой числом молекул, конденса-

рующихся за единицу времени на единичной площадке, можно записать следующее уравнение:

$$k_{\text{конд}} = \delta_{\text{конд}} \frac{N_A}{\sqrt{2\pi M_M RT}} p. \quad (3.52.1)$$

В этом выражении N_A — число Авогадро, M_M — масса молекулы.

Скорость, с которой молекулы возвращаются с единичной площадки жидкости в газообразную фазу, можно рассчитать, учитывая, что в равновесии она равна скорости конденсации. Таким образом, зависимость скорости испарения от давления насыщенных паров можно представить в следующем виде:

$$k_{\text{исп}} = \delta_{\text{конд}} \frac{N_A}{\sqrt{2\pi M_M RT}} p_{\text{нас}}. \quad (3.52.2)$$

Примем, что суммарная скорость процесса — это скорость продвижения поверхности раздела. Если за положительное направление принять направление от жидкости к газу, то в случае конденсации при испарении скорость будет положительной величиной. Эту полную скорость будем измерять по увеличению числа молекул в жидкой фазе, отнесенных к единице поверхности. Она равна разности между $k_{\text{конд}}$ и $k_{\text{исп}}$:

$$k_i = \delta_{\text{конд}} \frac{N_A}{\sqrt{2\pi M_M RT}} (p - p_{\text{нас}}). \quad (3.53)$$

Это уравнение представляет собой закон Герца и Кнудсена. Оно хорошо подтверждается экспериментально. Если жидкость имеет очень чистую поверхность, то коэффициент $\delta_{\text{конд}}$ равен единице. Это свидетельствует о том, что все ударяющиеся о поверхность молекулы адсорбируются. Однако в некоторых случаях, и в частности для очень полярных молекул, коэффициент $\delta_{\text{конд}}$ может принимать значения гораздо меньше единицы [3]. По-видимому, конденсация возможна только при определенной ориентации молекул относительно поверхности.

Если процесс происходит в присутствии постороннего газа, то ход процесса в значительной степени изменяется в результате медленной диффузии конденсирующихся молекул через слой газа. В этом случае уравнение (3.53) неприменимо.

Случай конденсации или сублимации твердого вещества значительно сложнее. Молекулы, находящиеся в идеальной кристаллографической плоскости, покидают свои места с большим трудом. Конденсация и испарение могут, следовательно, происходить только на уровне ступенек, ограничивающих неполные слои. Именно возникновение этих ступенек лимитирует скорость процесса. Они могут появиться на углах кристаллитов или зерен, составляющих образец, возникнуть из-за дислокаций или образоваться в процессе двумерного зародышеобразования на различных ретикулярных плоскостях. Кинетика процессов этого типа сложна. Теоретические уравнения, предложенные различными авторами, качественно плохо подтверждаются. Экспериментальные измерения также очень сложны, и их интерпретация часто вызывает споры, несмотря на все предосторожности, предпринимаемые при проведении опытов [3]. Хотя в некоторых работах и получены линейные соотношения между скоростью процесса и отклонением от равновесия, аналогичные уравнению (3.53), но, по-видимому, они относятся к довольно исключительным случаям, наблюдение которых в обычных условиях маловероятно.

3.2.3.2. Растворение и осаждение

Процесс растворения твердых веществ в жидкости обычно лимитируется различными диффузионными явлениями. В общем можно принять, что удельная скорость растворения подчиняется следующему уравнению:

$$k_{\text{раств}} = D \frac{C_{\text{нас}} - C}{z_D}, \quad (3.54)$$

где D — коэффициент диффузии, $C_{\text{нас}}$ — равновесная концентрация атомов или молекул растворенного вещества при насыщении, C — реальная концентрация в растворе, z_D — толщина контактной зоны между твердым веществом и жидкостью, представляющая собой диффузионный барьер. Величина z_D , вообще говоря, неизвестна; она изменяется при перемешивании жидкости, что ограничивает применимость уравнения (3.54).

Что касается обратного процесса, то можно считать, что он подчиняется аналогичному уравнению, в котором только $C_{\text{нас}}$ и C переставлены местами.

В некоторых специальных условиях можно, по-видимому, по крайней мере частично избавиться от лимитирующих диффузионных явлений.

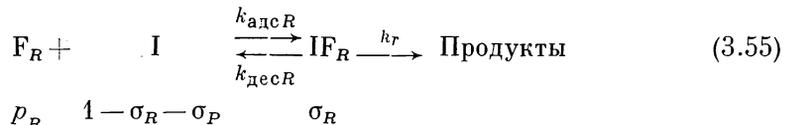
Строго говоря, анализ рассмотренного выше случая растворения выходит за рамки настоящей книги. Здесь также не анализируются процессы чисто физического растворения и обратные процессы осаждения.

3.2.3.3. Химические реакции в системах, в которых существует взаимодействие между поверхностью раздела и частицами жидкости или газа

Процессы на поверхности раздела в случае химических превращений твердых веществ значительно сложнее, чем при конденсации или сублимации. Кинетическое выражение должно быть в принципе очень сложным.

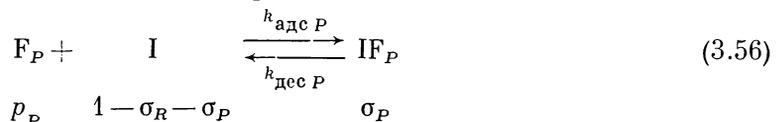
Вероятно, полезно рассмотреть некоторые уравнения, позволяющие описать продвижение реакционной поверхности раздела в предположении, что реакция проходит в результате превращения поверхностного комплекса, образовавшегося при химической или физической адсорбции жидкого или газообразного реагента на твердом веществе.

Рассмотрим не очень сложный случай. Будем считать, что в реакции участвуют жидкие или газообразные реагенты и продукты, адсорбированные на реакционной поверхности раздела. Предположим, что их адсорбция происходит в очень тонком слое, толщина которого примерно равна размеру одной молекулы. Этот слой расположен между твердым реагентом и продуктом; в нем молекулы жидкости или газа могут двигаться. Пусть σ_R и σ_P — доли поверхности раздела, занятые адсорбированным реагентом и продуктом соответственно. Если F_R — жидкий или газообразный реагент, I — реакционная поверхность раздела, а IF_R — поверхностный комплекс реагента, то можно записать



Через $k_{\text{адс}R}$ и $k_{\text{дес}R}$ обозначены скорости адсорбции и десорбции реагента соответственно, через p_R — его давление.

Процесс адсорбции жидкого или газообразного реагента схематически можно изобразить аналогичным образом:



Используя соответствующие классические рассуждения, приводящие к формуле Ленгмюра — Хиншельвуда, примем, что скорость образования поверхностного комплекса равна скорости его распада и что эти скорости значительно превышают скорость химического превращения. Тогда

$$k_{\text{адсR}}P_R(1 - \sigma_R - \sigma_P) = k_{\text{десR}}\sigma_R; \quad (3.57)$$

$$k_{\text{адсP}}P_P(1 - \sigma_R - \sigma_P) = k_{\text{десP}}\sigma_P. \quad (3.58)$$

Введем коэффициенты b_R и b_P , аналогичные коэффициентам адсорбции:

$$b_R = \frac{k_{\text{адсR}}}{k_{\text{десR}}}; \quad (3.59)$$

$$b_P = \frac{k_{\text{адсP}}}{k_{\text{десP}}}. \quad (3.60)$$

Из уравнений (3.57) и (3.58) можно найти σ_R (а также σ_P):

$$\sigma_R = \frac{b_R P_R}{1 + b_R P_R + b_P P_P}. \quad (3.61)$$

Если предположить, что скорость реакции k_i пропорциональна доле поверхности σ_R , занятой реакционным комплексом, то

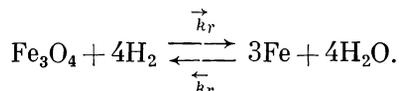
$$k_i = k_r \sigma_R = k_r \frac{b_R P_R}{1 + b_R P_R + b_P P_P}. \quad (3.62)$$

Это уравнение аналогично отношению Ленгмюра — Хиншельвуда для процессов гетерогенного катализа. С помощью подобного выражения удалось описать влияние давления газа-восстановителя и газообразного продукта при восстановлении водородом различных солей серебра [16]. Одна из форм этого уравнения применена для описания окислительного выщелачивания уранинитов:



В этом случае нельзя было пренебрегать скоростью превращения поверхностного комплекса по сравнению со скоростью десорбции. Это приводит к появлению дополнительного члена в знаменателе уравнения (3.62). Кроме того, образование поверхностного комплекса пропорционально корню квадратному из давления кислорода, а не первой степени [17, 18].

Применение формул такого типа будет продемонстрировано на примере экспериментальных данных по восстановлению магнетита водородом в присутствии паров воды [19]. Согласно приведенной систематике, эта реакция относится к типу SG us SG, где символ us показывает, что химическому воздействию подвергается *равномерно* вся поверхность твердого образца. В рассматриваемом частном случае математическое выражение несколько усложняется из-за равновесия



Чтобы объяснить экспериментальные результаты, авторы этой работы ввели в реакционную схему очень много параметров, разделить которые с помощью кинетического анализа было невозможно. Здесь следовало бы воспользоваться соотношениями точно такой же математической формы, но выведенными при минимальном количестве предположений. Такой способ может привести только к чисто формальному описанию. Однако он позволяет избежать допущений, которые нельзя проверить экспериментально.

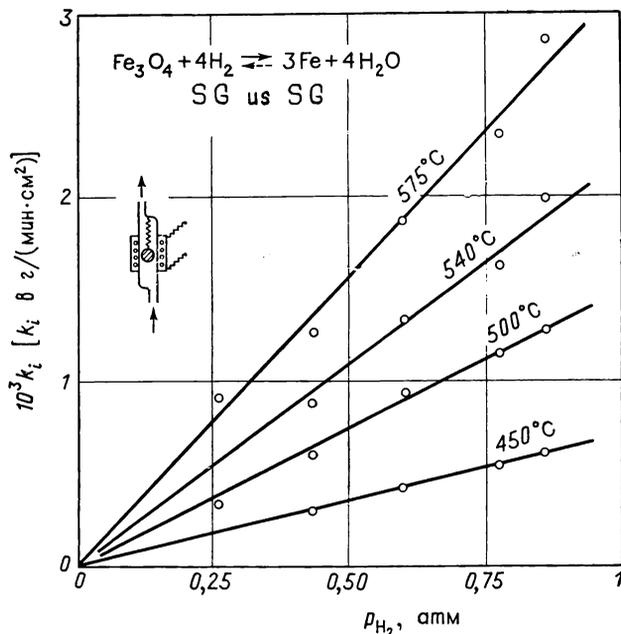
Будем исходить из выражения (3.61) и из аналогичного выражения для продукта реакции. Предположим, что доля поверхности раздела, занятой

водородом, σ_{H_2} , очень мала по сравнению с аналогичной величиной для воды $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$. Тогда

$$\sigma_{\text{H}_2} = \frac{b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}{1 + b_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (3.63)$$

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{b_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + b_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (3.64)$$

Скорости восстановления и обратной реакции можно записать в виде уравнений, подобных уравнению (3.62). Алгебраическая сумма этих выра-



Р и с. 3.7. Восстановление магнетита водородом [19].

Восстановление осуществляется на весах Мак-Бена, в которых циркулирует газ-восстановитель. Изменение давления водорода производится путем разбавления его азотом. Образец представляет собой маленький диск из обожженного магнетита с известной геометрией. Образец прикрепляется к пружине весов. При температурах ниже 570 °C восстановление происходит прямо до железа без промежуточного образования вюстита.

жений при условии, что скорость восстановления положительна, представляет собой полную скорость реакции на поверхности раздела:

$$k_i = \vec{k}_r \sigma_{\text{H}_2} - \overleftarrow{k}_r \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.65)$$

или

$$k_i = \frac{\vec{k}_r b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} - \overleftarrow{k}_r b_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + b_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (3.66)$$

В отсутствие паров воды скорость реакции пропорциональна давлению водорода в соответствии с выражением (3.66):

$$k_i = h_{i1} p_{\text{H}_2}. \quad (3.67)$$

Экспериментальные данные, подчиняющиеся последнему уравнению, приведены на рис. 3.7.

Экспериментальная константа h_{i1} соответствует произведению $\vec{k}_r b_{\text{H}_2}$. Учитывая, что при термодинамическом равновесии, которое характеризуется константой равновесия K , скорость равна нулю, можно рассчитать

произведение $\overleftarrow{k}_r b_{\text{H}_2\text{O}}$ как функцию K . В окончательном виде уравнение (3.66) имеет следующий вид:

$$k_i = h_{i1} \frac{P_{\text{H}_2} - K^{-1} P_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + b_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (3.68)$$

Ввиду отсутствия экспериментальных значений для константы равновесия K ее необходимо было рассчитать; расчеты были сделаны на основе принятых в настоящее время термохимических данных [20, 21]. Результаты расчета приведены в табл. 3.2. Полученные значения для 450 и 500 °С с точностью до 3% совпадают с опубликованными данными других авторов [22].

Таблица 3.2

ВОССТАНОВЛЕНИЕ МАГНЕТИТА ВОДОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ ПАРОВ ВОДЫ

Приведенные в таблице значения различных величин были приняты нами для обработки результатов Квета [19, 23], представленных на рис. 3.8 и 3.9. Обработка результатов велась в рамках согласующегося с выводами автора предположения, математическая формулировка которого имеет вид

$$k_i = h_{i1} \frac{P_{\text{H}_2} - K^{-1} P_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + b_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

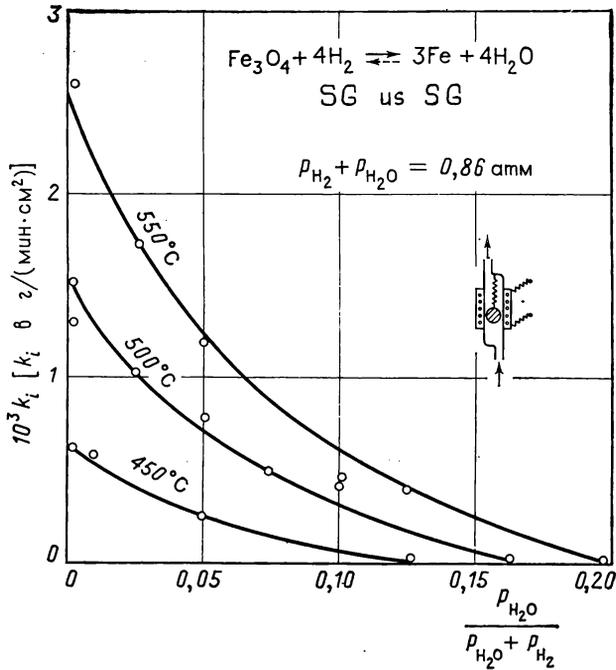
Значения константы K были рассчитаны в соответствии с общепринятыми термохимическими данными [20, 21].

$T, ^\circ\text{C}$	$10^3 h_{i1}$ [h_{i1} в г/(мин·см ² ·атм)]	K	$b_{\text{H}_2\text{O}}$, атм ⁻¹
550	2,85	0,245	11
500	1,76	0,196	11
450	0,72	0,144	11

Уравнение (3.68), в котором константа K рассчитывается аналогичным образом, описывает экспериментальные результаты Квета и в области температур выше 570 °С [19, 23].

Рассмотрим сначала экспериментальные результаты, полученные в таких условиях, когда при переменных давлениях водорода и воды сохраняется их суммарное давление (рис. 3.8). Выбирая подходящие значения для h_{i1} и $b_{\text{H}_2\text{O}}$ (табл. 3.2), можно получить хорошее согласие с экспериментальными результатами. Это подтверждается тем, что экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на расчетные кривые. Необходимо, однако, заметить, что точность результатов недостаточна для правильного определения h_{i1} и $b_{\text{H}_2\text{O}}$. В частности, если для $b_{\text{H}_2\text{O}}$ взять любое значение в интервале от 9 до 14, то расчетная кривая почти так же удовлетворительно проходит через экспериментальные точки, как и при $b_{\text{H}_2\text{O}} = 11$. Это последнее значение было использовано во всех случаях, независимо от температуры опыта. Чтобы подчеркнуть неоднозначность описанных здесь выводов, отметим, что несколько отличные математические выражения позволяют объяснить очень похожие экспериментальные результаты другого автора [22].

Несмотря на сделанные замечания, можно надеяться, что предложенное математическое описание вполне удовлетворительно. Его применимость подтверждается также серией результатов, полученных Кветом, независимо от ранее приведенных данных. Действительно, уравнение (3.68), в котором теперь известны все коэффициенты, позволяет *a priori* рассчитать скорость процесса при различных концентрациях воды и водорода для таких смесей, в которых отношение концентрации одного газа к другому постоянно. Из рис. 3.9 видно, что экспериментальные и рассчитанные значения удовлетворительно согласуются.

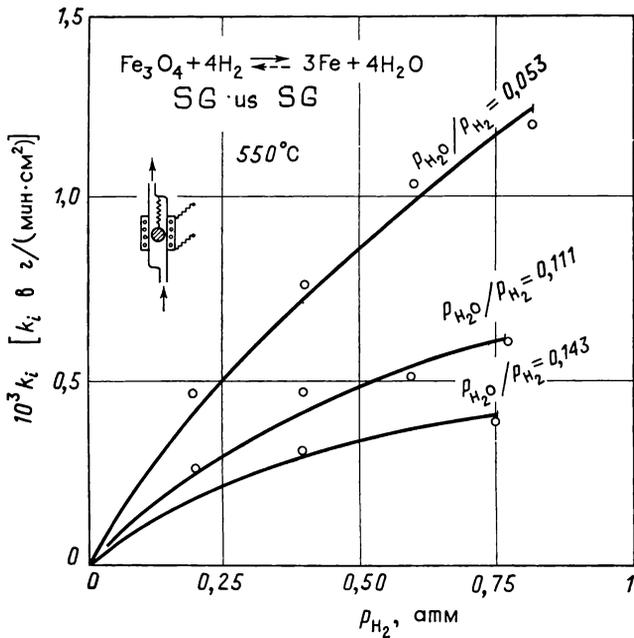


Р и с. 3.8. Восстановление магнетита смесями водорода и паров воды переменного состава [19].

Принцип экспериментальной методики описан в подписи к рис. 3.7. Для насыщения потока водорода парами воды он барботировался через сосуд, заполненный водой при комнатной температуре. Полное давление в сосуде равно 0,86 атм. Давление водорода и давление воды изменяли таким образом, чтобы сумма их оставалась неизменной.

Когда давление паров воды велико, то в очень малых количествах образуется вустит. Присутствие этого промежуточного продукта не сказывается на кинетике.

Точки представляют собой результаты экспериментов. Исключение составляют точки, относящиеся к равновесию ($k_i = 0$); они рассчитаны в соответствии с термодатными данными. Сплошные кривые рассчитаны на основе значений, приведенных в табл. 3.2.



Р и с. 3.9. Восстановление магнетита смесями водорода и паров воды. Зависимость от давления водорода (550 °С) [19].

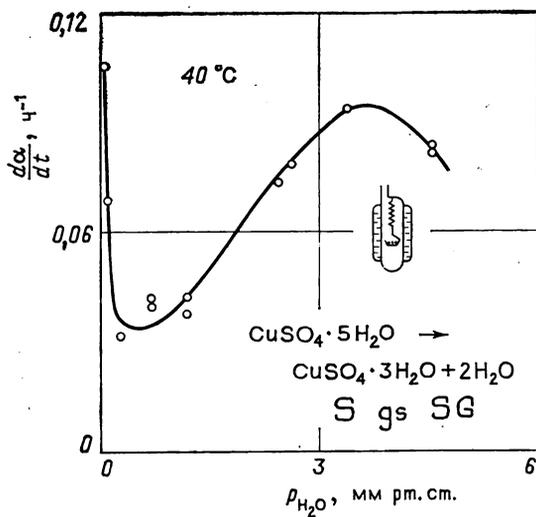
Отношение $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ в смеси поддерживали постоянным. Экспериментальная методика такая же, как и в случаях, указанных на рис. 3.7 и 3.8. Газовые смеси готовили разбавлением азотом смесей водорода и паров воды определенного состава.

Точки соответствуют экспериментальным результатам. Кривые для 550 °С рассчитаны по уравнению, использованному для построения кривых на рис. 3.8:

$$k_i = \frac{2,85 p_{\text{H}_2} - 11,6 p_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + 11 p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Из рассмотренных примеров следует, что в некоторых случаях химическая реакция может сопровождаться адсорбцией жидкого или газообразного продукта на реакционной поверхности раздела. Заметим, однако, что ни в одном из рассмотренных примеров не было до конца устранено влияние диффузионных процессов, так как используемая аппаратура имела недостатки.

Ряд авторов считает малообоснованными те интерпретации, которые были предложены для описания различных реакций этого типа [24, 25]. Недавно опубликованная работа [26] по влиянию размера плоских зерен



Р и с. 3.10. Дегидратация пентагидрата сульфата меди [27].

Кинетику реакции регистрировали по изменению веса порошкообразного или монокристаллического образца. Образец находился в лопочке, прикрепленной к пружине кварцевых весов. Для инициирования реакции, а точнее для создания непрерывной реакционной поверхности раздела на поверхности зерна, во всех случаях осуществляли предварительное превращение образцов на 10% в вакууме. Только после этого реакция происходила в атмосфере паров воды при различных давлениях, которые поддерживали постоянными.

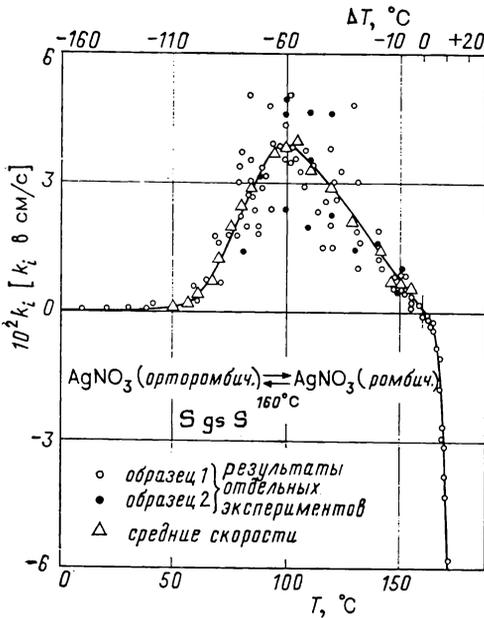
Точки относятся к реакции порошкообразного образца (62 мг). Величина $d\alpha/dt$, которая представляет собой долю реагента, превращающегося в единицу времени (ч), вычисляется из прямолинейного участка кинетической кривой разложения между 20 и 40% превращения, т. е. там, где наблюдается максимальная скорость. Аналогичные результаты по влиянию давления паров воды p_{H_2O} на скорость реакции на поверхности раздела получены как в экспериментах с монокристаллами, так и с другими порошкообразными образцами. Отметим, что в ходе этих экспериментов пары воды могли накапливаться в реакционном сосуде.

магнетита на скорость восстановления показывает, что явление значительно сложнее, чем можно было предположить на основании описанных здесь экспериментов.

В заключение рассмотрим те примеры, о которых ранее говорилось, что они достаточно удовлетворительно подтверждают теорию, хотя абсолютной уверенности в этом нет.

Отметим, что связь между скоростью на поверхности раздела с давлениями или концентрациями часто выражается в более сложной форме, чем это следует из проведенного рассмотрения. Так, при дегидратации пентагидрата сульфата меди скорость сначала уменьшается, потом увеличивается и снова уменьшается (рис. 3.10) при постепенном увеличении давления паров воды в реакционном сосуде [27]. Аналогичные явления наблюдаются при дегидратации дигидрата оксалата марганца $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ [28]. Даже при окислении нитрида урана UN , которое происходит только на поверхности раздела, скорость реакции не изменяется монотонно при изменении давления кислорода, а имеет отчетливый минимум на возрастающей кривой [29].

Наблюдаемые в процессах дегидратации эффекты можно объяснить, предполагая, что давление паров воды играет важную роль в процессах перекристаллизации дегидратированного продукта. В результате дегидратации дигидрата оксалата марганца $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ образуется аморфный продукт, если процесс проводится в вакууме, но когда процесс идет при значительном давлении паров воды, продукт имеет кристаллическую форму. Это различие в кристалличности влияет либо на реакционную способность



Р и с. 3.11. Полиморфное превращение нитрата серебра [30].

В этих экспериментах ведется непосредственное наблюдение за продвижением поверхности раздела с помощью фотографической съемки. Снимки делают через равные интервалы времени. Скорость продвижения поверхности раздела в значительной степени зависит от ее ориентации. Величина k_2 , отложенная на рисунке, рассчитана для направления с максимальной скоростью. Скорость считается положительной для перехода из стабильной при высокой температуре ромбической формы в орторомбическую. Переходы в обоих направлениях сопровождаются задержкой в зародышеобразовании. Превращение метастабильной ромбической формы необходимо инициировать при низких температурах. Для этого образец приводили в контакт со стабильной формой. Измерения выполнены на двух сериях образцов различной чистоты. В области температур, где разброс результатов очень большой, авторы считали средние значения скоростей для малых температурных интервалов. Соответствующие этому расчету точки также нанесены на график.

мум скорости, наблюдающейся при понижении температуры. Этот максимум появляется в результате влияния двух противоположных факторов. Первый фактор имеет чисто кинетическую природу. Его влияние уменьшается с понижением температуры. Второй фактор — термодинамический. Его роль при этом возрастает, так как он соответствует отклонению от положения равновесия. Аналогичное явление наблюдается при переходах серое олово — белое олово. Из рис. 2.6 видно, что скорость перехода имеет максимум вблизи температуры $-40^\circ C$.

реакционной поверхности раздела, либо на диффузию в слое продукта.

Однако не исключена возможность, что в других случаях именно процессы на поверхности раздела будут усложнять явление.

3.2.4. Влияние температуры

3.2.4.1. Испарение и конденсация

Уравнение (3.53), приведенное выше, позволяет предсказать влияние температуры на скорость процессов испарения и конденсации. Для этого необходимо учесть изменения, вносимые фактором $T^{-\frac{1}{2}}$ и членом $p_{нас}$.

3.2.4.2. Аллотропные превращения

Для скорости продвижения поверхности раздела в аллотропных превращениях были предложены различные, сильно отличающиеся друг от друга уравнения, имеющие часто полуэмпирический характер [2, 15, 30—36]. Здесь они не приводятся, так как не удовлетворяют ни экспериментальным, ни теоретическим данным; ограничимся только рассмотрением результатов по полиморфному превращению нитрата серебра [30]. На этом примере, который хотя и обладает некоторыми недостатками из-за трудностей измерения, можно хорошо показать все те эффекты, которые в принципе должны наблюдаться в аналогичных случаях (рис. 3.11). Обратим внимание на макси-

3.2.4.3. Химические реакции

Здесь не приводятся примеры влияния температуры на скорость реакции на поверхности раздела в процессах с истинным химическим превращением. Интерпретация наблюдаемых изменений должна опираться на детальную теорию процесса, которая, как это было видно, разработана еще недостаточно. Отметим только, что в большинстве случаев исследованные процессы подчиняются закону Аррениуса. Различные примеры таких процессов будут рассмотрены ниже при обсуждении других вопросов.

3.2.5. Влияние размеров зародышей

Выше было показано, что из-за очень низкой термодинамической стабильности скорость роста маленьких зародышей меньше, чем зародышей с большими размерами. Имеет смысл привести здесь формулу Купера и Гарнера [10], которая по крайней мере качественно объясняет зависимость скорости продвижения поверхности раздела от размера зародышей. Заметим, что размер зародыша определяет величину поверхности раздела.

Не будем учитывать реальные свойства поверхностей раздела, ограничивающих твердые фазы, и припишем им свойства жидких поверхностей раздела. Тогда разложение твердого вещества, сопровождающееся образованием газообразного продукта, можно сравнить с испарением жидкости. Будем рассматривать твердые и газообразные продукты как пузырьки газа. В этом случае можно применить уравнение Гиббса — Томсона (3.7). Однако некоторым величинам, которые входят в это уравнение, нельзя будет придать точного смысла:

$$RT \lg \frac{p_{\text{разл}}}{p_{\text{равн}}} = \frac{A'}{r_g}. \quad (3.69)$$

В этом выражении $p_{\text{разл}}$ — давление разложения над поверхностью раздела, ограниченной маленьким зародышем радиуса r_g ; $p_{\text{равн}}$ — давление разложения при термодинамическом равновесии, которое соответствует давлению над плоской поверхностью раздела; A' — константа. Далее можно записать

$$\lg p_{\text{разл}} = \frac{A}{r_g} + B', \quad (3.70)$$

где A и B' — новые константы. Предположим, что скорость разложения в вакууме пропорциональна давлению разложения:

$$k_i = h_{i1} p_{\text{разл}}. \quad (3.71)$$

Подставляя в уравнение (3.70) значение $p_{\text{разл}}$ из уравнения (3.71) и вводя новую константу B , включающую логарифм h_{i1} , найдем

$$\lg k_i = \frac{A}{r_g} + B. \quad (3.72)$$

Выражение такого типа, по-видимому, позволяет описать наблюдаемые изменения скорости (рис. 3.6) при росте зародышей в процессе дигидратации хромовых квасцов $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ [10]. Формула (3.72) была выведена для описания реакции разложения. Аналогичные формулы можно предложить для других типов реакций.

3.3. РАЗВИТИЕ РЕАКЦИОННОЙ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА: ПРОТЕКАНИЕ ЯВЛЕНИЙ ПРИ НАЛОЖЕНИИ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И ПРОДВИЖЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА

Форма и величина поверхности раздела в данный момент времени зависит не только от глубины превращения твердого вещества, но и от экспериментальных условий, в которых происходило ее образование и развитие. Описание процесса — довольно сложная задача, поскольку скорость зародыше-

образования может зависеть от числа потенциальных зародышей, т. е. от предварительной обработки образца. Можно сказать, что величина реакционной поверхности раздела зависит от полной «истории» реакции и даже от ее «пред-истории». Рассмотрим кратко те способы, с помощью которых можно описать начальные стадии развития реакции, основываясь на законах образования и развития реакционной поверхности раздела. Речь будет идти, разумеется, о реакциях, протекающих в неизменных экспериментальных условиях, так как изменение последних в ходе процесса может существенно исказить наблюдаемое явление, если эти изменения по-разному влияют на образование и продвижение поверхности раздела.

3.3.1. Ход процесса на начальных стадиях

3.3.1.1. Рост зародышей

Рассмотрим случай роста зародышей с постоянной скоростью. Это означает, что зародыши любого размера увеличиваются прямо пропорционально времени. Рассмотрим трехмерный зародыш, образовавшийся в момент времени, равный нулю; его можно охарактеризовать тремя разумно выбранными размерами. Эти размеры будут зависеть от времени:

$$x_g = k_{ix}t, \quad (3.73)$$

$$y_g = k_{iy}t, \quad (3.74)$$

$$z_g = k_{iz}t. \quad (3.75)$$

В частном случае равенства констант k_{ix} , k_{iy} и k_{iz} можно говорить об изотропном характере роста зародышей. Объем зародыша будет определяться во всех случаях следующим выражением:

$$v_g = \text{const} \cdot k_{ix}k_{iy}k_{iz}t^3. \quad (3.76)$$

В этом уравнении константа зависит от формы зародыша. В большинстве расчетов делается разумное в первом приближении предположение, что отношение величин k_{ix} , k_{iy} , k_{iz} в процессе роста остается постоянным. Это предположение означает, что зародыш всегда *гомотетичен** по отношению к самому себе. Тогда уравнение (3.76) можно переписать в виде

$$v_g = \varphi_f k_i^3 t^3. \quad (3.77)$$

В этом выражении k_i — характеристическая константа скорости роста зародыша (ее можно выбрать равной одной из констант k_{ix} , k_{iy} или k_{iz}), φ_f — фактор, который одновременно учитывает как форму зародыша, так и способ выбора константы k_i . Эта величина называется *фактором формы*. Для полусферического зародыша k_i можно принять равной скорости продвижения реакционной поверхности раздела, т. е. скорости увеличения радиуса зародыша; тогда φ_f примет значение $2/3\pi$.

Из уравнения (3.77) следует, что с чисто формальной точки зрения нет различий между анизотропным и изотропным ростом зародыша, так как каждый зародыш увеличивается гомотетично.

Однако зародыши необходимо классифицировать по их росту. Они могут быть одно-, двух- или трехмерными, если размеры зародыша изменяются в одном, двух или трех измерениях. Легко видеть, что в этих случаях объем зародышей будет определяться выражениями:

$$v_g = \varphi_f k_i t, \quad (3.78)$$

$$v_g = \varphi_f k_i^2 t^2, \quad (3.79)$$

$$v_g = \varphi_f k_i^3 t^3. \quad (3.80)$$

* Термин *гомотетичный*, используемый Дельмоном, означает сохранение формы и относительных размеров чего-либо.— *Прим. ред.*

В общем виде объем зародыша, образовавшегося в момент времени θ , к моменту времени t будет равен

$$v_g(t, \theta) = \varphi_f k_i^p (t - \theta)^p. \quad (3.81)$$

Показатель степени p принимает значения 1, 2 или 3 в соответствии с одно-, двух- или трехмерным ростом зародыша.

3.3.1.2. Зависимость количества прореагировавшего реагента от времени

Рассчитаем объем прореагировавшего реагента $\mathcal{V}(t)$ к моменту времени t , если зародыши возникают в соответствии со следующими законами:

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{G} = 0 & \quad \text{при} \quad \theta < t_l, \\ \mathcal{G} = \mathcal{G}_0 & \quad \text{при} \quad \theta \geq t_l \end{aligned} \right\} \quad (3.82)$$

или

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{d\mathcal{G}}{dt}\right)_\theta = 0 & \quad \text{при} \quad \theta < t_l, \\ \left(\frac{d\mathcal{G}}{dt}\right)_\theta = \text{const} \cdot (\theta - t_l)^q & \quad \text{при} \quad \theta \geq t_l. \end{aligned} \right\} \quad (3.83)$$

Закон (3.82) соответствует мгновенному зародышеобразованию; закон (3.83) применим к процессам зародышеобразования, протекающим по степенному закону ($q = q_g$) и с постоянной скоростью ($q = 0$).

Полный объем зародышей $\mathcal{V}(t)$ в случае мгновенного зародышеобразования в момент времени t будет определяться выражением

$$\mathcal{V}(t) = \mathcal{G}_0 v_g(t, t_l), \quad (3.84)$$

а в остальных случаях

$$\mathcal{V}(t) = \int_{t_l}^t \left(\frac{d\mathcal{G}}{dt}\right)_\theta v_g(t, \theta) d\theta. \quad (3.85)$$

В уравнении (3.85) член $\left(\frac{d\mathcal{G}}{dt}\right)_\theta v_g(t, \theta) d\theta$ — сумма объемов зародышей, появившихся в интервале от θ до $\theta + d\theta$; $\mathcal{V}(t)$ — сумма объемов всех этих частиц при изменении θ от t_l до t .

Заменяя в предыдущих выражениях $v_g(t, \theta)$ и $\left(\frac{d\mathcal{G}}{dt}\right)_\theta$ на соответствующие величины из уравнений (3.81) и (3.83), легко видеть, что конечное выражение для $\mathcal{V}(t)$ как в случае уравнения (3.81), так и в случае уравнения (3.85) имеет вид

$$\mathcal{V}(t) = \text{const} \cdot (t - t_l)^{p+q+1}. \quad (3.86)$$

Это выражение при $q = -1$ описывает случай мгновенного зародышеобразования. Ниже показана взаимосвязь между различными значениями p и q и типами зародышеобразования:

$$\left. \begin{aligned} p = 1, & \quad \text{одномерные зародыши,} \\ p = 2, & \quad \text{двухмерные зародыши,} \\ p = 3, & \quad \text{трехмерные зародыши,} \\ q = -1, & \quad \text{мгновенное зародышеобразование,} \\ q = 0, & \quad \text{зародышеобразование с постоянной скоростью,} \\ q = q_g, & \quad \text{зародышеобразование по степенному закону.} \end{aligned} \right\} \quad (3.87)$$

В качестве первого примера мы рассмотрим такую реакцию, в которой трехмерные зародыши возникают примерно с постоянной скоростью по истечении периода индукции. Понятно, что величина $\mathcal{V}(t)$ должна изменяться пропорционально четвертой степени разности $(t - t_i)$. Обозначая коэффициент пропорциональности $k_{\alpha 4}$ и учитывая, что степень превращения пропорциональна $\mathcal{V}(t)$, можно записать

$$\alpha^{1/4} = k_{\alpha 4}^{1/4} (t - t_i). \quad (3.88)$$

Применимость этой формулы проиллюстрирована на рис. 3.12. На этом рисунке представлены результаты по восстановлению окиси никеля водородом

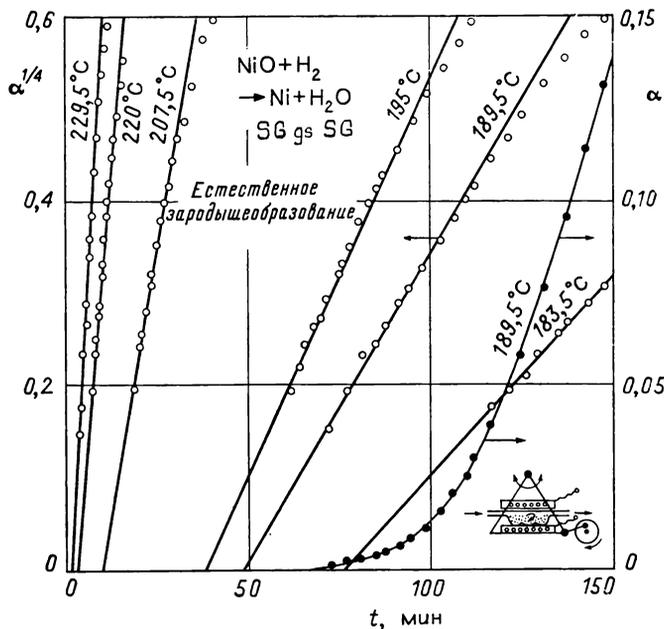


Рис. 3.12. Начальные стадии восстановления окиси никеля водородом (естественное зародышеобразование).

Процесс восстановления проводили в реакторе с перемешиванием (установка № 3 на рис. 4.9) на образцах весом 5 г, приготовленных из партии А. Кинетику реакции регистрировали по понижению давления в результате полной конденсации образовавшейся воды. Начальное давление водорода (78 см рт. ст.) падает до 47 см рт. ст., когда глубина реакции α становится равной 0,15. Чтобы показать действительный ход реакции на начальной стадии, в случае процесса, происходящего при 189,5 °С, на рисунке приведена не только функция $\alpha^{1/4}$, но и степень превращения α в зависимости от времени [Delmon В.].

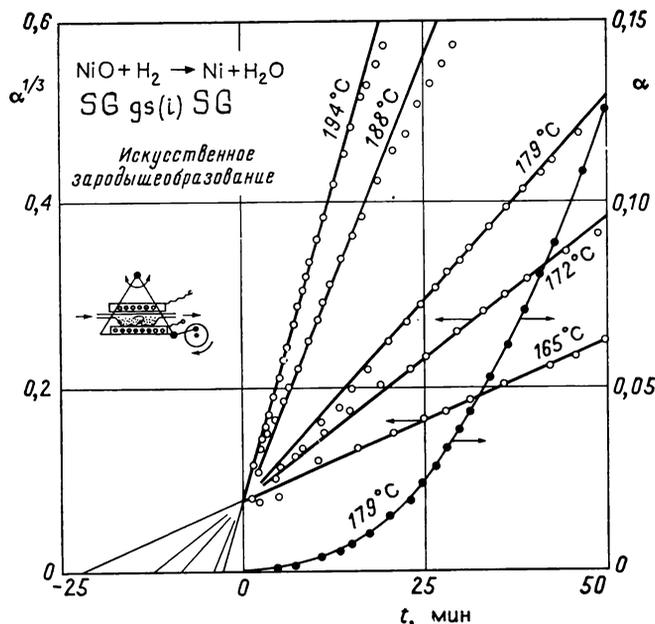
дом в случае естественного зародышеобразования. Согласно приведенной систематике, эта реакция относится к типу SG gs SG или, уточняя кинетику зародышеобразования, к типу SG gs(0) SG.

Чтобы быть объективным, необходимо отметить, что если обработать приведенные на рис. 3.12 данные в соответствии с выражением $\alpha^{1/3} \sim (t - t_i)$ вместо уравнения (3.88), то точки также достаточно хорошо ложатся на прямую [8]. Следовательно, нельзя рассматривать приведенные на рис. 3.12 зависимости как доказательство правильности сделанных предположений. Подтверждение можно получить только в результате более глубоких исследований. Ниже будет показано, что вытекающие из выражения (3.86) уравнения очень приближены, чтобы можно было на них основываться при интерпретации начальных стадий процесса. Значение рис. 3.12 и приведенного ниже рис. 3.13 заключается в том, что они иллюстрируют обсуждение и показывают, как протекает реакция при наложении процессов образования и продвижения поверхности раздела.

Если предположить одновременное образование зародышей ($g = -1$) вместо появления их с постоянной скоростью, то получим следующее уравнение:

$$\alpha^{1/3} = k_{a3}^{1/3} (t - t_i). \quad (3.89)$$

Соотношение (3.89) можно проиллюстрировать результатами по восстановлению окиси никеля (рис. 3.13). В этом случае зародыши были созданы искусственно в ходе разложения малых количеств формиата на поверхности исходных частиц (реакция типа $SG \text{ gs}(i) SG$, где индекс i указывает на мгновенное зародышеобразование). Поскольку анализ данных по уравнениям $\alpha^{1/2} \sim (t - t_i)$ и $\alpha^{1/4} \sim (t - t_i)$ приводит к аналогичным, более или менее удовлетворительным, прямолинейным зависимостям, то и здесь необходимо сделать те же самые оговорки, что и в случае, изображенном на рис. 3.12.



Р и с. 3.13. Начальные стадии восстановления окиси никеля водородом (искусственное зародышеобразование).

Реакция происходила в тех же условиях, что и в случае, указанном на рис. 3.12. Искусственное зародышеобразование осуществляли путем смачивания образцов окиси 90%-ной муравьиной кислотой с последующим разложением в вакууме образовавшегося на поверхности формиата. Так же как и на рис. 3.12, для одного из опытов (179 °C) приведены данные относительно продвижения поверхности раздела в зависимости от времени [Delmon B.].

В рассмотренных процессах, как это следует из рис. 3.12 и 3.13, отчетливо наблюдаются периоды индукции. В случае рис. 3.12 речь идет об *истинном периоде индукции*. В некоторых опытах он настолько велик, что недостаточная надежность формулы (3.88) не позволяет определить его с необходимой точностью; величина истинного периода индукции примерно соответствует отрезку на оси абсцисс, отсекаемому при продолжении экспериментальной прямой. В случае, изображенном на рис. 3.13, наблюдается *фиктивный отрицательный период индукции*. Это можно объяснить тем, что искусственные зародыши уже имеют значительные размеры в момент времени, равный нулю, который соответствует напуску водорода: процесс происходит так, как будто зародыши возникли до этого момента времени.

В заключение необходимо отметить, что относительно легко рассчитать ход явления при наложении процессов зародышеобразования и роста зародышей, если известны характеристические константы каждого из этих двух

процессов. Напротив, невозможно определить эти величины, измеряя только долю прореагировавшего объема в зависимости от времени. Это последнее утверждение справедливо и в том случае, когда точность экспериментов значительно выше, чем в приведенных примерах; оно не потеряет силу, даже когда точность возрастет настолько, что можно будет различать изменения на единицу в показателе $(p + q + 1)$ [уравнение (3.86)]. Действительно, при различной кинетике зародышеобразования (например, $q = 0$ и $q = 1$) рост зародышей может подчиняться различным законам ($p = 3$ и $p = 2$ соответственно), в результате это может привести к одинаковому закону для суммарного процесса: $[\mathcal{V}^*(t) = \text{const} \cdot (t - t_i)^4]$. Этот пример позволяет сделать следующее заключение общего характера. Изучение суммарного явления, в котором накладываются процессы образования и продвижения реакционной поверхности раздела, никогда не может привести к точному измерению констант каждого из процессов в отдельности. Изучение глубины реакции в зависимости от времени всегда необходимо дополнять кинетическими исследованиями процесса зародышеобразования и процессов на поверхности раздела. Впрочем, в благоприятных случаях эти исследования могут сводиться к некоторым качественным наблюдениям. Сделанное замечание может показаться довольно очевидным. Однако крайне редко встречаются исследователи, осознающие эту трудность [37, 38].

3.3.1.3. Случай мнимого периода индукции

Если рост небольших зародышей происходит со скоростью, отличной от скорости роста на более поздних стадиях (этот тип зародышеобразования был рассмотрен в разд. 3.2.5), то общий процесс может протекать подобно только что описанным процессам.

В качестве примера рассмотрим мгновенное образование трехмерных зародышей, происходящее в момент времени, равный нулю. Если их рост происходит с *постоянной скоростью*, то глубина реакции α будет определяться следующим простым уравнением:

$$\alpha^{1/3} = \text{const} \cdot t. \quad (3.90)$$

Однако если *скорость роста очень маленьких зародышей или очень низка, или очень велика*, то угол наклона кривой зависимости от времени становится постоянным только после достижения зародышами некоторого размера. Начиная с этого момента рост зародышей подчиняется линейному закону

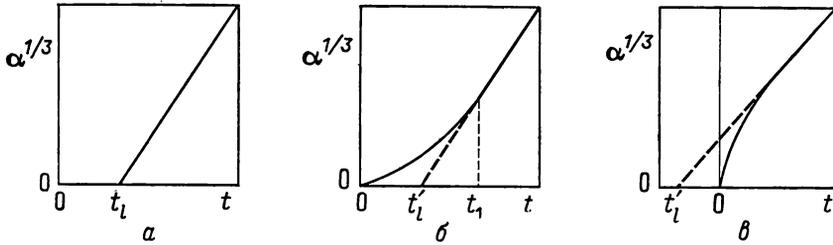
$$\alpha^{1/3} = \text{const} \cdot (t - t_i) \quad \text{при} \quad t > t_i. \quad (3.91)$$

Изображенные на рис. 3.14 зависимости показывают, чем отличаются эти случаи от случая с истинным периодом индукции. Величина отрезка t_i' , отсекаемого на оси абсцисс при продолжении прямолинейного участка кривой (рис. 3.14, б и в), называется *мнимым периодом индукции*, так как момент появления зародышей не совпадает с концом этого периода в отличие от случая истинного периода индукции (рис. 3.14, а):

$$\begin{aligned} \alpha^{1/3} &= 0 \quad \text{при} \quad t < t_i, \\ \alpha^{1/3} &= \text{const} \cdot (t - t_i) \quad \text{при} \quad t \geq t_i. \end{aligned}$$

Отметим, что *a priori* мнимые периоды индукции могут быть как *положительными* (рис. 3.14, б), так и *отрицательными* (рис. 3.14, в). Впрочем, в следующем разделе будет дано другое объяснение отрицательным мнимым периодам индукции без предположения о росте зародышей с аномальной скоростью.

Если ограничиться только кинетическими измерениями и при этом анализировать $\alpha^{1/3}$ или какую-нибудь другую аналогичную функцию α в зависимости от времени, то можно встретиться с трудностями при решении вопроса о мнимой или действительной природе периода индукции. Этот вопрос можно было бы решить, анализируя начальный участок кривой, но

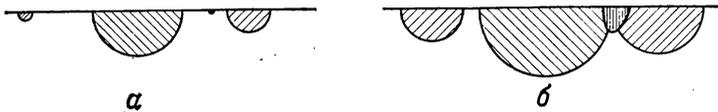


Р и с. 3.14.

в этой области кривой точность расчетов мала. Таким образом, истинную природу периода индукции можно установить путем наблюдения за зародышами во время их роста с помощью соответствующей методики.

3.3.2. Перекрывание зародышей и уничтожение потенциальных центров зародышеобразования

Формулы (3.84) и (3.85), так же как и вытекающая из них формула (3.86), применимы только до тех пор, пока зародыши не начинают мешать друг другу при своем росте (рис. 3.15, а). Если зародыши соприкоснутся, то их



Р и с. 3.15.

рост вдоль поверхности раздела прекратится (рис. 3.15, б). Начиная с этого момента скорость увеличения объема зародышей будет иметь более низкое значение, чем рассчитанное по вышеприведенным формулам. С другой стороны, уже сформировавшиеся зародыши уничтожат потенциальные области зародышеобразования, что также снижает эффективную скорость зародышеобразования. Этих двух причин достаточно (в случае примеров, изображенных на рис. 3.12 и 3.13) для объяснения отклонения экспериментальных точек вниз, начиная с некоторого значения глубины реакции, от прямой, построенной по уравнениям (3.88) и (3.89).

Близкое расположение зародышей по отношению друг к другу приводит к замедлению роста. Это явление часто называют пересечением, или *перекрыванием*, зародышей. Применение этих терминов основывается на идеализированном представлении о воображаемых зародышах, которые могут расти, не оказывая влияния друг на друга, причем некоторые участки пространства, заполненные реагентом до начала процесса, после перекрывания зародышей могут входить одновременно в несколько зародышей. Такое представление и его математическое описание иногда используется при расчетах процессов перекрывания зародышей. Для этого каждому реальному зародышу сопоставляют один фиктивный зародыш, рост которого происходит беспрепятственно. Полный объем реальных зародышей равен сумме объемов областей, занятых одним или несколькими фиктивными зародышами.

Точно так же в расчетах часто учитывают мнимые зародыши, которые могли бы появиться в некоторой области пространства, если бы эта область не была занята зародышами, появившимися ранее. Эти приемы позволяют относить законы зародышеобразования к единице поверхности или объема исходного реагента, а не к единице поверхности или объема непрореагировавшей части реагента; этим достигается значительное упрощение.

Перекрытие зародышей и уничтожение потенциальных центров зародышеобразования определяется не только механизмом появления зародышей, их расположением и способом роста, но также и формой частиц твердого образца и распределением этих частиц по размерам, поскольку эти факторы влияют на относительное расположение зародышей. Общий ход реакции определяется, следовательно, не только теми основными параметрами, о которых шла речь в предыдущих разделах, но еще и чисто морфологическими факторами.

Такая зависимость реакции от параметров приводит к тому, что математическое описание процесса оказывается возможным только в случае тех реакций, кинетика которых довольно проста, и когда частицы в образце имеют довольно простую форму (сферические частицы одинакового размера, пластинки и т. д.).

Отметим, что представление о перекрытии зародышей, образующих группировки, использовалось для объяснения отрицательных мнимых периодов индукции [39]. В рамках этой гипотезы существование такого мнимого периода индукции означает, что ускорение процесса превращения твердого вещества больше тогда, когда зародыши очень малы, и меньше, когда зародыши вырастают до некоторой определенной величины. Из предположения о зародышах, находящихся в группе, следует, что ускорение процесса превращения, соответствующее сначала практически беспрепятственному росту зародышей, замедляется при соприкосновении зародышей, когда образуется некий коллективный зародыш. Этот эффект, связанный с пространственным распределением зародышей, может быть незамеченным сначала вследствие малых размеров зародышей, а далее в результате того, что процессы перекрытия и уничтожения потенциальных центров могут происходить на второй стадии в масштабе коллективных зародышей, или макрозародышей. Поскольку в ходе процесса это явление не повторяется, можно понять, почему его не учитывают на первой стадии.

3.3.3. Конечный период реакции

Вообще, чем глубже проходит реакция, тем сложнее форма реакционной поверхности раздела вследствие перекрытия все более и более увеличивающихся в размерах зародышей, поэтому практически невозможно дать точное описание реакции на последних стадиях.

Несмотря на эти трудности, некоторые авторы [1] попытались описать этот конечный период реакции. Используя эмпирические предположения и интуитивные соображения, строго говоря, довольно неопределенные, они предположили, что кинетика процесса подчиняется закону первого порядка

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1 - \alpha) \quad (3.92)$$

или

$$\ln \frac{1}{1 - \alpha} = k_1 t. \quad (3.93)$$

Вообще говоря, эти авторы считают, что в конце реакции имеются только сильно разупорядоченные островки реагента, разбросанные по всей прореагировавшей массе. Без сомнения, неявно предполагается, что реакцион-

ная поверхность раздела к этому моменту времени распалась на отдельные части. Это означает, что реакция протекает только в отдельных, изолированных участках. В этих условиях каждый такой участок может исчезнуть с некоторой вероятностью, что в итоге приводит к закону первого порядка.

По-видимому, экспериментальные результаты согласуются с уравнением (3.92). Однако согласие, которое наблюдается только на небольшом участке кинетической кривой, нельзя рассматривать как доказательство правильности предложенного описания. Впрочем, довольно трудно предложить закон для описания конечной стадии реакции, на которой протекают, вероятно, разнообразны процессы благодаря диффузии, побочным процессам превращения или перекристаллизации.

Аналогично соотношение (3.93) можно рассматривать как эмпирическое, но не как обобщенное.

3.4. ВЫВОДЫ

В настоящей главе были рассмотрены в общих чертах особенности гетерогенных реакций, лимитированных процессами на поверхности раздела, и, кроме того, отмечены многочисленные пробелы, которые имеются в этой области до настоящего времени.

В частности, было отмечено, что в литературе вряд ли можно найти десяток работ, в которых были бы проведены прямые наблюдения за скоростью зародышеобразования. Что касается измерений скорости продвижения поверхности раздела, то количество исследований здесь столь же мало, как и в предыдущем случае. Большинство же экспериментальных результатов дает очень косвенную информацию о фундаментальных процессах.

Полученные в большинстве случаев труднодоступные для понимания результаты относятся чаще всего к таким реакциям, исследовать которые более прямыми методами очень трудно. Для большинства систем, для которых неудобно получать образцы в непорошкообразной форме, идеальное по своей структуре исследование включало бы подсчет зародышей на зернах, поверхность которых имеет различную кривизну и размер которых не превышает, как правило, нескольких микронов. Для измерения скорости продвижения поверхности раздела необходимо непрерывно следить за ростом зародышей на поверхности и в глубине зерна, которое часто бывает непрозрачным. Все эти измерения желательнее проводить, не внося возмущающего влияния в систему.

При рассмотрении различных способов, с помощью которых можно получить более точную информацию о гетерогенных реакциях, необходимо учитывать их особенности, а также практические возможности, имеющиеся для их исследования. Поскольку прямые наблюдения очень трудны, то необходимо извлекать максимум информации из более косвенных результатов, которые можно получить без больших затруднений. В дальнейшем мы рассмотрим методы, с помощью которых можно отделять процессы на поверхности раздела от побочных процессов переноса вещества и тепла. Это позволит рассчитать кинетические константы для процессов на поверхности раздела, опираясь на результаты, полученные в довольно простых экспериментах, но в наиболее строгих (насколько это возможно) условиях.

В общем случае характер кинетической кривой, отражающей развитие реакции, может дать на первой стадии анализа только качественные указания на некоторые кинетические закономерности (существование периода индукции, зародышеобразования, грубые оценки относительной роли скоростей образования и продвижения поверхности раздела). В действительности имеется большое число факторов, влияющих на форму кривой. С помощью различных методов изолирования некоторых основных процессов можно будет продвинуться дальше в анализе явления и в большинстве случаев даже полностью интерпретировать его. Точно так же, как это

делается в тех случаях, когда фундаментальные процессы зародышеобразования или продвижение реакционной поверхности раздела отделены от остальных благодаря самой природе реакции, необходимо проводить анализ и извлекать максимум информации и в других случаях, может быть менее простых, но поддающихся довольно простой интерпретации; именно к такому случаю относятся реакции, в которых все зародыши появляются одновременно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гарнер В. (ред.), Химия твердого состояния, ИЛ, М., 1961.
2. Volmer M., Kinetik der Phasenbildung, Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1939.
3. Hirth J. P., Pound G. M., Condensation and Evaporation, Nucleation and Growth Kinetics (Collection: Progress in Materials Science, vol. II), Pergamon Press, Oxford, 1963.
4. Nielson A. E., Kinetics of Precipitation, Pergamon, Oxford, 1964.
5. Livingston J. D., Dans «Direct Observation of Imperfections in Crystals» (ed. Newkirk J. B., Wernick J. H.), Interscience, New York, 1962, p. 115—131.
6. Gilman J. J., Johnston W. G., Sears G. W., J. Appl. Phys., 29, 747—754 (1958).
7. Gilman J. J., Johnston W. G., J. Appl. Phys., 31, 687—692 (1960).
8. Delmon B., Bull. Soc. chim., 1961, 590—597.
9. Bright N. F. H., Garner W. E., J. Chem. Soc., 1934, 1872—1877.
10. Cooper J. A., Garner W. E., Trans. Faraday Soc., 32, 1739—1744 (1936).
11. Garner W. E., Southon W. R., J. Chem. Soc., 1935, 1705—1709.
12. Wischin A., Proc. Roy. Soc., A 172, 314—324 (1939).
13. Garner W. E., Jennings T. J., Proc. Roy. Soc., A 224, 460—471 (1954).
14. Garner W. E., Tanner M. G., J. Chem. Soc., 1930, 47—57.
15. Hartshorne N. H., Walters G. S., Montague Williams W. O., J. Chem. Soc., 1935, 1860—1873.
16. Van Tiggelen A., Vanreusel L., Neven P., Bull. Soc. chim. belges, 61, 651—682 (1952).
17. Balaceanu J. C., Coussemant F., Mouret P., Proc. Second Unit. Nations Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy. United Nations Publ., Geneve, vol. 3 (Processing of Raw Materials), p. 363—377 (éd. anglaise), Mémoire 15/P/1256.
18. Jungers J. C., Balaceanu J. C., Dans «Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions» (ed. Weissberger A.), Interscience, New York, Part I, chap. XIII, 1961, p. 631—702.
19. Quets J. M., Wadsworth M. E., Lewis J. R., Trans. Metall. Soc. A.I.M.E., 218, 545—560 (1960); 221, 1186—1193 (1961).
20. Кубашевский О., Эванс Э., Термохимия в металлургии, ИЛ, М., 1954.
21. Smithells C. J., Metals Reference Book, vol. 2, 3rd ed., Butterworths, London, 1962.
22. McKewan W. M., Trans. Metall. Soc., A.I.M.E., 221, 140—145 (1961).
23. Quets J. M., Thesis, University of Utah, 1962.
24. Warner N. A., Trans. Metall. Soc. A.I.M.E., 230, 163—176 (1964).
25. Warner N. A., Proc. Austral. Inst. Mining Metall., 210, 31—57 (1964).
26. Endom A., Hedden K., Lehmann G., Dans «Reactivity of Solids» (5th Intern. Symp. on the Reactivity of Solids, Munich, 1964, ed. Schwab G.M.) Elsevier, Amsterdam, 1965, p. 632—647.
27. Frost G. B., Campbell R. A., Canad. J. Chem., 31, 107—119 (1953).
28. Volmer M., Seydel G., Z. phys. Chem., A 179, 153—171 (1937).
29. Besson J., Moreau C., Philippot J., Bull. Soc. chim., 1964, 1069—1074.
30. Kennedy S. W., Schultz P. K., Trans. Faraday Soc., 59, 156—164 (1963).
31. Hartshorne N. H., Discuss. Faraday Soc., 5, 149—158 (1949).
32. Bradley R. S., J. Phys. Chem., 60, 1347—1354 (1956).
33. Hartshorne N. H., Thackray M., J. Chem. Soc., 1957, 2122—2131.
34. Hill R. A. W., Dans «Reactivity of Solids» (4th Symp. on the Reactivity of Solids, Amsterdam, ed. de Boer J. H. et al.), Elsevier, Amsterdam, 1961, p. 294—300.
35. Мнюк Ю. В., Китайгородский А. И., Асадов Ю. Г., ЖЭТФ, 48, 19—28 (1965).
36. Китайгородский А. И., Мнюк Ю. В., Асадов Ю. Г., J. Phys. Chem. Sol., 26, 463—472 (1965).
37. Болдырев В. В., Методы изучения термического разложения твердых веществ, Изд-во Томского ун-та, Томск, 1958, стр. 69.
38. Stitchen A. E., J. chim. phys., 58, 596—601 (1961).
39. Янг Д., Кинетика разложения твердых веществ, изд-во «Мир», М., 1969.

УСТАНОВЛЕНИЕ ЧИСТО ХИМИЧЕСКОЙ СТАДИИ. ВЫБОР АППАРАТУРЫ

4.1. ВВЕДЕНИЕ

При изучении реакции, включающей целый ряд химических процессов, необходимо уметь отделять их от сопутствующих явлений, возмущающих ход этих процессов. Так, например, нужно устранять ограничения, связанные с очень медленной диффузией вещества, а также с неравномерным распределением температуры, возникающей из-за недостаточно эффективного теплового обмена.

Можно, конечно, надеяться, что в некоторых случаях удастся извлечь информацию о химических процессах, если, анализируя явление, рассматривать одновременно и кинетику химических процессов и диффузию вещества или передачу тепла. Но это, по-видимому, маловероятно. Даже в очень простых системах, исследуемых в гетерогенном катализе, невозможно расшифровать кинетику химического явления на фоне паразитных диффузионных процессов, если последние не подавлены в значительной степени. Весьма вероятно, что этим отчасти объясняются многочисленные противоречия, существующие в гетерогенном катализе. Кроме того, следует отметить, что все очень трудоемкие работы, в которых полностью рассчитан ход процессов, посвящены довольно гипотетическим системам, которые в силу своей простоты далеки от реальных систем. Применение математического аппарата, позволяющего учесть в реальных случаях наложение различных процессов, приводит к настолько запутанным вычислениям, что интерпретация явления возможна только благодаря удаче.

Следовательно, можно полагать, что единственный путь изучения этих систем — выделение чисто химических стадий.

С другой стороны, необходимо, чтобы условия реакции и ее параметры регистрировались как можно точнее.

Попытаемся найти способы решения поставленной задачи. В этой главе рассмотрена экспериментальная аппаратура: именно аппаратура в основном определяет диффузию вещества и тепла. Следующая глава посвящена выбору условий измерения. Обсуждению этих вопросов уделено довольно много места, что обусловлено тем значением, которое имеет правильное выделение чисто химических стадий при тщательном кинетическом исследовании.

Здесь описана различная аппаратура, используемая в лабораториях при изучении исследуемых гетерогенных реакций. К ним относятся преимущественно реакции, в которых и реагенты и продукты — твердые вещества, а также реакции, в которых наряду с твердыми веществами участвует несколько жидких или газообразных соединений. Полученные выводы можно применять и к другим случаям, например к гетерогенным каталитическим реакциям, так как эти процессы протекают аналогичным образом. Установки, позволяющие исследовать реакции между двумя твердыми веществами,

не рассматриваются. Не обсуждаются и реакции аллотропных и полиморфных превращений, поскольку в них отсутствует проблема контакта между двумя фазами. Кроме того, не указаны приборы, с помощью которых можно измерять некоторые физические или химические параметры системы (энтальпия реакции, электропроводность, магнитная восприимчивость, инфракрасные спектры поглощения и т. д.).

Опишем только приборы, предназначенные для кинетического исследования химического процесса, т. е. для прямого или косвенного измерения степени превращения в зависимости от времени. Заметим, однако, что аналогичные принципы существуют во всех остальных случаях и что все высказанные замечания существенны и для всех остальных приборов данного типа независимо от характера проводимых на них измерений.

Ограничимся характеристикой различных типов аппаратуры и рассмотрим ее возможности с самых общих точек зрения.

Конструкция аппаратуры определяется в основном принципами работы реакционной камеры, так как именно в ней одновременно происходят и химическая реакция и физические процессы диффузии вещества и тепла. Между тем остальные части аппаратуры и измерительные приборы также заслуживают особого внимания, поскольку, с одной стороны, они могут влиять на исследуемую систему, а с другой — качество получаемой информации зависит от точности приборов, измеряющих параметры происходящего процесса.

Рассмотрим сначала различные типы реакционных камер, а затем принципы построения аппаратуры в целом.

4.2. ТИПЫ РЕАКТОРОВ

Реакторы, в которых происходят гетерогенные или гомогенные химические превращения, можно исходя из общих соображений разбить на две различные группы. Если все вещества, участвующие в реакции, постоянно находятся в реакционной камере в ходе всего процесса, то речь идет о *реакторе закрытого типа*. В противном случае говорят о *реакторе открытого типа*. Интересно, по-видимому, охарактеризовать реактор относительно каждого из присутствующих в нем химических реагентов. Один и тот же реактор может быть закрытым по отношению к одним веществам и открытым по отношению к другим, если последние входят, выходят или одновременно входят и выходят из реактора в ходе процесса.

Эта классификация применяется, в частности, к установкам, предназначенным для проведения реакций между веществами, находящимися в разных фазах. Существенное значение имеет система, в которой одна или несколько фаз проходят через реактор непрерывным *потоком*.

Поток вещества можно создать разнообразными способами. Если каждый элемент объема рассматриваемой фазы последовательно входит в реактор и реагирует по определенному закону без перемешивания с предыдущими и последующими объемами, то говорят о *потоке с идеальным концентрационным градиентом*. В англосаксонской литературе такой поток иногда называют «plug flow» [1]. Хорошим примером установки, в которой создан такой поток, может служить аппарат Дуайта Ллойда, предназначенный для обжига сульфидов. В нем благодаря подвижной решетке движется слой пирита или других сульфидов. С другой стороны, если поток подвижной фазы однороден (результат энергичного перемешивания в реакторе), то говорят о *потоке с однородным идеальным составом* (back-mix flow): потоки твердых частиц в установках непрерывного действия с газожидкостным слоем довольно часто соответствуют этому представлению. Однако в большинстве случаев имеют дело с промежуточными процессами. Именно такая ситуация возникает для потоков жидких или газообразных веществ: например, благо-

даря турбулентному течению происходит диффузия вдоль направления потока, что приводит к сильным отклонениям в распределении концентраций по сравнению с идеальными условиями.

Если через реактор проходит несколько потоков, то необходимо учитывать их направление. Если ограничиться, например, двумя потоками, один из которых состоит из твердых частиц, а другой — из жидких или газообразных, то в зависимости от их взаимных направлений можно рассмотреть три различных случая: потоки параллельны одному и тому же направлению (реактор с *параллельными потоками*), антипараллельны одному и тому же направлению (реактор со *встречными потоками*), а также скрещенные потоки, как, например, в приведенном выше примере обжига пиритов, где газ проходит в направлении, перпендикулярном решетке, движущейся в горизонтальном направлении (реактор со *скрещенными потоками*).

Здесь рассматриваются не все типы реакторов, которые можно представить себе, комбинируя различные способы движения каждого из реагентов, а демонстрируются только многочисленные классы реакторов, используемых обычно в лабораториях, за исключением реакторов (даже если они широко применяются в промышленности), с помощью которых в принципе нельзя получать серьезных кинетических результатов. Ограничимся случаем реактора, закрытого по отношению к твердым веществам: в установках с большими размерами практически всегда сохраняется возможность осуществить поток твердого реагента.

Работающие в таких условиях реакторы можно классифицировать только по типу движения жидкого или газообразного реагента. Однако вытекающие из такой классификации различия между реакторами невелики. Эти различия скорее связаны с более сложной проблемой — с проблемой контакта между твердыми и жидкими или газообразными реагентами. Таким образом, предпочтительнее классифицировать реакторы по типу контакта между фазами.

Форма твердого образца (порошок, таблетка, пластинка, монокристалл и т. д.) в значительной степени обуславливает эффективность контакта с жидкой или газообразной фазой и, следовательно, устройство реактора. Поэтому каждая реакционная камера должна быть приспособлена к определенному типу образца. Наиболее сложные проблемы в создании камер встают при исследовании порошкообразных образцов. Именно этому вопросу и уделяется основное внимание, а не различиям, возникающим при конструировании камер при переходе к более плотным образцам.

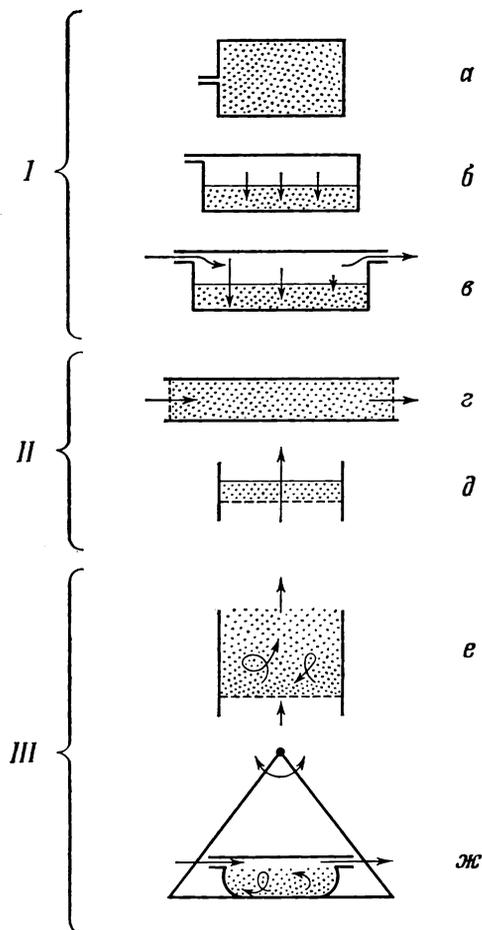
4.2.1. Реакторы с неподвижным слоем

Сначала рассмотрим реакторы, в которых слой твердого реагента постоянно находится в реакционной камере и остается *неподвижным* в течение всего процесса. Такой реактор называют *реактором с неподвижным слоем*.

4.2.1.1. Общие соображения

Можно предположить, что наиболее простым в этой группе будет реактор, в котором реакционная камера полностью заполнена порошкообразным реагентом, а жидкий или газообразный реагент занимает свободное пространство в порах (рис. 4.1, а). Если все части образца имеют идентичные поры, что возможно только при однородном уплотнении порошка, то можно считать, что контакт между фазами вполне удовлетворителен: реагент, находящийся в пространстве между зернами, реагирует непосредственно с соседними частицами. Особого практического интереса такой реактор не представляет. Его использование ограничено такими случаями, когда в реакцию можно вводить лишь небольшие количества жидкого или газо-

образного реагента, причем скорее газообразного, чем жидкого, так как в случае жидкого реагента контакт с поверхностью зерен может быть недо-



Р и с. 4.1. Основные типы реакторов, применяемых для изучения гетерогенных реакций.

I — реактор с неподвижным слоем; *II* — реактор с проходным слоем; *III* — реактор с подвижным слоем.

ставление о масштабе возможных трудностей, которые встретятся при точном анализе явлений, полезно кратко изложить теорию вопроса или, иначе говоря, попытаться в большей или в меньшей степени показать те направления, по которым эта теория должна развиваться. Этому вопросу посвящен следующий раздел.

4.2.1.2. Диффузия вещества: введение в теорию реакторов с неподвижным слоем

а. Непроточные системы: реакция происходит с участием жидких или газообразных реагентов и продуктов без изменения числа молей

В качестве наиболее простой системы рассмотрим такой реактор, в котором неподвижная жидкая или газообразная фаза находится над слоем твердого вещества: в этом случае говорят о непроточной системе (рис. 4.1, б).

статочным эффективным из-за неполного смачивания зерен твердого реагента.

В других реакторах с неподвижным слоем твердый реагент расположен плотным слоем на дне реакционной камеры. Жидкий или газообразный реагент однородного или неоднородного состава может вводиться в реакционную камеру однократно или в потоке. Он занимает свободное пространство над твердым реагентом (рис. 4.1, б и в). Очевидно, в этом случае реакция происходит только благодаря диффузии жидкого или газообразного реагента через порошкообразную массу к реакционной поверхности раздела. Вообще говоря, если диффузия медленная, то наблюдается градиент не только для концентраций компонент жидкой или газообразной фазы, но и для степени химического воздействия на твердое вещество. Кроме того, если жидкая или газообразная фаза подводится в потоке, то возникает второй градиент в горизонтальном направлении (рис. 4.1, в).

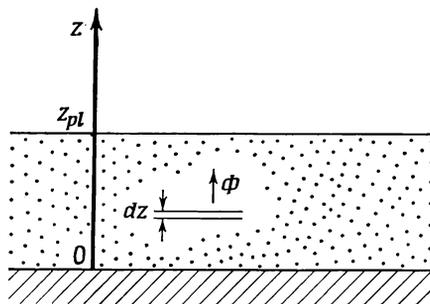
Все сказанное здесь подтверждает предположение о том, что существование градиентов приводит к крайне запутанной кинетической информации. Более того, легко представить себе, что наложение процессов передачи тепла еще сильнее усложнит проблему. Однако здесь речь идет только об общих соображениях, которые необходимо в дальнейшем уточнить.

Чтобы получить более точное пред-

Предположим, однако, что диффузия в этом неподвижном жидком или газообразном слое настолько велика, что состав всей фазы над слоем твердого реагента может считаться однородным.

Рассмотрим сначала такие реакции, которые идут без изменения числа молей. Допустим, что другие жидкие или газообразные вещества (растворитель или инертный газ) отсутствуют.

Происходящий процесс можно полностью описать с помощью двух основных уравнений. Первое относится к химическому процессу, а второе



Р и с. 4.2.

представляет собой уравнение материального баланса в каждом сечении порошкообразного слоя толщиной z_{pl} и координатой z . Порошкообразный слой расположен на плоской поверхности с координатой, равной нулю (рис. 4.2).

Выведем сначала первое основное уравнение. Обозначим через C_R и C_P концентрации реагента и продукта соответственно, а через C_F — полную концентрацию жидкой или газообразной фазы. Учитывая сделанное выше предположение о постоянстве C_F в ходе реакции, можно записать

$$C_P = C_F - C_R. \quad (4.1)$$

Обозначим через S_{is} площадь реакционной поверхности раздела, отнесенную к единице массы исходного реагента. Величина этой площади зависит, естественно, от степени превращения твердого вещества. Для общности рассуждений можно учесть изменение этой площади в зависимости от экспериментальных условий, в которых находится реагент в точке с координатой z :

$$S_{is} = S_{is}(\alpha, t, z, C_R, \dots). \quad (4.2)$$

Необходимо помнить, что это уравнение не может отражать полностью всех возможных факторов, влияющих на величину S_{is} .

Для скорости реакции, отнесенной к единице массы исходного реагента и выраженной в молях прореагировавшего реагента за единицу времени, получим уравнение

$$V = h_i S_{is}(\alpha, t, z, C_R, \dots) \cdot f(C_R, C_P). \quad (4.3)$$

В этом выражении h_i — истинная константа скорости на поверхности раздела, $f(C_R, C_P)$ — некоторая функция концентрации реагента и, возможно, концентрации продукта в жидкой или газообразной фазе.

Доля $d\alpha/dt$ твердого реагента, прореагировавшего за единицу времени, соответствует прореагировавшей массе на единицу массы исходного твердого реагента. Эту величину можно получить, умножив V на молекулярный вес M_M твердого реагента. С учетом уравнения (4.1) можно записать первое основное уравнение в следующем виде:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = M_M h_i S_{is}(\alpha, t, z, C_R, \dots) \cdot f(C_R, C_F - C_R). \quad (4.4)$$

Для вывода второго основного уравнения заметим, что разность диффузионных потоков жидкого или газообразного реагента, входящих и выходящих из слоя толщиной dz с координатой z , равна количеству реагента, оставшегося в порах твердого вещества, плюс количество реагента, вступившего в реакцию:

$$\text{Количество реагента, поступающего в результате диффузии} = \text{Количество оставшегося реагента} + \text{Количество прореагировавшего реагента.} \quad (4.5)$$

Обозначим через Φ_R поток реагента. Эта величина выражается числом молей, проходящих через единицу площади порошкообразного слоя с координатой z за единицу времени. Будем считать эту величину положительной, если поток направлен в сторону положительных значений z . Поскольку диффузия происходит в системе с постоянным числом молей, смещение одной молекулы реагента компенсируется смещением в противоположном направлении одной молекулы продукта. В таком случае будем иметь довольно простое выражение для величины диффузионного потока (см., например, работу [2]): он пропорционален градиенту концентрации $\partial C_R / \partial z$. Коэффициент пропорциональности D_{pl} назовем коэффициентом полной диффузии:

$$\Phi_R = -D_{pl} \frac{\partial C_R}{\partial z}. \quad (4.6)$$

Коэффициент D_{pl} можно рассчитать. Его величина определяется диффузией жидкой или газообразной фазы в порах твердого реагента. Обозначим через v_{pl} долю свободного объема в твердом реагенте, т. е. долю объема, приходящегося на поры. Эту величину можно определить из реальной плотности ρ_S твердого вещества и из кажущейся плотности ρ_{pl} вещества, взятого в виде порошка. Отношение ρ_{pl} / ρ_S представляет собой долю объема, занятого непосредственно твердым веществом. Тогда для величины v_{pl} запишем выражение

$$v_{pl} = 1 - \frac{\rho_{pl}}{\rho_S}. \quad (4.7)$$

Применяя классические рассуждения Вилера [3] к порам, существующим не в зерне, а в порошке, можно принять, что доля свободной поверхности в плоском сечении порошкообразного слоя равна в среднем v_{pl} . Кроме того, можно считать, что диффузионный путь в пространстве между зернами больше прямолинейного пути в направлении оси z на величину $\sqrt{2}$, или 1,4. Обозначив через D_{RP} коэффициент взаимной диффузии реагента и продукта, получим следующее соотношение:

$$D_{pl} = D_{RP} \frac{v_{pl}}{\sqrt{2}}. \quad (4.8)$$

Чтобы не вносить излишнюю путаницу в обозначения, в дальнейшем будем использовать только символ D_{pl} .

Уравнение (4.6) позволяет рассчитать количество молей реагента, подводимое диффузией за единицу времени и на единице поверхности к слою толщиной dz с координатой z :

$$\begin{aligned} \text{Количество реагента, поступающего в результате диффузии} &= \\ &= \Phi_R(z) - \Phi_R(z + dz) = \\ &= D_{pl} \frac{\partial^2 C_R}{\partial z^2} dz. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Количество реагента, оставшееся в этом порошкообразном слое, можно рассчитать из увеличения концентрации в жидкой или газообраз-

ной фазе:

$$\text{Количество оставшегося реагента} = v_{pl} \frac{\partial C_R}{\partial t} dz$$

или

$$\frac{\rho_S - \rho_{pl}}{\rho_S} \frac{\partial C_R}{\partial t} dz. \quad (4.10)$$

Теперь вычислим количество жидкого или газообразного реагента, вступающего в этом слое в химическую реакцию за единицу времени. Обозначим через u_S число молекул твердого реагента, реагирующих с одной молекулой жидкого или газообразного реагента:



Вес твердого вещества в единице объема рассматриваемого слоя известен. Он равен кажущейся плотности ρ_{pl} . Количество жидкого или газообразного реагента, прореагировавшее в слое на единице площади и выраженное числом молей за единицу времени, равно количеству молей продукта, возникшему в этом же слое и умноженному на величину $1/u_S$. Искомая величина определяется выражением

$$\begin{aligned} & \text{Количество прореагировавшего вещества} = \\ & = h_i \frac{\rho_{pl}}{u_S} S_{is}(\alpha, t, z, C_R, \dots) \cdot f(C_R, C_F - C_R) dz. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Учитывая соотношение (4.4), выражение (4.12) можно представить в следующем виде:

$$\text{Количество прореагировавшего вещества} = \frac{1}{u_S} \frac{\rho_{pl}}{M_M} \frac{\partial \alpha}{\partial t} dz. \quad (4.13)$$

Используя по соображениям удобства обозначений соотношение (4.13) вместо выражения (4.12) и комбинируя его с соотношениями (4.9) и (4.10) с учетом выражения (4.5), получим основное уравнение (4.14), которое вместе с уже приведенным уравнением (4.4) представляет собой систему дифференциальных уравнений, описывающих ход процесса:

$$\begin{cases} D_{pl} \frac{\partial^2 C_R}{\partial z^2} = \frac{\rho_S - \rho_{pl}}{\rho_S} \frac{\partial C_R}{\partial t} + \frac{1}{u_S} \frac{\rho_{pl}}{M_M} \frac{\partial \alpha}{\partial t}, & (4.14) \\ \frac{\partial \alpha}{\partial t} = M_M h_i S_{is}(\alpha, t, z, C_R, \dots) \cdot f(C_R, C_F - C_R). & (4.4) \end{cases}$$

Эта система уравнений несколько упрощается, если пренебречь членом, описывающим накопление реагента в жидкой или газообразной фазе, заполняющей поры слоя. Система уравнений в рамках этого предположения о квазистационарной диффузии имеет вид

$$\begin{cases} D_{pl} \frac{\partial^2 C_R}{\partial z^2} = \frac{1}{u_S} \frac{\rho_{pl}}{M_M} \frac{\partial \alpha}{\partial t}, & (4.15) \\ \frac{\partial \alpha}{\partial t} = M_M h_i S_{is}(\alpha, t, z, C_R, \dots) \cdot f(C_R, C_F - C_R). & (4.4) \end{cases}$$

В результате решения этих уравнений должны получиться выражения для функций:

$$\alpha = \alpha(z, t), \quad (4.16)$$

$$C_R = C_R(z, t). \quad (4.17)$$

Эти функции определены только в квадранте с положительными значениями z и t . Поскольку толщина порошкообразного слоя равна z_{pl} , функция $\alpha(z, t)$ не существует при значениях z , больших z_{pl} . В соответствии со сле-

ланным выше предположением об однородности жидкой или газообразной фазы можно написать

$$C_R(z, t) = C_R(z_{pl}, t) \quad \text{при } z > z_{pl}.$$

Для решения системы дифференциальных уравнений необходимо знать граничные условия.

Первую группу граничных условий запишем для момента времени, равного нулю. Предположим, что в этот момент времени твердый реагент не претерпел никакого превращения и что жидкий или газообразный реагент с концентрацией $C_R(z_{pl}, 0)$ вступает в контакт с твердым реагентом:

$$\alpha(z, 0) = 0, \quad (4.18)$$

$$C_R(z, 0) = C_R(z_{pl}, 0). \quad (4.19)$$

Вторую группу граничных условий запишем для поверхности твердого реагента, соприкасающейся с дном реактора. Поскольку никакой поток не проходит через плоскость $z = 0$, градиент концентраций жидкого или газообразного реагента здесь равен нулю. Эти классические граничные условия возникают в большом числе аналогичных проблем:

$$\left[\frac{\partial \alpha(z, t)}{\partial z} \right]_{z=0} = 0, \quad (4.20)$$

$$\left[\frac{\partial C_R(z, t)}{\partial z} \right]_{z=0} = 0. \quad (4.21)$$

Теперь запишем граничные условия для верхней поверхности порошкообразного слоя. Можно исходить из двух различных предположений об объеме неподвижной жидкой или газообразной фазы: либо он бесконечен, либо конечен и равен \mathcal{V}_F .

Если жидкость или газ заполняет бесконечный объем над твердым веществом, то состав этой фазы не изменяется, несмотря на протекание химического процесса:

$$C_R(z_{pl}, t) = C_R(z_{pl}, 0). \quad (4.22)$$

Полезно, кроме того, написать уравнение для степени превращения в приповерхностном слое:

$$\frac{d\alpha(z_{pl}, t)}{dt} = M_M h_i S_{is} [\alpha, t, z_{pl}, C_R(z_{pl}, 0), \dots] \cdot f [C_R(z_{pl}, 0), C_F - C_R(z_{pl}, 0)].$$

Это выражение в принципе интегрируется.

Если жидкость или газ заполняет конечный объем \mathcal{V}_F над твердым слоем, то граничные условия, записанные для приповерхностного слоя твердого вещества, представляют собой уравнения материального баланса для жидкого или газообразного вещества, обменивающегося между порошкообразным слоем и верхней фазой: уменьшение количества жидкого или газообразного реагента в какой-то момент времени равно полному потоку, проходящему через поверхность порошкообразного слоя с площадью \mathcal{S}_{ce} в этот же момент времени:

$$\mathcal{V}_F \frac{dC_R(z_{pl}, t)}{dt} = \mathcal{S}_{ce} \Phi_R(z_{pl}, t).$$

Это уравнение можно привести к виду

$$\mathcal{V}_F \frac{dC_R(z_{pl}, t)}{dt} = -\mathcal{S}_{ce} D_{pl} \left[\frac{\partial C_R(z, t)}{\partial z} \right]_{z=z_{pl}}. \quad (4.23)$$

Для облегчения численного решения можно записать граничные условия для степени превращения α . Например, для приповерхностного слоя твердого реагента имеем

$$\alpha(z_{pl}, t) = 1. \quad (4.24)$$

Это граничное условие следует из предположения, что в жидкой или газообразной фазе над порошкообразным слоем скорость процессов диффузии не лимитирована. В реальной системе, конечно, имеются градиенты концентраций в этой жидкой или газообразной фазе. Уравнения, описывающие реальную систему, выглядят значительно сложнее.

В большинстве случаев не удастся измерять степень превращения твердого вещества в каждый момент времени в каждой точке порошкообразного слоя. Обычно измеряют среднюю степень превращения $\alpha_{\text{ср}}$. Тогда вместо функции (4.16) необходимо использовать величину

$$\alpha_{\text{ср}}(t) = \frac{1}{z_{pl}} \int_0^{z_{pl}} \alpha(z, t) dz. \quad (4.25)$$

Довольно очевидно, что эта интегральная характеристика не может дать информацию о всех деталях процесса. Можно также предвидеть, что зависимость средней степени превращения от времени содержит довольно неопределенную информацию для расчета кинетических параметров. Таким образом, наряду с математическими трудностями для полной интерпретации явления нужно преодолеть и экспериментальные трудности, связанные с определением локальной степени превращения $\alpha(z, t)$, сведения о которой, по-видимому, необходимы для полного анализа. Что касается экспериментального определения функции $C_R(z, t)$, то эти измерения во многих случаях практически невозможно осуществить.

6. Непроточные системы: другие случаи

Очень похожие рассуждения приводят к аналогичным уравнениям, описывающим явления и в тех случаях, когда исчезновение жидкого или газообразного реагента сопровождается одновременным образованием жидкого или газообразного продукта без изменения числа молей.

Рассмотрим, например, такую систему, в которой процесс происходит в присутствии жидкого или газообразного вещества, не принимающего участия в реакции. Предположим, что в этих процессах наряду с инертным веществом в жидкой или газообразной фазе находится или только исходный реагент, или только продукт реакции. В качестве примера таких процессов можно привести процессы окисления в присутствии азота воздуха или процессы термического разложения в инертной атмосфере. Обозначим через C_I концентрацию инертного вещества, не участвующего в реакции, через C — концентрацию реагента или продукта, а через C_F — полную концентрацию:

$$C_I + C = C_F. \quad (4.26)$$

В отличие от случая, рассмотренного в предыдущем разделе, концентрация C_F , вообще говоря, может меняться со временем. Однако она может оставаться примерно постоянной, если количество жидкой или газообразной фазы в реакторе достаточно велико.

В обоих случаях, когда наряду с инертным веществом в жидкой или в газообразной фазе присутствуют или только исходный реагент, или только конечный продукт, мольная доля которых равна x_M , для потока Φ можно написать следующее уравнение [2]:

$$\Phi = -D_{pl} \frac{C_F}{1-x_M} \frac{\partial x_M}{\partial z}.$$

Чтобы не вводить новых переменных, отличных от концентраций, перепишем это уравнение в виде

$$\Phi = -D_{pl} \frac{C_F}{1-\frac{C}{C_F}} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{C}{C_F} \right). \quad (4.27)$$

Если в жидкой или газообразной фазе вместе с инертным веществом присутствует только реагент, то, как легко видеть, основное уравнение материального баланса можно получить из выражения (4.14), заменяя в нем левую часть на $-\partial\Phi/\partial z$. Если речь идет о продукте, то это же самое уравнение применимо и сейчас только при перемене знака перед последним членом в правой части. Присоединяя к этому уравнению основное уравнение, описывающее кинетику элементарного химического акта [уравнение (4.4)], и несколько изменяя в нем обозначения переменных, определяющих развитие поверхности раздела и величины скоростей на поверхности раздела, можно получить следующую систему дифференциальных уравнений:

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{pl} \frac{C_F^2}{C_F - C} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{C}{C_F} \right) \right] = \frac{\rho_S - \rho_{pl}}{\rho_S} \frac{\partial C}{\partial t} \pm u_S \frac{\rho_{pl}}{M_M} \frac{\partial \alpha}{\partial t}, \right. \quad (4.28)$$

$$\left. \left\{ \frac{\partial \alpha}{\partial t} = M_M h_i S_{is}(\alpha, t, z, C, C_I, \dots) \cdot f(C, C_I). \right. \quad (4.29)$$

Второй член в правой части уравнения (4.28) берется со знаком *плюс*, если в жидкой или газообразной фазе наряду с инертным веществом присутствует только исходный реагент, и со знаком *минус*, если присутствует только конечный продукт.

Уравнения для граничных условий полностью соответствуют уже приведенным выше для реакции, протекающей без изменения числа молей.

Можно, конечно, рассмотреть много других примеров. Однако трудности, связанные с описанием процессов, резко возрастают, особенно когда число жидких или газообразных веществ становится больше двух.

Если реакция происходит с изменением числа молей, то даже в случае двух веществ — жидкого или газообразного реагента и продукта — общее рассмотрение задачи становится довольно сложным. Процесс диффузии необходимо описывать следующим уравнением [2]:

$$\Phi_R = -D_{pl} C_F \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{C_R}{C_F} \right) + \frac{C_R}{C_F} (\Phi_R + \Phi_P). \quad (4.30)$$

Чтобы получить более удобные для расчетов выражения, нужно сделать предположения о квазистационарном характере процессов диффузии. Обозначим через u_P число молей продукта, возникающее из одного моля реагента:

$$R \rightarrow u_P P. \quad (4.31)$$

Далее, можно написать

$$\Phi_P = -u_P \Phi_R. \quad (4.32)$$

Тогда поток реагента определяется выражением, которое похоже на аналогичное соотношение, описывающее диффузию в жидкой или газообразной фазе, не принимающей участия в реакции:

$$\Phi_R = -D_{pl} \frac{C_F^2}{C_F + (u_P - 1) C_R} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{C_R}{C_F} \right). \quad (4.33)$$

в. Проточные системы

Если жидкость или газ протекает над порошкообразным слоем, то степень превращения твердого вещества, так же как и концентрация жидкости или газа в порах твердого реагента, зависит еще от одного параметра — от расстояния y между входом в реактор, общая длина которого равна l , и рассматриваемой точкой (рис. 4.3):

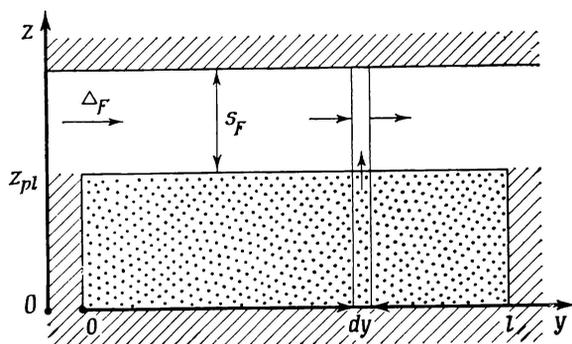
$$\alpha = \alpha(y, z, t), \quad (4.34)$$

$$C = C(y, z, t). \quad (4.35)$$

Уравнения, описывающие поведение системы при каждом значении абсциссы y , приведены в двух предыдущих разделах. Совокупность граничных условий, записанных для $z = z_{pl}$, необходимо дополнить уравнением материального баланса для вещества, входящего и выходящего из жидкого или газообразного слоя толщиной dy (рис. 4.3): именно это соотношение материального баланса заменяет теперь уравнения типа (4.23).

Предположим, что в потоке жидкости или газа отсутствуют ограничения на диффузию, т. е. отсутствуют градиенты концентраций вдоль направления оси z . Допустим также, что жидкость или газ, находящиеся внутри порошкообразного слоя, не двигаются, т. е. они не увлекаются потоком, проходящим над слоем.

Обозначим через Δ_F дебит жидкости или газа, поступающего в объем в единицу времени. Чтобы избежать чрезмерно запутанных рассуждений,



Р и с. 4.3.

предположим, что в результате реакции происходит только незначительное изменение дебита между входом и выходом из реакционной камеры. Пусть $C(y, z_{pl}, t)$ — концентрация любого из компонентов потока (реагента, продукта или инертного вещества) в сечении с абсциссой, равной y . Уравнение материального баланса можно написать для любого компонента потока, считая, что количество компонента, входящего в слой толщиной dy , равно сумме количеств вещества, остающегося в слое и вышедшего из него.

Количество вещества, входящего в слой толщиной dy , есть сумма количеств компонента доставляемого в этот слой потоком в верхней части реактора и потоком, идущим из порошкообразного слоя. Последняя величина равна полному потоку, проходящему через площадь $\frac{\mathcal{J}_{ce}}{l} dy$ на поверхности твердого вещества. Тогда можно записать

$$\begin{aligned} \text{Количество вещества, входящего в слой} &= \\ &= \Delta_F C(y, z_{pl}, t) + \frac{\mathcal{J}_{ce}}{l} \Phi(y, z_{pl}, t) dz. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Обозначим через s_F площадь, занятую потоком жидкости или газа. Количество компонента, остающегося в слое, можно выразить следующим уравнением:

$$\text{Количество компонента, остающегося в слое } dy = s_F \frac{\partial}{\partial t} C(y, z_{pl}, t) dy. \quad (4.37)$$

Наконец,

$$\text{Количество компонента, вышедшего из слоя } dy = \Delta_F C(y + dy, z_{pl}, t). \quad (4.38)$$

Уравнение материального баланса имеет вид

$$\frac{\mathcal{J}_{ce}}{l} \Phi(y, z_{pl}, t) = s_F \frac{\partial}{\partial t} C(y, z_{pl}, t) + \Delta_F \frac{\partial}{\partial y} C(y, z_{pl}, t). \quad (4.39)$$

Если реакция с участием жидкого или газообразного реагента и продукта происходит без изменения числа молей, то можно перейти к следующей системе уравнений:

$$D_{pl} \frac{\partial^2 C_R}{\partial z^2} = \frac{\rho_S - \rho_{pl}}{\rho_S} \frac{\partial C_R}{\partial t} + \frac{1}{u_S} \frac{\rho_{pl}}{M_M} \frac{\partial \alpha}{\partial t}, \quad (4.40)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = M_M h_i S_{is}(\alpha, t, y, z, C_R, \dots) \cdot f(C_R, C_P), \quad (4.41)$$

$$D_{pl} \frac{\mathcal{J}_{ce}}{l} \left[\frac{\partial C_R}{\partial z} \right]_{z=z_{pl}} + s_F \left[\frac{\partial C_R}{\partial t} \right]_{z=z_{pl}} + \Delta_F \left[\frac{\partial C_R}{\partial y} \right]_{z=z_{pl}} = 0. \quad (4.42)$$

К этой системе необходимо добавить граничные условия, которые в этом случае похожи на уже использованные при рассмотрении системы с неподвижной жидкостью или газом. Следует еще добавить условие постоянства состава жидкой или газообразной фазы на входе реактора:

$$\alpha(y, z, 0) = 0, \quad (4.43)$$

$$C_R(y, z, 0) = C_R(0, z_{pl}, 0), \quad (4.44)$$

$$\left[\frac{\partial \alpha(y, z, t)}{\partial z} \right]_{z=0} = 0, \quad (4.45)$$

$$\left[\frac{\partial C_R(y, z, t)}{\partial z} \right]_{z=0} = 0, \quad (4.46)$$

$$C_R(0, z, t) = C_R(0, z_{pl}, 0). \quad (4.47)$$

Напомним, что функция α определена только в следующей области значений y и z :

$$0 < z < z_{pl},$$

$$0 < y < l.$$

Так же как и в случае непроточной системы, величиной, легко доступной для измерения на опыте, является средняя степень превращения твердого вещества:

$$\alpha_{cp}(t) = \frac{1}{lz_{pl}} \int_0^l dy \int_0^{z_{pl}} \alpha(y, z, t) dz. \quad (4.48)$$

Уравнение (4.48) применимо во всех случаях.

Наблюдение за процессом можно осуществлять и по изменению концентраций в потоке. Если система описывается уравнениями (4.40)–(4.42), то для изменения концентраций можно написать точное выражение, проинтегрировав уравнение (4.42) по y :

$$\begin{aligned} & \Delta_F [C_R(0, z_{pl}, t) - C_R(l, z_{pl}, t)] = \\ & = D_{pl} \frac{\mathcal{J}_{ce}}{l} \int_0^l \left[\frac{\partial C_R}{\partial z} \right]_{z=z_{pl}} dy + s_F \int_0^l \left[\frac{\partial C_R}{\partial t} \right]_{z=z_{pl}} dy. \end{aligned} \quad (4.49)$$

Если пренебречь членом, описывающим накопление жидких или газообразных веществ, обусловленное изменением во времени концентраций в потоке или в порах порошкообразного слоя, то можно записать приближенное, более простое соотношение, связывающее разность концентраций на входе и выходе из реактора со средней скоростью превращения

$$\frac{d\alpha_{cp}}{dt} = \frac{1}{lz_{pl}} \int_0^l dy \int_0^{z_{pl}} \frac{\partial \alpha(y, z, t)}{\partial t} dz. \quad (4.50)$$

Количество реагента, входящего в реактор, равно сумме количеств реагента, выходящего из реактора и прореагировавшего с твердым веществом. Эту последнюю величину можно получить, суммируя количества прореагировавшего реагента [уравнение (4.13)] в элементарных объемах с площадью $dydz$ и длиной \mathcal{S}_{ce}/l , измеренной в направлении, перпендикулярном плоскости yOz :

$$\Delta_F C_R(0, z_{pl}, t) = \Delta_F C_R(l, z_{pl}, t) + \frac{\mathcal{S}_{ce}}{l} \int_0^l dy \int_0^{z_{pl}} \frac{1}{u_S} \frac{\rho_{pl}}{M_M} \frac{\partial \alpha}{\partial t} dz. \quad (4.51)$$

Учитывая уравнение (4.50), после преобразования находим

$$\frac{d\alpha_{cp}}{dt} = \frac{\Delta_F u_S M_M}{\mathcal{S}_{ce} z_{pl} \rho_{pl}} [C_R(0, z_{pl}, t) - C_R(l, z_{pl}, t)]. \quad (4.52)$$

4.2.1.3. Передача тепла

Теория реакторов с неподвижным слоем с учетом теплопередачи очень сложна. Необходимо учитывать одновременно как процессы тепловыделения, происходящие в ходе химической реакции, так и процессы распространения тепла. Для передачи тепла существует гораздо больше возможностей, чем для распространения диффузионных потоков (тепло может передаваться не только при контакте с газообразной или жидкой фазой, но и благодаря тепловому излучению, а также при контакте твердого порошка со стенками реактора). Более того, поскольку изменение температуры на реакционной поверхности раздела влияет на скорость реакций, наблюдается взаимное влияние процессов передачи тепла и вещества. Система дифференциальных уравнений, описывающих процесс, имеет сложный вид.

По-видимому, целесообразнее перенести обсуждение процессов передачи тепла в следующую главу, где эта проблема будет рассмотрена с более узкой точки зрения, а именно с точки зрения практического использования реакторов.

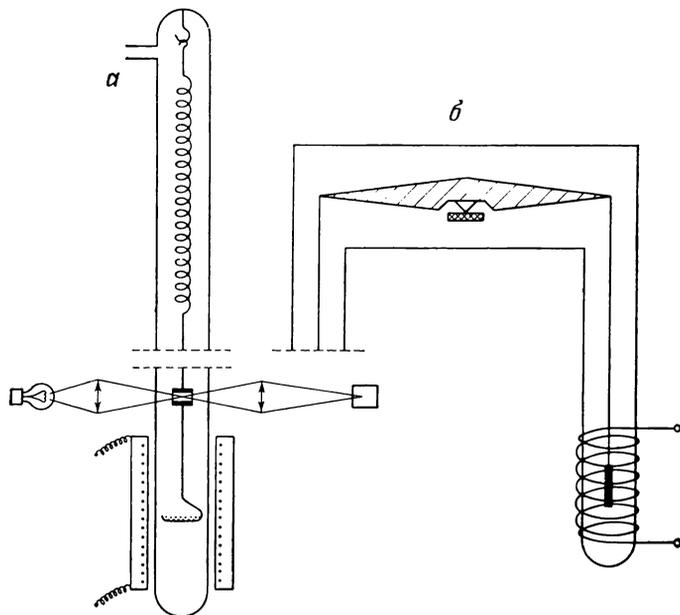
4.2.1.4. Применение реакторов с неподвижным слоем

Интерпретация кинетических результатов, как это следует из вида полученных выше математических выражений, чрезвычайно осложнена существованием градиентов для различных компонент смеси. Даже если известны законы изменения реакционной поверхности раздела [уравнение (4.2)] и законы ее продвижения [уравнение (4.3)], то и в этом случае математическое описание представляет собой трудную задачу. В большинстве случаев для решения задачи приходится использовать мощные вычислительные машины. Совершенно напрасны, вероятно, попытки уточнить форму уравнений (4.2) или (4.3) путем анализа экспериментальных данных, так как для этого необходимо было бы сравнить экспериментальные результаты с огромным количеством интегрируемых функций, взятых в различных комбинациях со всеми возможными предположениями относительно рассматриваемых соотношений.

Применение реакторов с неподвижным слоем возможно и в таких условиях, в которых процессы диффузии протекают гораздо быстрее химической реакции. Для этой цели порошкообразный образец следует нанести довольно тонким слоем, так чтобы каждое зерно образца могло непосредственно вступить в контакт с жидкостью или газом. Кроме того, конвективные потоки или искусственное перемешивание должны создавать достаточную однородность газовой или жидкой смеси, проходящей над неподвижным слоем.

Первое требование в принципе сохраняет свое значение и для процессов разложения, происходящих в глубоком вакууме, так как даже в этих условиях скорость диффузии молекул газообразного продукта в порах порошка меньше, чем скорость протекания реакции.

Полезно, по-видимому, сказать о затруднениях, возникающих при использовании реакторов с неподвижным слоем. К установкам с таким типом реакторов можно отнести термовесовые установки (рис. 4.4), которые в настоящее время широко применяются. Известно, что к лучшим термовесовым установкам принадлежат такие установки, в которых применяются более широкие чашечки или используется серия чашечек, расположенных друг



Р и с. 4.4. Термовесовая установка.

a — кварцевые весы Мак-Бена; *б* — весы с электромагнитной компенсацией. Их точность определяется точностью коромысловых весов.

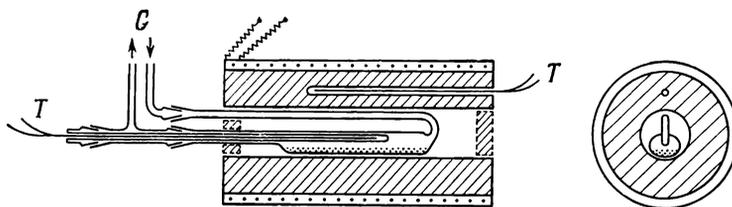
над другом, число которых относительно велико. Количество реагента, введенное в реакцию, должно быть небольшим, чтобы не затруднять диффузию газа к поверхности каждой частицы. Впрочем, заметим, что использование устройства в виде серии расположенных друг над другом чашечек не избавляет от влияния диффузионных процессов, так как диффузия газа или жидкости между чашечками может быть настолько медленной, что это в свою очередь может повлиять на обмен веществом между твердым телом и газообразной фазой, заполняющей реакционный объем термовесовой установки.

Для обычных экспериментов рекомендуется следующий тип реактора с неподвижным слоем. Отметим, что именно такой реактор был использован для изучения некоторых реакций восстановления металлических окислов [4—6]. Результаты этих исследований представлены на рис. 2.4 и 2.9. Реактор схематически изображен на рис. 4.5. Недостатки, связанные с применением неподвижного слоя, частично устраняются в соответствии с приведенными выше рекомендациями: реактор имеет плоское дно, на котором можно распределить образец в виде очень тонкого слоя. В использованной аппаратуре поток газа, движущийся с большой скоростью, позволял с достаточной эффективностью обновлять газообразный реагент и удалять продукт реак-

ции. Впрочем, этот прибор можно использовать и в режиме полностью закрытого реактора: образование градиентов концентрации в газообразной фазе можно предотвратить путем перемешивания газа, например, с помощью небольшого вентилятора. Применение аналогичного перемешивания в первом случае способствует идеальной однородности газового потока.

Напомним, что эксперименты Ванденбоша и Юнгера [7] по выяснению роли процессов диффузии в газообразной фазе выполнены именно в реакторе с неподвижным слоем и с неподвижной газообразной фазой. Форма реактора выбиралась в соответствии с задачами эксперимента. Результаты приведены на рис. 1.2.

В некоторых отношениях удобнее применять в реакторах с неподвижным слоем не порошкообразные вещества, а образцы, состоящие из ограниченного числа довольно крупных частиц. Можно даже использовать образцы



Р и с. 4.5. Реактор с неподвижным слоем. В него вводится газовый поток для восстановления окислов водородом [5].

в виде одной компактной частицы (пластинка, диск, таблетка, монокристалл, взятый в естественной или ограненной форме). Чем меньше частиц в образце, тем легче обеспечить необходимый контакт между поверхностью образца и окружающими его жидкостью или газом. Если образец состоит только из одного кристалла, то его можно поместить в центре реакционной камеры термовесовой установки. В этом случае термовесовая установка обладает значительными преимуществами по сравнению с остальными типами аппаратуры. Именно такой прибор использован Кветом для проведения исследований, результаты которых представлены на рис. 3.7—3.9.

Градиенты концентраций могут, однако, существовать в жидкой или газообразной фазе даже при наличии перемешивания. Они возникают в ламинарных слоях жидкости или газа, окружающих отдельные частицы твердого вещества. Градиенты концентраций могут также существовать и во всем объеме, занятом жидкостью или газом, точно так же, как и в порах порошкообразных образцов, если механическое или конвективное перемешивание жидкости или газа происходит недостаточно эффективно.

Если рассмотреть процессы *теплопередачи*, то можно увидеть, что для нормальной работы реакторов с неподвижным слоем к этим процессам в большинстве случаев предъявляются такие же требования, как и к процессам переноса вещества. Довольно очевидно, что неравномерность температур возникает тем легче, чем толще порошкообразный слой, так как теплопередача в порошке вообще весьма неэффективна. Напротив, если порошок насыпан очень тонким слоем, то подвод и отвод тепла при контакте зерен с окружающими их жидкостью или газом, а также при контакте с дном реакционной камеры значительно облегчаются.

В некоторых случаях различные экспериментальные требования вступают в противоречие друг с другом, и тогда при выборе реактора приходится идти на компромиссы. Так, например, при исследовании некоторых процессов дегидратации, сопровождающихся значительным поглощением тепла, была применена термовесовая установка с цилиндрической чашечкой незна-

чительного диаметра, но с большой длиной. Чашечка заканчивалась клапаном в виде маленького шарика [8]. В зависимости от характера эксперимента в чашечке устанавливалось определенное давление паров воды, а теплообмен довольно легко осуществлялся путем теплопередачи к боковым стенкам. Заметим, что такой прибор нелегко подготовить к кинетическим измерениям.

При использовании компактных образцов может возникнуть другая, весьма трудная задача, связанная с необходимостью создания одинаковой температуры во всех частях образца. Действительно, у компактных образцов большого размера теплообмен с внешней средой протекает значительно менее эффективно из-за неблагоприятного отношения поверхности к объему в отличие от очень маленьких зерен в порошкообразных образцах. Поэтому вероятность того, что образцы твердого вещества будут нагреваться или охлаждаться в ходе реакции, велика. Исследователи, работающие с такими образцами, всегда тщательно анализируют свои системы с этой точки зрения. В гл. 5 будут рассмотрены методы, подтверждающие то обстоятельство, что теплообмен происходит достаточно эффективно. Заметим только, что интенсивное перемешивание жидкости или газа, окружающих твердый образец, в значительной степени улучшает эффективность теплообмена.

Наконец, следует упомянуть о проблеме, которая специфична только для процессов теплопередачи. Можно мгновенно привести жидкие или газообразные частицы, взятые в соответствующей концентрации, в контакт с твердым веществом. Для этого достаточно создать пустое пространство над предварительно помещенным в реактор твердым веществом, а затем быстро ввести в реактор жидкость или газ. Совсем иначе обстоит дело при создании экспериментальных устройств для быстрого изменения температуры. Во многих экспериментах необходимо мгновенно вводить в реактор и нагревать твердые образцы. Например, твердые образцы, используемые для изучения реакций термического разложения, должны очень быстро принимать ту температуру, при которой проводится эксперимент, чтобы кинетика исследуемого процесса не искажалась наложением переходных процессов, протекающих до установления термического равновесия.

Эта проблема возникает, в частности, для реакторов с неподвижным слоем, так как именно эти реакторы наиболее пригодны для изучения реакций термического разложения с точки зрения теплового баланса. Универсального решения проблемы не существует. Наиболее приемлемые условия экспериментаторы находят эмпирически. В случае процессов разложения, в которых устанавливается обратимое равновесие, можно в принципе рекомендовать один рациональный прием. Он заключается в том, что образец помещается в запаянную ампулу, которая разбивается только в момент достижения термического равновесия. В других случаях ограничиваются тем, что увеличивают скорость отвода тепла до максимально возможного предела, либо обдувая образец струей жидкости или газа, либо увеличивая теплоотдачу с помощью мощных калориферов.

4.2.2. Реакторы с проходным слоем

Для создания хорошего контакта между различными фазами и во избежание неприятных осложнений, вызванных недостаточно быстрой диффузией жидкости или газа в объем твердого вещества, можно использовать систему, в которой поток жидкости или газа вынужден двигаться через порошкообразный слой (рис. 4.1, *г* и *д*). *Реактор с неподвижным слоем, через который проходит поток жидкости или газа*, называется *реактором с проходным слоем*. Этот термин введен Паннетье [8].

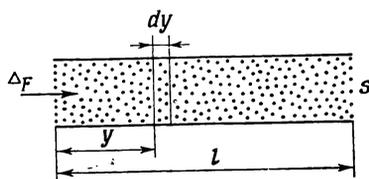
Рассмотрим сначала вопросы, связанные с *переносом вещества* в реакционной камере.

В реакторах этого типа реакции в различных точках по длине реактора протекают по-разному. Действительно, поток жидкости или газа по мере прохождения порошкообразного слоя постепенно обедняется реагентом. Это означает, что его реакционная способность падает. С другой стороны, соответствующим образом возрастает концентрация жидких или газообразных продуктов. Если продукты могут ингибировать процесс, то происходит дополнительное уменьшение скорости реакции в тех частях реактора, которые находятся в контакте с не полностью прореагировавшим реагентом.

4.2.2.1. Введение в теорию

Теория реакторов с проходным слоем должна учитывать градиент концентрации жидкости или газа, а также градиент степени превращения твердого вещества.

Рассмотрим цилиндрический реактор с площадью поперечного сечения s и длиной l (рис. 4.6), заполненный порошкообразным или пористым реагентом с кажущейся плотностью ρ_{pl} и молекулярным весом M_M . Обозначим через Δ_F дебит жидкости или газа в реакторе.



Р и с. 4.6.

Удельная площадь реакционной поверхности раздела в сечении с абсциссой y определяется выражением, аналогичным уравнению (4.2):

$$S_{is} = S_{is}(\alpha, t, y, C_R, C_P, C_I, \dots). \quad (4.53)$$

Точно так же выразим скорость реакции $d\alpha/dt$ через степень превращения твердого вещества за единицу времени:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = M_M h_i S_{is}(\alpha, t, y, C_R, C_P, C_I, \dots) \cdot f(C_R, C_P, C_I). \quad (4.54)$$

Таким образом, находим первое из двух основных уравнений, описывающих процесс. Второе уравнение вытекает из условия материального баланса химических частиц в слое толщиной dy в сечении с абсциссой y . В общем случае процесс описывается следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial y} (\Delta_F C) + s \frac{\rho_S - \rho_{pl}}{\rho_S} \frac{\partial C}{\partial t} \pm \frac{s \rho_{pl}}{u_S M_M} \frac{\partial \alpha}{\partial t} = 0, \end{array} \right. \quad (4.55)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \alpha}{\partial t} = M_M h_i S_{is}(\alpha, t, y, C_R, C_P, C_I, \dots) \cdot f(C_R, C_P, C_I). \end{array} \right. \quad (4.54)$$

В уравнении (4.55) перед третьим членом в левой части нужно ставить знак *плюс*, если C — концентрация жидкого или газообразного реагента, и знак *минус*, если C — концентрация продукта. Величина u_S представляет собой число молей твердого вещества, реагирующих с одним молем жидкого или газообразного реагента, или, в зависимости от ситуации, число молей твердого вещества, израсходованных на образование одного моля продукта.

Если предположить, что реакция протекает с пренебрежимо малым изменением объема жидкости или газа, то величину Δ_F можно считать постоянной. Если, кроме того, пренебречь членом, описывающим накопление жидкой или газообразной фазы, обусловленное изменением концентраций в порах

слоя, то уравнение (4.55) можно заменить более простым соотношением

$$\Delta_F \frac{\partial C}{\partial y} \pm \frac{s\rho_{pl}}{u_S M_M} \frac{\partial \alpha}{\partial t} = 0. \quad (4.56)$$

В принципе расчет должен дать численные значения функций α и C :

$$\alpha = \alpha(y, t), \quad 0 < y < l, \quad t > 0; \quad (4.57)$$

$$C = C(y, t), \quad 0 < y < l, \quad t > 0. \quad (4.58)$$

Эти функции должны удовлетворять следующим двум условиям:

$$\alpha(y, 0) = 0, \quad (4.59)$$

$$C(0, t) = C(0, 0). \quad (4.60)$$

Второе условие означает постоянство состава на входе реактора.

Функция $C(y, t)$ удовлетворяет еще начальному условию:

$$C(y, 0) = C(0, 0). \quad (4.61)$$

Наряду с рассчитанными функциями α и C необходимо получить выражения для величин, доступных прямому экспериментальному определению, т. е. для средней степени превращения $\alpha_{ср}$ в момент времени t , а также для величины разности концентраций жидкости или газа на входе и на выходе из реактора в этот же момент времени. Имеем

$$\alpha_{ср} = \frac{1}{l} \int_0^l \alpha(y, t) dy. \quad (4.62)$$

Если пренебречь членами, описывающими локальное накопление реагента или продукта в жидкой или газообразной фазе, то уравнение (4.56) можно проинтегрировать:

$$\Delta_F [C(l, t) - C(0, t)] \pm \frac{s\rho_{pl}}{u_S M_M} \int_0^l \frac{\partial \alpha}{\partial t} dy = 0. \quad (4.63)$$

Учитывая уравнение (4.62), легко получить необходимое уравнение:

$$\frac{d\alpha_{ср}}{dt} = \pm \frac{\Delta_F u_S M_M}{l s \rho_{pl}} [C(0, t) - C(l, t)]. \quad (4.64)$$

Согласно сказанному ранее, выбираем в этом уравнении знак *плюс*, если C — концентрация реагента, и знак *минус*, если C — концентрация жидкого или газообразного продукта.

4.2.2.2. Обсуждение

С математической точки зрения, как это можно было видеть, теория реакторов с проходным слоем не менее сложна, чем теория реакторов с неподвижным слоем. Даже если хорошо известны кинетические законы, то и в этом случае трудно рассчитать ход процесса. Решение обратной задачи, т. е. задачи о нахождении законов образования и изменения поверхности раздела из экспериментально найденных параметров, например из данных по $\alpha_{ср}$, по-видимому, практически невыполнимо. Можно предсказать существование только одного случая, когда такое решение возможно: это случай, когда твердое вещество реагирует равномерно по всей поверхности. Для решения задачи необходимо сначала провести предварительные эксперименты, которые позволили бы убедиться в том, что твердое вещество равно-

мерно реагирует по всей поверхности и что экспериментальное устройство, применяемое для проведения реакции, без сомнения можно использовать для получения нужных сведений.

Существуют различные соображения, согласно которым интерпретация результатов, полученных в реакторах с проходным слоем, в общем невозможна. Интуитивно они понятны. Действительно, химический процесс благодаря существованию градиентов концентраций жидкости или газа, согласно которым также меняется и реакционная способность жидкого или газообразного реагента, происходит в более или менее протяженной зоне внутри реакционной камеры, в зоне, которая в исключительных случаях может представлять собой истинный фронт реакции, перемещающийся постепенно от входа к выходу из реактора.

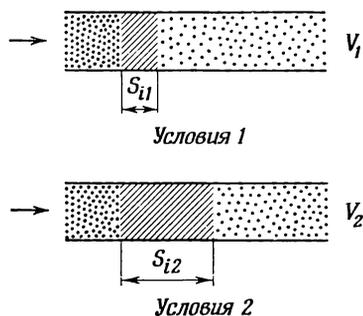
В этом случае измеренные скорости будут относиться не ко всей массе реагента, а только к его части. Довольно очевидно, что, используя значения этих скоростей, невозможно количественно рассчитать скорость химического процесса, отнесенную, например, к площади исходного реагента или к площади реакционной поверхности раздела.

Далее, результаты, полученные с помощью реактора с проходным слоем, не дают даже качественных указаний на характер кинетики процесса: скорости V_1 и V_2 , измеренные, например, в экспериментальных условиях 1 и 2 (рис. 4.7), нельзя сравнивать между собой, так как они могут относиться к реакционным поверхностям раздела S_{i1} и S_{i2} , различающимся по величине. Размеры этих поверхностей неизвестны, а кроме того, они могут по-разному меняться в ходе соответствующего эксперимента.

Только тогда, когда скорость жидкости или газа настолько велика, что состав этой фазы изменяется незначительно при движении потока от входа к выходу из реактора, можно пытаться интерпретировать результаты, полученные с помощью реактора с проходным слоем. Действительно, в этом случае характер процесса не зависит от положения точки в реакционной камере. Заметим, однако, что, даже если эксперимент проводится с соблюдением этих условий, все равно нельзя быть уверенным в том, что процесс действительно протекает в условиях, одинаковых для всего образца. Даже при анализе твердого реагента это утверждение сохраняет силу независимо от результатов анализа. Дело в том, что очень малые изменения концентраций, например увеличение содержания жидкого или газообразного продукта при переходе от одного конца реактора к другому, могут существенно повлиять на однородность условий протекания процесса.

Рассмотренный выше процесс представляет собой один предельный случай. В качестве другого предельного случая рассмотрим такой процесс, который распространяется вдоль реактора с образованием фронта реакции и в котором существование градиентов концентраций проявляется наиболее отчетливо. Интерпретация результатов, полученных в такой системе, не проще, чем в общем случае.

Упомянутые трудности существенно ограничивают возможности исследования процессов *превращения твердых веществ* с применением реакторов с неподвижным слоем в комбинации с определенным образом направленным потоком жидкости или газа. Так, например, при изучении восстановления окиси никеля водородом с помощью этого реактора (установка № 1 [9]) не удалось провести эксперименты в удовлетворительных условиях. Этому,



Р и с. 4.7. Изменения толщины реакционной зоны в зависимости от условий.

несомненно, мешало ингибирование процесса, обусловленное парами воды, образовавшимися в ходе реакции на первых зернах и влияющими на зародышеобразование на частицах, расположенных в толще слоя.

Отметим, что, хотя реакторы этого типа не очень удобны в чисто кинетических целях, они могут быть полезными в том случае, когда важно обеспечить высокий выход процесса, например, за счет улучшения контакта между реагирующими фазами. Именно реакторы с проходным слоем и с подвижным слоем способствуют этому контакту. Реакторы последнего типа рассмотрены ниже.

Впрочем, преимущество реакторов с проходным слоем проявляется в тех реакциях, в которых вещество является *катализатором*. В этом случае упомянутые выше трудности исчезают, так как все частицы твердого вещества находятся в идентичных состояниях независимо от их положения в реакторе и длительности эксперимента. В частности, кинетическая интерпретация результатов, несмотря на некоторые трудности, вполне возможна (см., например, работу [10]). Отметим лишь некоторые не столь существенные технологические трудности, присущие, вообще говоря, реакторам с проходным слоем, в которых твердый реагент выступает только в роли катализатора. Одна из этих трудностей состоит в том, что существуют определенные пути в объеме твердого реагента, по которым проходит поток.

Реакторы с проходным слоем имеют очень важное значение в промышленных каталитических процессах. Различные проблемы переноса вещества и передачи тепла между веществами, возникающие в этой области, являются предметом многочисленных исследований.

Термическое равновесие тем лучше устанавливается внутри реактора с неподвижным слоем, чем выше скорость потока. Трудно, однако, избежать возникновения градиента температуры между стенками реактора и центральными областями твердого слоя. Устранить градиент в продольном направлении гораздо легче. Для этого нужно создать специальные условия теплообмена различных участков стенок реактора с окружающей средой.

В заключение кратко рассмотрим систему, в которой твердое вещество представляет собой *компактный блок*. С точки зрения переноса тепла и вещества нет никакой разницы между реакторами с неподвижным слоем и установками, в которых заполняющие их жидкость или газ перемешиваются. Реактор с несколькими компактными блоками твердого реагента, вокруг которых циркулирует газ, можно отнести как к реакторам с неподвижным слоем и газообразным потоком, так и к реакторам с проходным слоем. Для образца с хорошо известной геометрией и расположенного вдоль оси реактора можно получить некоторые сведения, необходимые для конструирования реакторов, при изучении гидродинамических и аэродинамических характеристик системы. Таким образом, в этом частном случае реакторы с проходным слоем могут быть использованы для проведения определенного рода исследований.

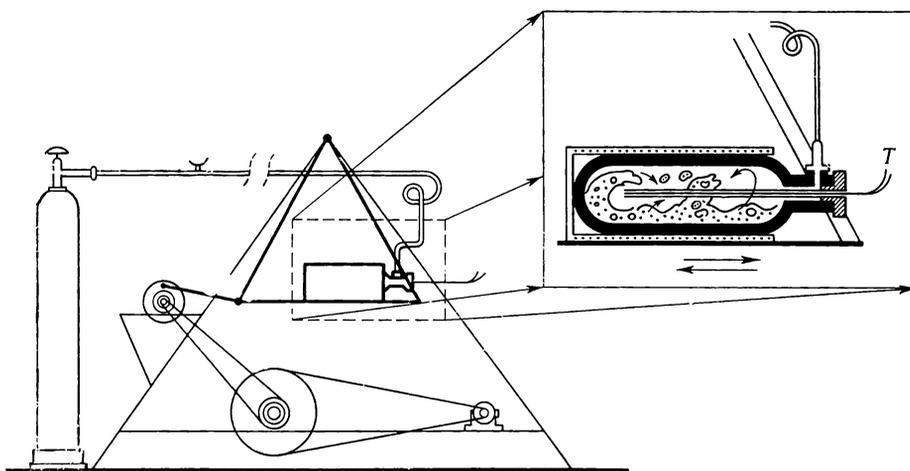
4.2.3. Реакторы с подвижным слоем

Известно, что иногда можно уменьшить влияние медленных диффузионных процессов и добиться при этом удовлетворительных результатов, применяя взвешенные твердые вещества для реакции с жидкостью или с жидкостью и газом одновременно. В других случаях используют жидкие слои (рис. 4.1, е) для проведения реакции между жидкостью и газами.

В первом случае применение взвесей возможно благодаря автоклавам с интенсивным перемешиванием (рис. 4.1, ж). Именно такие установки

используются для каталитического гидрирования различных жидких веществ при высоком давлении (рис. 4.8) [11]. Они применяются также для проведения любых других реакций между твердыми веществами, жидкостями и газами. Для изучения этих процессов можно использовать и неподвижные автоклавы, в которых перемешивание осуществляется с помощью роторов.

В настоящее время техника получения взвесей хорошо разработана. Взвесь обеспечивает довольно хороший контакт между реагентами и вполне удовлетворительный теплообмен. Во многих теоретических и в основном экспериментальных работах приведены достаточно точные описания конструкций реакторов, в которых можно работать со взвешями. В принципе в кинетическом отношении взвеси весьма удобны, так как диспергированные



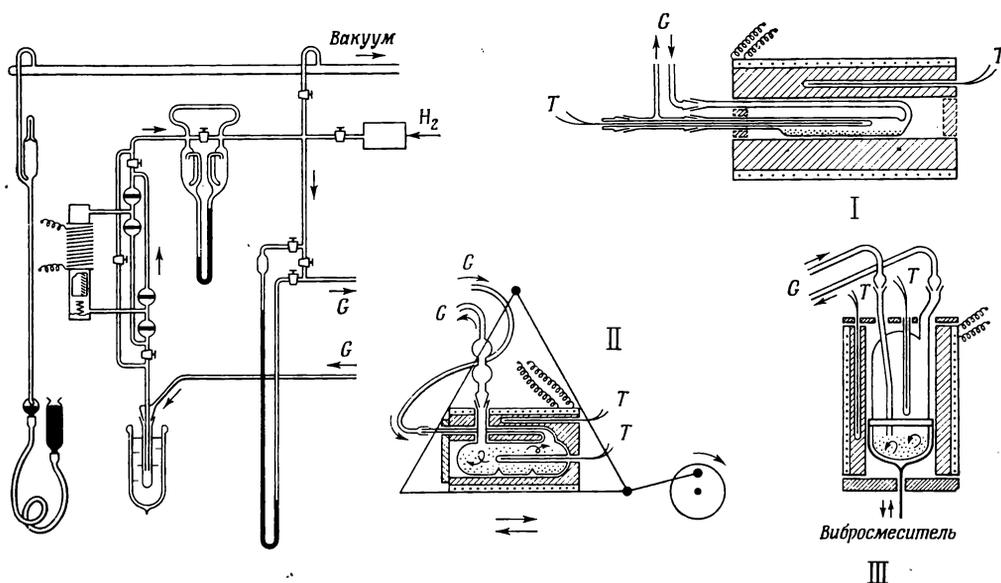
Р и с. 4.8. Автоклав с перемешиванием для проведения реакций под давлением между газом, жидкостью и твердым веществом (установка Юнгера и сотр.).

твердые вещества позволяют одновременно реагировать всем частицам, несмотря на существование градиентов состава в жидкой или газообразной фазе.

Техника кипящих слоев вынуждает использовать относительно сложное оборудование, которое нелегко создать в лаборатории. С другой стороны, ввиду ее специфичности она не всегда может быть использована для проведения кинетических исследований. В частности, применяемые давления и дебит газа заключены в очень узкие пределы. Невозможно выяснить влияние давления газа на скорость реакции, если не разбавлять газообразный реагент посторонним газом. При этом следует предположить, что посторонний газ не оказывает влияния на процесс. Кроме того, твердые частицы, начиная с некоторого момента превращения, слипаются друг с другом, и исходное дисперсное состояние изменяется. В промышленности затрачиваются огромные усилия на устранение этих явлений. Однако исследовать *a priori* все эти процессы в лабораторных условиях очень трудно.

Для исследования процессов восстановления окислов металлов был применен реактор, очень похожий на реакторы, используемые для проведения реакции между твердым веществом и жидкостью.

Схема реактора II представлена на рис. 4.9. Здесь же дана схема монтажа всей установки (будем называть ее установкой № 3), а также схема реактора с неподвижным слоем (I), ранее приведенная на рис. 4.5. Показано, как реактор I заменяет реактор II. На рис. 4.10 изображены подвижные части установки аналогичного типа (установка № 5).



Р и с. 4.9. Экспериментальные установки и реакторы, применявшиеся для изучения реакций восстановления окислов металлов водородом с полной конденсацией образовавшейся воды.

I — реактор с неподвижным слоем [5]; II — реактор с перемешиванием с полувзвешенным слоем (установка № 3) [Delmon B., Bull. Soc. chim., 1961, 590—597]; III — реактор с подвижным слоем [12, 13.]

Принцип действия этих установок заключается в следующем. Содержимое реакционной камеры перемешивается, и порошок переходит во взвешенное состояние. Каждое зерно твердого вещества находится тогда в хорошем контакте с жидкостью или газом и непрерывно перемещается по всему реактору. Можно надеяться, что реакция не только будет в равной мере происходить на каждом зерне, но и что на реакцию не будут оказывать существенного влияния процессы диффузии, если перемешивание достаточно эффективно. Если подобрать соответствующим образом формулу такого реактора, то он будет обладать еще одним преимуществом: вследствие перемешивания в нем может практически полностью отсутствовать градиент концентраций газообразных компонент. Теплопередача в этих реакторах осуществляется очень легко.

Другой вариант реактора этого типа (реактор III на рис. 4.9) представляет собой реактор в комбинации с вибросмесителем, вибрация которого вызывает эффективное диспергирование порошка [12, 13].

Описанные здесь реакторы с перемешиванием можно применять не только для проведения реакций между твердыми веществами и газами, но и для реакций в вакууме, например для реакций разложения. Их конструкция позволяет обеспечивать хорошие условия для переноса вещества и передачи тепла. Однако возможности этих реакторов недостаточно хорошо известны в отличие от реакторов со взвешенным слоем, так как этому вопросу до сих пор не посвящено специальных исследований, не считая нескольких частных экспериментальных попыток [5, 14].

За исключением реакторов со взвешенным слоем, выделенных в отдельную группу, рассмотренные реакторы применяются исключительно для проведения процессов с участием порошкообразных образцов. Так же как и раньше, здесь не обсуждаются системы, в которых используются более компактные образцы.

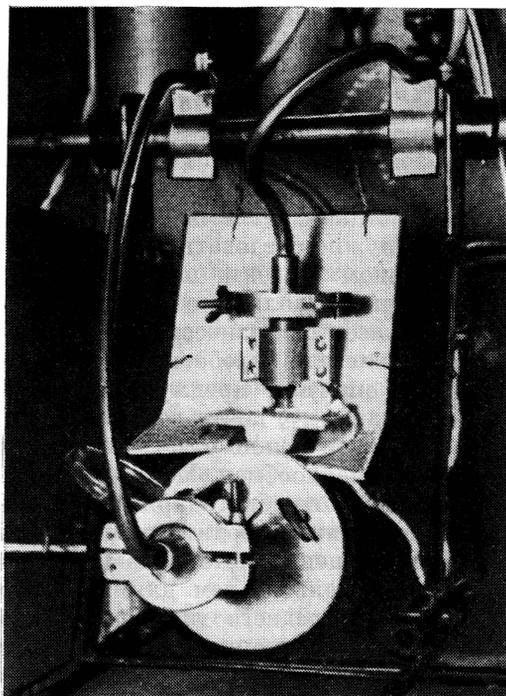
Каждая частица твердого вещества в этих реакторах может перемещаться во всем пространстве реакционной камеры. Эти реакторы называются *реакторами с подвижным слоем*. Более узкий термин «реактор со взвешенным слоем» не применяется для обозначения реакторов, в которых имеет место очень эффективное образование взвесей в обычном смысле этого слова. Необходимо различать подвижность слоя и подвижность потока. Дело в том, что работающие в соответствии с этими принципами реакторы могут быть как закрытыми по отношению к твердому веществу, например описанные выше лабораторные реакторы, так и открытыми. Реакторы последнего типа широко используются в промышленности. Аналогично реакторы могут быть закрытыми или открытыми по отношению к жидкому или газообразному веществу. Если поток, как это обычно бывает, не имеет заметных градиентов концентрации, то система приближается к идеальной с точки зрения однородности состава. Поскольку реакторы с перемешиванием можно использовать для проведения реакций в полностью закрытых системах, они обладают такими же возможностями, как и реакторы со взвешенным слоем.

Отметим, наконец, что реакторы с подвижным слоем допускают относительно простое решение проблемы, о которой говорилось в конце разд. 4.2.1.4. Речь там шла о задаче быстрого изменения температуры твердого вещества в реакторе с неподвижным слоем. Действительно, благодаря подвижности зерна и контакту с жидким или газообразным реагентом теплопередача сильно облегчается. Это преимущество характерно, в частности, и для реакторов со взвешенным слоем.

4.2.4. Общие соображения

На основе предыдущего обсуждения можно сделать некоторые общие замечания о применимости и преимуществах различных типов реакторов, предназначенных для лабораторных исследований.

В частности, оказывается, что все системы, в которых различные частицы твердого вещества не реагируют одновременно, в общем не пригодны для кинетических исследований. Если частицы твердого вещества находятся в областях с различным составом жидкого или газообразного реагента, если их температуры различны или если они вводятся в реакционную камеру в разные моменты времени, то их химическое превращение происходит неодинаково. Следовательно, вследствие градиентов температуры и состава



Р и с. 4.10. Печь реактора с перемешиванием (установка № 5).

Видны лодочка, на которой укреплена печь, вход с компенсатором расширения и выход (выше) из реактора. Реактор связан с остальной аппаратурой гибкими тефлоновыми трубками, которые присоединены к жестким металлическим трубкам, выходящим из реактора, на оси перемешивания. Соединение между реактором и жесткими металлическими трубками осуществлено с помощью конической резьбы на сфере [Delmon B.].

реакторы с неподвижным слоем нельзя использовать для кинетических исследований, если не предпринимать специальных мер предосторожности. Если частицы твердого вещества непрерывно вводятся и выводятся из реакционной камеры, то с точки зрения кинетического анализа это приводит к таким же трудностям, как и существование градиентов состава в жидкой или газообразной фазе. Необходимо в принципе отказаться от применения реакторов, открытых по отношению к твердому веществу, а именно от реакторов с потоком. Отметим, что здесь речь идет только о тех рекомендациях, которым нужно следовать в лабораторных условиях. Установки с непрерывным потоком реагента широко применяются в промышленности, так как только они позволяют обеспечить непрерывность процесса.

Что касается физического состояния самого слоя, то здесь лабораторные и промышленные требования совпадают: установки с подвижным слоем обладают многими преимуществами по сравнению с остальными.

По-видимому, почти всегда при выборе способа введения жидкости или газа в реактор можно отдавать предпочтение потоку. Это облегчает перенос вещества и теплообмен. Малая плотность реагента в случае газа может быть скомпенсирована благодаря применению большого объема. Кроме того, поток позволяет выводить продукты реакции. Для реакторов с подвижным слоем применение потока также очень полезно, хотя роль потока здесь менее значительна, чем для реакторов с неподвижным слоем. В случае реакторов последнего типа подвижность частиц твердого вещества всегда можно частично скомпенсировать движением жидкости, а чаще всего эффективным перемешиванием последней.

Вообще говоря, при наличии потока жидкости или газа в нем возникают градиенты состава. Необходимо подчеркнуть, что существование этого градиента оказывает отрицательное влияние на качество кинетических результатов, так как он влияет на однородность протекания процесса. Важно уменьшать влияние этого градиента или добиваться его исчезновения в лабораторных реакторах. С этой целью можно, например, повышать скорость циркуляции потока или перемешивать поток в реакторе для получения большей однородности. Это требование, как правило, противоречит требованиям, предъявляемым к промышленным реакторам. В последних, напротив, пытаются добиться при однократном прохождении как можно более глубокого превращения. Однако, несмотря на постоянство градиентов концентраций в жидкой или газообразной фазе, устанавливающееся в таких системах, реакцию можно довести до конца, если на последних стадиях превращения твердого вещества ввести в реакцию свежие порции исходного чистого реагента.

4.3. ПРИНЦИПЫ КОНСТРУИРОВАНИЯ АППАРАТУРЫ

Обратимся теперь к рассмотрению принципов конструирования аппаратуры в целом.

Действительно, с реактором связаны некоторые дополнительные устройства, которые позволяют вводить и выводить химические вещества в ходе процесса, а также измерительные ячейки, на основе показаний которых производится кинетический анализ. Достаточно очевидно, что при расчете экспериментальной установки надо учитывать взаимосвязь между реактором и остальным оборудованием, т. е. необходимо знать, какое влияние оказывают дополнительные приборы и их расположение на работу реактора и на качество измерений.

Принято различать два типа установок в зависимости от способа их работы: одни установки, как говорят, работают в *статическом* режиме, а другие — в *динамическом*.

Проводя аналогию с промышленными установками, можно сказать, что в статическом режиме отсутствуют *непрерывные процессы*. Для проведения реакции используется определенное количество вещества, как, например, при выщелачивании бокситов по методу Бауэра, который еще относительно недавно применялся в промышленности до введения процессов, основанных на способе непрерывной обработки. С кинетической точки зрения статический режим позволяет изучать развитие реакционной системы во времени — с момента начала процесса и вплоть до достижения, по крайней мере в принципе, термодинамического равновесия.

Динамический режим соответствует *непрерывному процессу*, как, например, горение порошкообразного угля в котлах, обжиг пирита или обжиг цинковой обманки, взвешенной в газе-окислителе. В этом режиме реагенты постоянно вводятся в реактор, где подвергаются превращению, степень которого постоянна во времени. Если наблюдать за установившимся режимом и изучать его изменения в зависимости от условий эксперимента, то и в этих условиях можно извлечь некоторую кинетическую информацию.

Между статическим и динамическим режимами, определенными выше, существуют промежуточные режимы. В этих режимах ввод некоторых реагентов и вывод некоторых продуктов осуществляется непрерывно, в то время как другие реагенты вводятся и выводятся порциями. Такие режимы называются *смешанными*.

В общем кинетические результаты легче получать статическим методом. Однако экспериментаторы довольно часто бывают вынуждены применять смешанные или даже более сложные динамические методы. Это обусловлено тем, что в условиях эксперимента некоторые реагенты могут находиться в газообразном состоянии, и поэтому то количество, которое находится в реакционной камере, иногда может быть явно недостаточным для точного химического анализа.

Совершенно очевидно, что характер режима, в котором работает установка, должен зависеть от типа применяемого реактора. В частности, динамический режим можно осуществить только на проточных реакторах. Однако классификация, основанная на принципах работы реакторов, не способна отразить в полной мере сходство и различие между применяемыми установками. Так, например, она не позволяет вскрыть те возможности, которыми располагают установки для проведения кинетических исследований. Именно по этой причине необходимо указать на различия между статическим и динамическим режимами.

Применение той или иной аппаратуры тесно связано с экспериментальными возможностями и зависит от принципов работы приборов, предназначенных для изучения характеристик данной гетерогенной реакции. Этот выбор обычно осуществляется в результате компромисса между необходимостью использовать как можно более удовлетворительный реактор и желанием проводить кинетический анализ с наименьшими затратами труда, учитывая при этом реальные возможности, предоставляемые реакционной системой. Поэтому при выборе реактора очень важно знать природу тех параметров, которые должны быть измерены: давление, состав, вес, специальные физические свойства той или иной присутствующей в системе фазы и т. д. Если исследуется, например, реакция между твердым веществом и газом, то за ходом процесса можно следить, измеряя вес твердого вещества или давление газа. В этом случае можно использовать статическую систему. Если же необходимо изучить состав газа, то тогда можно выбрать динамический или смешанный режим.

Довольно трудно перечислить все типы возможной аппаратуры. Их число велико. Впрочем, многие из них описаны в превосходной книге В. В. Болдырева [15]. Большая заслуга этой книги состоит в том, что в ней описано множество установок, причем основное внимание уделяется наиболее

существенным вопросам. В настоящем разделе рассмотрены общие правила, пригодные для выбора аппаратуры; они проиллюстрированы на примерах современных работающих установок.

4.3.1. Статические системы

Рассмотрим сначала статические системы.

Идеальная статическая система состоит из полностью закрытого реактора, снабженного измерительным прибором, с помощью которого можно следить за ходом процесса, происходящего в смеси химических веществ внутри реактора. Такую систему называют *закрытой статической системой*.

В большинстве случаев для изучения гетерогенных реакций часто трудно подобрать систему, соответствующую этому идеальному определению, так как превращение твердой фазы сопровождается некоторым изменением состояния жидкой или газообразной фазы, присутствующей в реакторе. Поскольку в ходе процесса одновременно изменяются две величины, то интерпретация результатов довольно сложна. Чтобы избежать этих трудностей, нужно создать такую систему, в которой в ходе процесса менялась бы только одна величина, а другая оставалась бы практически неизменной. Для этого можно воспользоваться классическим приемом химической кинетики, а именно взять один реагент в большом избытке по отношению к другому, так чтобы его количество в ходе процесса менялось бы незначительно, несмотря на протекание реакции.

Для сохранения концентрации одного из реагентов постоянной обычно или непрерывно добавляют реагент, или непрерывно удаляют продукт. Так можно поступать только с жидкостью или газом, потому что, как уже указывалось, реактор должен быть закрытым по отношению к твердому веществу. В качестве примера системы, в которой непрерывно удаляется жидкий или газообразный продукт, можно привести разложение твердых веществ в вакууме. С кинетической точки зрения такой аппарат отличается от предыдущих только способом, которым одна из концентраций поддерживается постоянной. Такие системы называют *открытыми статическими системами*. Их можно отнести к описанному выше типу систем со смешанным режимом.

Для наблюдения за кинетикой реакции чаще используют не химические, а физические методы исследования, ввиду того что они позволяют быстро и удобно определять состав жидкой или газообразной фазы в любой момент времени.

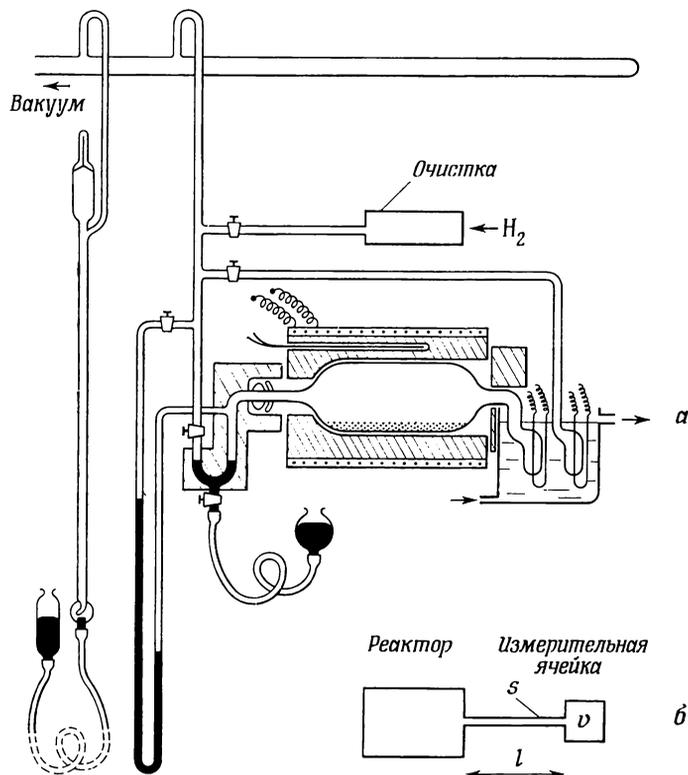
Кинетические измерения можно проводить как путем отбора проб в различные моменты времени, так и путем измерения какого-либо параметра всей массы реагента, находящейся в реакторе. Последний способ, очевидно, предпочтительнее в силу большей простоты. Практически это единственный способ, позволяющий непрерывно следить за ходом явления.

В идеальном случае для проведения этих измерений желательно размещать соответствующие измерительные приборы непосредственно в самом реакторе. Именно так обстоит дело в термовесовых устройствах (рис. 4.4), где непосредственно регистрируется изменение веса твердого образца в ходе реакции. Однако далеко не всегда можно ввести измерительные приборы в реактор, так как условия внутри реактора могут непрерывно меняться.

Таким образом, возникает необходимость проводить измерения с помощью вынесенных за пределы реактора измерительных ячеек.

4.3.1.1. Установки с выносной измерительной ячейкой: общие соображения

В качестве наиболее простого примера системы с выносной измерительной ячейкой можно привести реактор, соединенный внешним трубопроводом с манометром, измеряющим давление газа внутри реактора. Такая схема широко используется, если измеряемый параметр позволяет следить за ходом всего процесса. Эти системы часто применяются в гетерогенном катализе



Р и с. 4.11. Установка для восстановления окиси никеля водородом, позволяющая измерять в ходе процесса количество паров образовавшейся воды (установка № 2) [9].

a — общая схема установки; *b* — схема связи между реактором и измерительной ячейкой.

и настолько хорошо отработаны, что с их помощью можно измерять даже концентрации жидкостей, пары которых легко конденсируются [16]; они могут быть использованы и в случае реактора с подвижным слоем. Благодаря описанным выше кинетическим приемам на этих установках можно проводить очень широкие исследования химических явлений. Описанные установки удовлетворяют всем предъявленным требованиям и пригодны только для полностью закрытых систем.

Рассмотрим такую систему, в которой необходимо измерять лишь состав газообразной фазы. Так обстоит дело в реакциях восстановления окислов металлов водородом или окисью углерода, потому что, несмотря на образование газообразного продукта, давление в системе не меняется в ходе реакции. Состав газа можно определить, например, исследуя его теплопроводность. Для этих измерений используется ячейка, расположенная как можно ближе к реактору, но не внутри реактора. Именно эта конструкция в комбинации с реактором (установка № 2) была сначала использована для изучения восстановления окиси никеля водородом (рис. 4.11. *a*).

Строго говоря, использованный реактор не является совершенно закрытым, так как существует материальный обмен между реактором и ячейкой, благодаря которому достигается однородность состава газообразной фазы. Отнесем такую систему к системам закрытого типа.

Необходимо помнить, что в некоторых случаях изменение состава происходит настолько быстро, что не устанавливается равновесие между газообразными фазами в реакторе и в ячейке; измеряемый состав газа не будет соответствовать составу внутри реактора и будет зависеть, следовательно, от скорости превращения.

Совершаемые при измерении концентраций ошибки приведут к тому, что измеряемая кинетика будет далека от истинной.

Ввиду этих трудностей и недостатка необходимых сведений, которые позволили бы со всей строгостью рассмотреть вопрос о целесообразности разработанной аппаратуры, пришлось отказаться от использования описанной выше установки № 2, несмотря на полученные более или менее надежные результаты.

4.3.1.2. Установки с выносной измерительной ячейкой: приближенное рассмотрение

Рассмотрим кратко теорию установок с выносной измерительной ячейкой, так как эта теория позволяет избежать ошибок при использовании данной аппаратуры.

Пусть имеется некая установка (рис. 4.11, а), представляющая собой реакционную камеру и измерительную ячейку, объем которой равен v . Камера и ячейка соединены друг с другом трубкой с сечением s и длиной l . Предположим, что реакционный объем велик и что материальный обмен с измерительным прибором не влияет на состав газообразной фазы в реакторе. Предположим также однородность составов газообразной фазы в реакторе и в ячейке. Объемом соединительной трубки пренебрежем по сравнению с объемами реактора и ячейки (рис. 4.11, б).

Допустим, что исчезновение в реакции одной молекулы газообразного реагента сопровождается образованием одной молекулы продукта. Обозначим через p полное давление в системе, а через p_P — парциальное давление в реакционной камере.

Согласно сделанному выше предположению, состав газа в реакторе определяется только кинетикой реакции. Для простоты будем считать, что условия протекания процесса не оказывают влияния на состояние твердого вещества. Практически это означает, что твердый реагент вводится в реакцию в таком избытке, что площадь реакционной поверхности раздела не изменяется в ходе измерений. Скорость процесса в этих условиях зависит исключительно от состава газообразной фазы:

$$\frac{dp_P}{dt} = f(p_R, p_P), \quad (4.65)$$

где p_R — парциальное давление реагента. Если ограничиться рассмотрением экспериментов, в которых в начальный момент времени в системе присутствует только чистый реагент под давлением p , то уравнение (4.65) позволяет получить теоретическое выражение для зависимости давления продукта от p и t :

$$p_P = F(p, t). \quad (4.66)$$

Поскольку, как уже предполагалось, объем соединительной трубки пренебрежимо мал, можно считать, что в трубке устанавливается квазистационарный диффузионный режим. Этот режим в каждый момент времени определяется только концентрациями на концах трубки и не зависит от харак-

тера диффузии вне трубки. Диффузия одной молекулы реагента в некотором направлении сопровождается диффузией одной молекулы продукта в противоположном направлении. В ходе реакции не происходит изменения числа молей в газообразной фазе, поэтому поток молекул некоторых частиц через единичную площадку в поперечном сечении можно определить следующим уравнением:

$$\Phi = \frac{D_{RP}}{l} (p_P - p_P^*), \quad (4.67)$$

где D_{RP} — коэффициент взаимной диффузии реагента и продукта, p_P^* — парциальное давление продукта в ячейке, зная которое можно рассчитать количество образовавшегося продукта. Поток равен числу молекул, проходящих в единицу времени через единичную площадку. Чтобы не вводить коэффициентов перевода одних единиц в другие, будем выражать давление в единицах концентрации.

С учетом сделанных замечаний, уравнение баланса для молекул продукта, входящих в ячейку и выходящих из нее, можно записать в виде

$$\Phi_S = v \frac{dp_P^*}{dt}. \quad (4.68)$$

Из уравнений (4.67) и (4.68) находим следующее соотношение:

$$\frac{dp_P^*}{dt} + Ap_P^* = Ap_P, \quad (4.69)$$

где

$$A = \frac{D_{RPS}}{vl}. \quad (4.70)$$

Используя уравнение (4.66), получаем решение уравнения (4.69) в виде

$$p_P^* = e^{-At} \int_0^t AF(p, \theta) e^{A\theta} d\theta, \quad (4.71)$$

где θ обозначает переменную интегрирования. Уравнение (4.71) выведено в предположении, что в начальный момент времени продукт реакции в реакторе отсутствует.

Для иллюстративных целей достаточно рассмотреть гипотетический случай реакции нулевого порядка с константой скорости h_{i0} , отнесенной к единице площади реакционной поверхности раздела:

$$p_P = F(p, t) = h_{i0} S_i t \left(\text{при } 0 < t < \frac{p_P}{h_{i0} S_i} \right). \quad (4.72)$$

Уравнение (4.71) после интегрирования дает

$$p_P^* = \frac{h_{i0} S_i}{A} (e^{-At} - 1 + At). \quad (4.73)$$

Если диффузия происходит легко, т. е. D_{RP} и A велики, то член At значительно больше величины $e^{-At} + 1$ и кинетика соответствует реакции нулевого порядка.

Из вида уравнения (4.73) следует, что если диффузия происходит очень медленно, то процесс протекает иначе. В предельном случае, когда член At всегда мал, экспоненту можно заменить разложением в ряд, ограничиваясь

тремя первыми членами разложения. Упрощая полученное выражение, найдем

$$p_p^* = h_{i0} S_i A t^2. \quad (4.74)$$

Таким образом, если кинетика реакции подчиняется уравнению типа (4.74), то это еще не говорит о каталитическом действии продукта реакции или об ускорении реакции по мере развития процесса.

Следовательно, диффузионные процессы могут сильно влиять на кинетические измерения.

Предположим теперь, что эксперименты проводятся при различных температурах, а остальные условия поддерживаются неизменными. Согласно уравнению (4.73) и частному уравнению (4.74), давление продукта к фиксированному моменту времени будет пропорционально в основном константе скорости h_{i0} . Изменения коэффициента диффузии D_{RP} и величины A , пропорциональной D_{RP} , незначительны при изменении температуры; они соответствуют энергии активации порядка 1 ккал/моль. Наблюдается парадоксальный факт: даже если диффузия происходит очень медленно [уравнение (4.74)], то и в этом случае измеряемая энергия активации совпадает с истинной.

Без сомнения, реальные ситуации несколько отличаются от описанной. Полученные уравнения не учитывают того, что давление продукта не может превышать полного давления p . Предположим, что реакция происходит в реакторе почти мгновенно. Тогда наблюдаемая скорость, пропорциональная потоку молекул в соединительной трубке, будет определяться разностью между постоянной величиной p и давлением продукта реакции в измерительной ячейке. Таким образом, в этом случае регистрируется только диффузионный процесс. Для математического описания этого процесса заменим функцию $F(p, t)$ в использованных ранее уравнениях на постоянную величину p . Измеряемая зависимость p_p^* от времени будет подчиняться следующему уравнению:

$$p_p^* = p(1 - e^{-At}). \quad (4.75)$$

Заметим, что эффективная кинетика соответствует реакции первого порядка.

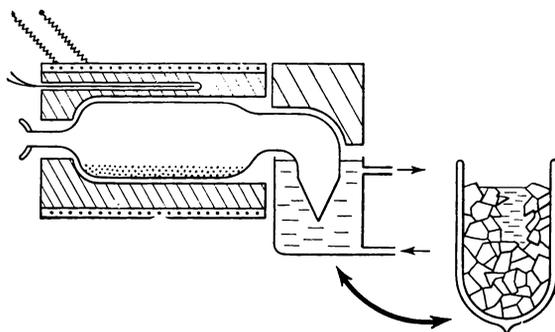
Однако, если параметры реакции регистрируются в ходе процесса, т. е. когда состав газообразной фазы в реакторе непрерывно изменяется, измеряемые величины будут зависеть как от истинной кинетики процесса, так и от кинетики диффузионных процессов. Следовательно, необходимо помнить, что диффузия молекул между реактором и измерительной ячейкой может существенно влиять на кинетику исследуемого процесса. Измеряемая энергия активации будет отвечать истинной энергии активации процесса. Это утверждение находится в противоречии с очень распространенным мнением, что эффективная энергия активации должна соответствовать энергии активации диффузии, равной нескольким килокалориям на моль, вследствие протекания диффузионных процессов в газообразной фазе. В действительности это справедливо лишь тогда, когда диффузия происходит настолько медленно, что скорость переноса вещества зависит только от нее. В большинстве случаев экспериментатор может так выбрать размер соединительной трубки между реактором и измерительной ячейкой, что диффузия не будет оказывать серьезного влияния. Кроме того, все остальные экспериментальные условия выбираются таким образом, чтобы достоверность полученных результатов не вызывала никакого сомнения. В следующей главе будет рассмотрен конкретный пример, который покажет, какова реальная опасность совершения такой ошибки.

В заключение отметим, что по возможности лучше избегать применения выносных измерительных ячеек. Если все-таки в этом есть необходимость, то нужно с помощью некоторого устройства обеспечить идентичность составов в реакторе и в измерительной ячейке в каждый момент времени. Этой цели

можно достигнуть, по-видимому, при помощи принудительного перемешивания, как, например, в случае аппаратуры, описанной в разд. 4.3.2.

4.3.1.3. Установки с выносной ловушкой

Речь идет об открытых статических установках, в которых продукты реакции улавливаются с помощью ловушки, вынесенной из реактора; они близки к только что рассмотренным. Такие приспособления полезно использовать в некоторых случаях, например в термовесовых установках. Можно попытаться поддерживать постоянное давление паров воды в реакторе с помощью ловушки, находящейся при постоянной температуре.



Р и с. 4.12. Установка с выносной ловушкой для изучения восстановления окиси никеля водородом (установка № 4).

Эта ловушка сконструирована на основе установки, изображенной на рис. 4.11, а (установка № 2), в которой заменены детали установки, расположенные под реактором, вместе с измерительной ячейкой установки № 2.

Для поддержания в установке необходимого давления паров воды ловушка помещается либо в термостатированную баню, либо в сосуд Дьюара, заполненный льдом или смесью ацетона с твердой углекислотой.

Если в реакторе содержится только улавливаемый газ, то применение такой методики не вызывает трудностей. Иначе обстоит дело, если улавливаемый газ находится вместе с другими газообразными веществами: реагентом, продуктом или инертным газом. Тогда опять возникают аналогичные проблемы, связанные с диффузией.

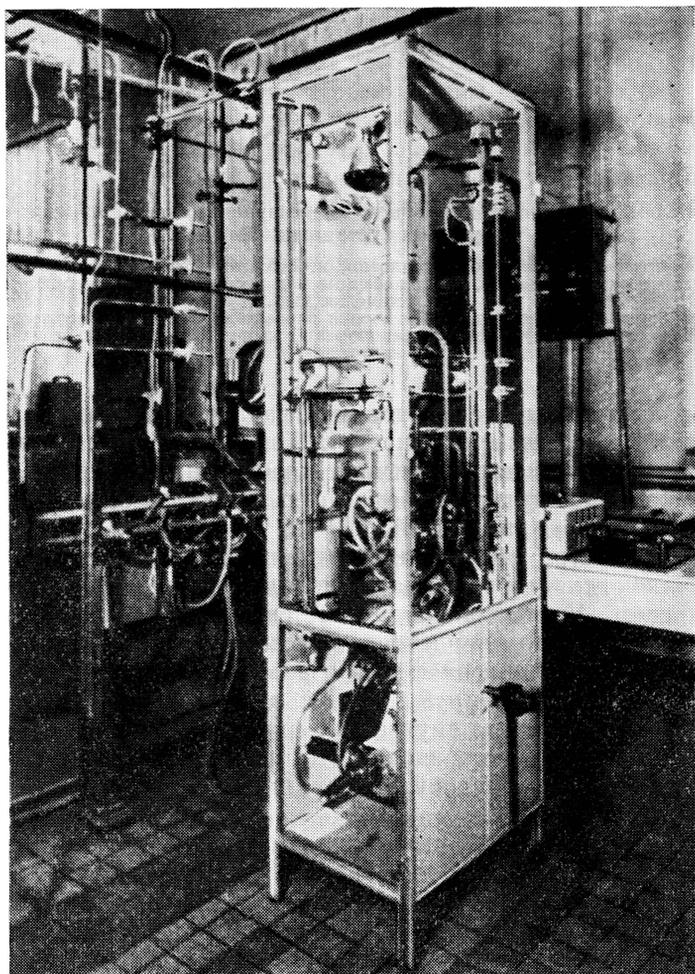
В качестве примера рассмотрим установку этого типа (установка № 4), которую пытались использовать для изучения реакции восстановления окиси никеля водородом. Учитывая трудности, связанные с применением такой конструкции, ловушка для конденсации воды была расположена как можно ближе к реактору и соединена с ним очень широкой трубкой (рис. 4.12). Реактор представлял собой трубу длиной около 12 см и диаметром 4 см, соединительная трубка имела внутренний диаметр 2,5 см, расстояние между реактором и концом ловушки равнялось приблизительно 10 см.

В следующей главе оценивается влияние диффузионных процессов именно на этом примере.

Будет показано, что от применения таких конструкций нужно отказаться. Впрочем, и так понятно, что газообразный продукт не может быстро конденсироваться, потому что он поступает в ловушку только благодаря диффузии. В этих установках диффузионные процессы играют даже большую роль, чем в установках с выносной измерительной ячейкой. Концентрация продукта в реакторе практически всегда будет выше, чем в ловушке. Отметим, что концентрация в реакторе зависит от экспериментальных условий и от характера протекания процесса. Никакое серьезное кинетическое исследование с помощью таких установок невозможно.

4.3.1.4. Выводы

Предыдущее обсуждение позволяет сделать некоторые выводы о характере обычных трудностей, обусловленных применением статических установок. Если речь идет о закрытых статических установках, то точность результатов зависит от того, извлекаются ли образцы для анализа из реактора или измерения проводятся непосредственно внутри реактора. Если речь идет об открытых установках, то к указанным трудностям добавляются еще трудности, связанные с обеспечением эффективного обмена веществ между реактором и внешними устройствами, а также с обеспечением контроля за этим обменом. Эта проблема решается просто только в таких экспериментах, в которых в процесс обмена вовлекается вся жидкая или газообразная фаза. Если же один из реагентов необходимо постепенно добавлять к жидкой или газообразной смеси или если один из продуктов должен селективно удаляться из системы, то эффективному осуществлению этих операций начинают мешать медленные диффузионные процессы.



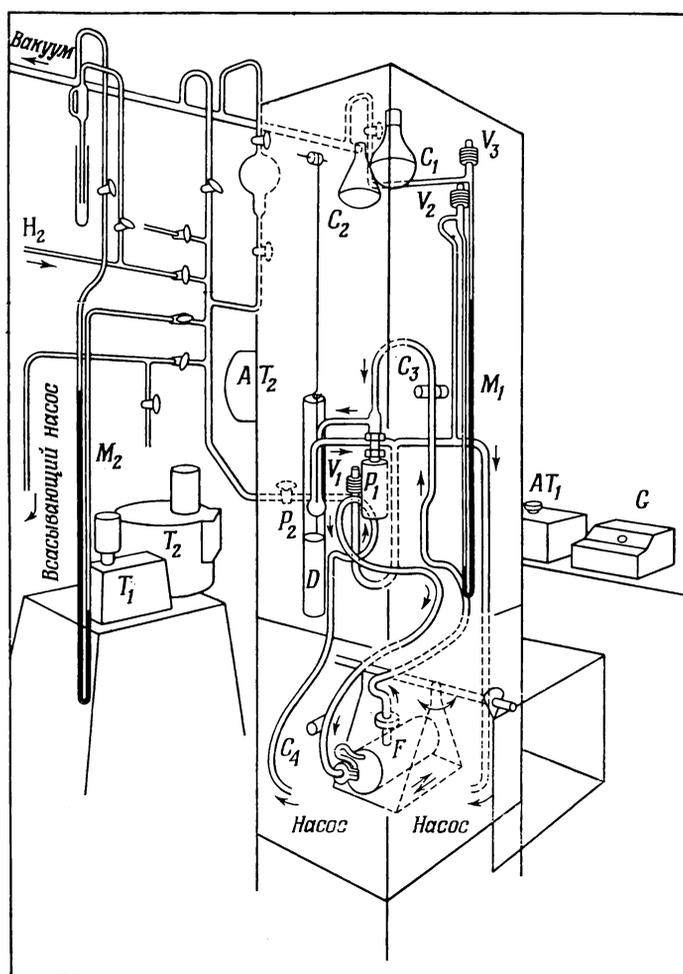
Р и с. 4.13. Рециркуляционная установка для изучения восстановления окиси никеля водородом в присутствии паров воды (установка № 5).

Стенки сняты, чтобы лучше видеть конструкцию установки [Delmon В.].

Довольно часты ошибки, связанные с применением установок с выносными измерительными ячейками или ловушками. Выше в иллюстративных целях были рассмотрены два примера таких установок. Однако ими не исчерпываются случаи, в которых диффузия веществ из реактора сильно влияет на измерения.

4.3.2. Статические системы с рециркуляцией

Трудности, присущие статическим системам, в значительной мере снимаются, если установки работают в условиях непрерывного перемешивания всей массы жидкости или газа, находящейся внутри установки. Практически это проще всего осуществить, если заставить жидкость или газ двигаться по замкнутому контуру. Эффективность перемешивания тем выше, чем быстрее происходит рециркуляция. Измерительные устройства в уста-



Р и с. 4.14. Схема установки № 5.

Расположение установки такое же, как и на рис. 4.13. AT_1 — автотрансформатор (напряжение печи); AT_2 — автотрансформатор (напряжение обогрева всей установки); C_1, C_2, C_3 и C_4 — инфракрасные лампы и сопротивления для обогрева всей установки в целом; D — съемный сосуд Дьюара для охлаждения ловушки P_2 ; F — печь (детальный снимок приведен на рис. 4.10); G — милливольтметр, измеряющий температуру в печи и в реакторе; M_1 и M_2 — манометры; P_1 — ловушка, термостатируемая водой, температура которой по очереди регулируется термостатами T_1 и T_2 ; P_2 — ловушка, охлаждаемая жидким воздухом; V_1, V_2, V_3 — электромагнитные затворы [Delmon B.].

новках такого типа можно устанавливать вне реактора. Для точного определения состава смеси достаточно пропускать жидкий или газообразный поток через измерительное устройство. Кроме того, в движущийся поток можно добавлять реагент или удалять из него продукт, не создавая градиентов концентраций.

Такие статические рециркуляционные установки широко применяются в гетерогенных кинетических исследованиях, особенно для изучения реакций между газом и твердыми веществами. В этих установках можно использовать реакторы с неподвижным, проходным и подвижным слоями. Наблюдение за ходом процесса можно осуществлять, измеряя вес твердого образца, давление, изменяющееся в результате осаждения конденсирующегося продукта, а также определяя состав жидкой или газообразной фазы или измеряя любую другую величину, например количество добавленного реагента или количество удаленного продукта, что необходимо для поддержания постоянного состава. Такую рециркуляцию можно осуществить в термовесовых установках; в настоящее время для удаления газообразного продукта используется поток инертного газа, увлекающий с собой продукт реакции. Установки такого типа, строго говоря, нужно отнести к другой категории, однако принципиально они не отличаются от термовесовых установок с рециркуляцией газа.

В этом разделе в качестве иллюстрации приводится установка, сконструированная на основе указанных выше принципов, для изучения восстановления окиси никеля водородом. Речь идет об одном варианте конструкции (установка № 5), изображенной ранее на рис. 4.9. На рис. 4.13 дан общий вид этой установки. Сам аппарат, т. е. реактор, циркуляционный насос, ловушки, манометр и трубки с циркулирующим газом, находится в части установки, нагретой до определенной постоянной температуры. Такая конструкция позволяет избежать конденсации воды во всем приборе, за исключением специально предназначенных для этой цели ловушек, с помощью которых можно поддерживать постоянным давление паров воды в установке в интервале 0—20 см рт. ст. Принцип работы установки можно понять из схематически изображенных на рис. 4.14 основных узлов конструкции. Несмотря на явные преимущества применения в большинстве случаев статических рециркуляционных аппаратов, каждый раз необходимо тщательно исследовать характеристики установки. Рециркуляция должна быть настолько быстрой, насколько это возможно. Однако насосы, обычно используемые в лабораториях, обладают небольшой мощностью. Поэтому сначала необходимо убедиться в том, что они обеспечивают хорошую работу прибора. С другой стороны, слишком большая величина дебита может находиться в противоречии с требованием достаточно быстрого установления термического равновесия в реакторе или измерительном устройстве, особенно в тех случаях, когда теплоемкость жидкости или газа велика. Применение хрупких или нестабильных измерительных устройств, как, например, ячеек для измерения теплопроводности, также может ограничивать интенсивность рециркуляции. Таким образом, при создании установки необходимо идти на компромиссы между различными, противоречащими друг другу требованиями.

4.3.3. Динамические системы

Установки, работающие в динамическом режиме, рассматриваются здесь кратко, так как реакторы, используемые в них, как уже указывалось, практически невозможно применить для исследования гетерогенной кинетики ввиду почти непреодолимых трудностей.

С самой общей точки зрения необходимо различать *истинный динамический режим* и так называемый *статикодинамический режим*. В первом

случае все реагенты проходят через реактор в потоках. Эти потоки могут быть скрещенными или параллельными, причем в последнем случае направления потоков могут совпадать или быть противоположными. Второй режим характерен только для жидких или газообразных потоков. Системы, работающие в статикодинамическом режиме, представляют собой наиболее важные случаи кратко рассмотренных выше смешанных систем. Как было показано, динамический режим практически не пригоден для целей кинетического анализа процессов превращения твердых веществ. Что касается статикодинамического режима, то в принципе его можно использовать, если реакция протекает в одинаковых условиях по всему образцу. Необходимо также применять специальные кинетические приемы, как, например, изучение процессов при большом избытке всех реагентов, кроме одного, для получения легко объяснимых результатов. Несмотря на эти трудности, некоторые исследователи используют установки, работающие в статикодинамическом режиме. Значительные трудности возникают тогда, когда предпринимаются необходимые меры для создания одинаковых условий протекания реакции по всему твердому образцу.

Часто различают *дифференциальный* динамический режим, в котором только ничтожная доля вещества, находящегося в потоке, превращается при прохождении реактора, и *интегральный* динамический режим, который, строго говоря, соответствует полному превращению вещества. Между этими двумя предельными случаями находятся промежуточные, в которых, хотя глубина превращения и велика, однако превращение не полное. Эти понятия можно ввести и для систем, работающих в статикодинамическом режиме, если термины «дифференциальный» и «интегральный» применяются к процессам превращения в потоке жидкости или газа.

Довольно очевидно, что интегральный режим не пригоден для кинетических исследований. Возможности использования других систем для кинетического анализа определяются тем, отвечают ли реакторы вместе с потоками соответствующим требованиям для проведения гетерогенных реакций или нет. Если используется промежуточный режим, а в потоках существуют градиенты концентраций, то можно, хотя и с большим трудом, провести соответствующие исследования. Если превращение твердого вещества происходит однородно, то этот случай будет очень похож на случаи каталитических гетерогенных процессов, исследуемых в динамическом режиме. Интерпретация поведения системы, работающей в динамическом режиме, не сложна, если поток жидкости или газа однороден. Также достаточно легко объяснить поведение всех систем, работающих в дифференциальном режиме, при условии, что степень превращения настолько мала, что протекание химического процесса не оказывает заметного влияния на однородность состава в потоках.

По-видимому, для исследования сложнее применять статикодинамический режим даже в двух последних случаях. Работы, связанные с необходимостью проверять и контролировать условия нормальной работы аппаратуры, весьма трудоемки.

В заключение отметим, что некоторые исследователи комбинируют статикодинамический режим с перемешиванием, что существенно в случае жидких или газообразных реагентов [17—19]. Эти способы позволяют получить большую однородность состава жидкой или газообразной фазы и совмещать преимущества рециркуляционных аппаратов с преимуществами динамических систем.

4.4. ВЫВОДЫ

Кинетическая интерпретация полученных результатов возможна только в том случае, когда аппаратура отвечает некоторым определенным требованиям. Эти требования рассмотрены выше. В общем можно сказать следующее.

Прежде всего, в системе должен существовать достаточно хороший контакт между фазами, чтобы можно было с уверенностью определять и контролировать концентрации или давления на реакционной поверхности раздела. Необходимо, чтобы температура была одинаковой во всех точках образца и точно известна. Процесс должен происходить одновременно и с одинаковой интенсивностью во всех частях образца. Наконец, измерения должны точно отражать ход процесса в системе. Если довольно легко высказать эти требования и дать руководящие указания, направленные на улучшение работы экспериментальных приборов, то значительно сложнее удовлетворить этим требованиям на практике. Полезно еще раз подчеркнуть, что очень медленные диффузионные процессы могут не оказывать заметного влияния на реакцию, что во многих случаях трудно обнаружить. Это замечание относится также и к градиентам концентраций, возникающим в ходе реакции. Отметим, что многие исследователи работают с несовершенной и плохо приспособленной для кинетических исследований аппаратурой, которая не удовлетворяет именно этим требованиям.

На практике трудно бывает осуществить выбор аппаратуры для проведения данного исследования, так как нужно учитывать некоторые требования, связанные с характером измерений или с возможностями использования экспериментальных приборов.

Согласно сказанному выше, предпочтение лучше отдавать рециркуляционным установкам в комбинации с реактором с подвижным слоем. Действительно, эти установки имеют множество преимуществ с точки зрения эффективности контакта между фазами и теплообмена, точности измерений и простоты интерпретации исследуемых в них процессов. Однако, как было показано, при конструировании таких установок необходимо идти на компромиссы между различными, противоречащими требованиями.

Иногда может казаться полезным и даже необходимым использование других установок. Так, например, в работах [4—8] применялись реакторы с неподвижным слоем, несмотря на их общепризнанные недостатки. Дело в том, что эти аппараты обладают некоторыми существенными преимуществами при соответствующем выборе конструкции реакционной камеры (рис. 4.5): они просты и удобны в работе.

Следовательно, нельзя отказываться от использования менее совершенных установок. С другой стороны, как было показано на примере рециркуляционных систем, снабженных реактором с подвижным слоем, даже эти приборы нельзя с уверенностью рекомендовать в качестве универсальных, так как при их применении необходимо учитывать требования, связанные с расходом реагентов, что несколько сказывается на их преимуществах. Однако во всех случаях существуют одни и те же проблемы, обусловленные применением установок: следует знать, работает ли данная установка в удовлетворительном режиме, пригодна ли она для целей исследования, а если в установку внесены некоторые улучшения, то необходимо убедиться в том, что все помехи можно эффективно устранить. Эти проблемы подробно рассмотрены в следующей главе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левеншиль О., Инженерное оформление химических процессов, «Химия», М., 1969.
2. Defives D., Transfert de matière, Rev. Inst. Franç du pétrole, XV-7-8-9-10, 1142—1169, 1347—1367, 1446—1463 (1960).
3. Wheeler A., Dans «Advances in Catalysis» (ed. Frankenburg W. G., Komarewsky V. I., Rideal E. K.), III, Academic Press, New York, 1951, p. 249—327.
4. Demine O., Mémoire de licence, Université de Louvain, 1960.
5. Pouchot M. T., Verhoeven W., Delmon B., Bull. Soc. chim., 1966, 911—917.

6. Verhoeven W., Delmon B., Bull. Soc. chim., 1966, 3065—3079.
7. Vandenbosch J., Jungers J. C., Bull. Soc. chim., 1965, 804—813.
8. Pannetier G., Michel A., Bregeault J. M., Djega-Mariadassou G., Bull. Soc. chim., 1963, 1204—1210.
9. Delmon B., La recherche des principes fondamentaux de la cinétique hétérogène, Thèse, Université de Louvain, 1959.
10. Wauquier J. P., Les réactions catalitiques hétérogènes en régime dynamique, Rapport I.F.P., № 5906, 1960.
11. Jungers J. C., Balaceanu J. C., Coussemant F., Eschard F., Giraud A., Hellin M., Lepince P., Limido G. E., Cinétique chimique appliquée, Editions technip, Paris, 1958.
12. Putseys R., Van Tiggelen A., Resultats inédits.
13. Putseys R., Doctoraatsthesi, Université de Louvain, 1961.
14. Delmon B., Pouchot M. T., Bull. Soc. chim., 1966, 2677—2682.
15. Болдырев В. В., Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ, Изд-во Томского ун-та, Томск, 1958.
16. Kuriacose J. C., Jungers J. C., Bull. Soc. chim. belges, 64, 502—534 (1955).
17. Гвелесиани Г. Г., Коняшкова Т. Е., Чижиков Д. М., Изв. АН СССР, отд. техн. наук, 1955, 140—144.
18. Бодров И. М., Апелъбаум Л. О., Темкин М. И., Кинетика и катализ, 5, 696—705 (1964).
19. Ходаков Ю. С., Миначев Х. М., Стерлингов О. Д., ДАН СССР, 165, 344—346 (1965).

Глава 5

УСТАНОВЛЕНИЕ ЧИСТО ХИМИЧЕСКОЙ СТАДИИ. ВЫБОР УСЛОВИЙ ИЗМЕРЕНИЯ

5.1. ВВЕДЕНИЕ

Анализ явлений, происходящих в различных аппаратах для кинетических исследований процессов превращения твердых веществ, позволяет выявить основные этапы передачи вещества и тепла. Именно эти этапы должны быть объектом пристального внимания исследователя, так как необходимо проверить следующий факт: явления на этих этапах протекают настолько быстро, что они не оказывают возмущающих влияний ни на химические процессы, ни на измерения, отражающие ход процессов.

Идентификация и анализ этих этапов — задача настоящей главы; кроме того, надо найти практические методы, позволяющие выбрать экспериментальные условия таким образом, чтобы можно было с уверенностью получать точные и определенные результаты.

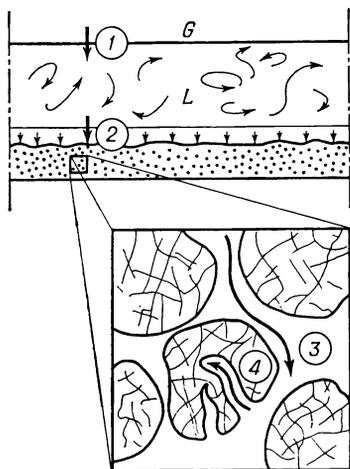
Отметим сразу же, что большая часть материала, изложенного в этой главе, имеет значение не только для реакций превращения твердых веществ, лимитированных явлениями на поверхности раздела, но и для каталитических гетерогенных процессов, которые, как уже указывалось, могут быть рассмотрены в качестве частного, относительно простого случая. Некоторые методы, которые будут предложены для расчетов при конструировании аппаратуры и которые не применяются в настоящее время в гетерогенном катализе, полезно перенести в рассматриваемую область, применив их для анализа экспериментальных устройств.

5.2. РЕАЛЬНЫЙ СМЫСЛ ВЕЛИЧИН, ИЗМЕРЯЕМЫХ С ПОМОЩЬЮ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ПРИБОРОВ

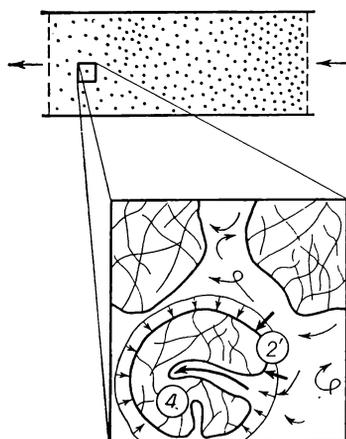
5.2.1. Перенос вещества

С общей точки зрения гетерогенное превращение включает в себя три группы процессов. Во-первых, молекулы жидкости или газа покидают свою фазу, чтобы подойти к реакционной поверхности раздела. Далее они участвуют в различных физико-химических процессах, в результате которых случайно адсорбируются на реакционной поверхности раздела, вступают в химические реакции и затем десорбируются в виде жидких или газообразных продуктов. Наконец, жидкие или газообразные продукты, покидая реакционную поверхность раздела, накапливаются в объеме соответствующей фазы.

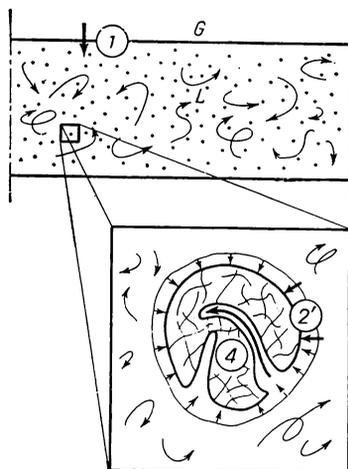
Рассмотрим сейчас первую и последнюю стадии, т. е. только процессы переноса вещества. Детальное изучение процесса переноса жидкого или газообразного реагента позволяет проанализировать и процесс переноса



Р и с. 5.1. Диффузия в реакторе с неподвижным слоем.



Р и с. 5.2. Диффузия в реакторе с проходным слоем.



Р и с. 5.3. Диффузия в реакторе с подвижным слоем.

продукта, так как в случае продукта процесс переноса проходит через те же этапы, но только в обратном порядке.

Классификация этапов проводится в примерном соответствии с классификацией, предложенной Гоффом, Боннетеном и Летором [1, 2]. Однако необходимо ввести дополнительную стадию, соответствующую этапу 1 и определенную в следующем разделе.

Схемы, представленные на рис. 5.1 — 5.3, позволяют связать поставленные задачи с рассматриваемыми типами реакторов: реакторы с неподвижным, с проходным и с подвижным слоями.

5.2.1.1. Этап 1: поступление реагента в объем жидкости или газа, в котором находится твердое вещество

Этот этап существен в случае реакций между газом, жидкостью и твердым веществом. Процессы каталитического гидрирования жидких веществ или процессы выщелачивания в присутствии газа — важные примеры такого

типа реакций. В большинстве случаев для изучения этих процессов [3—5] обычно применяют реакторы с подвижным слоем (рис. 4.8), для которых процессы переноса на этапе 1 играют важную роль.

К этому же типу относятся процессы, в которых реагент с помощью некоторых устройств подводится к жидкости или газу, заполняющим реактор, а также процессы селективного удаления продукта реакции из реактора даже в случае одинаковых по своей физической природе фаз внутри и вне реактора, если только между ними существует различие в составе. Такие процессы переноса существенны как для реакторов с неподвижным слоем (рис. 4.12), так и для реакторов с подвижным слоем. Для большей конкретности будем считать, что перенос происходит между двумя различными фазами (рис. 4.1).

Процесс переноса осуществляется без особых трудностей, если поток жидкого или газообразного реагента после входа в реактор или только омывает поверхность твердого реагента, как это происходит в случае установок, изображенных на рис. 4.5 и 4.9, или только проходит через порошкообразный слой (рис. 5.2). Поскольку скорость потока в общем известна или легко рассчитывается, можно без особого труда вычислить скорость подвода реагента или удаления продукта. Этот случай подробно не рассматривается.

5.2.1.2. Этап 2: подход реагента к внешнему контуру порошка твердого вещества

Молекулы реагента, попадая в объем жидкости или газа, в котором находится твердое вещество, должны достигать областей, расположенных вблизи твердого тела.

Картина протекания явления довольно проста, если твердое тело не имеет пор: этап 2 — это перенос молекул из объема жидкости к поверхности твердого тела. Если твердое тело содержит поры, то процесс переноса необходимо разбить на два этапа: первый этап происходит в объеме жидкости или газа, который окружает внешний контур твердого вещества, а второй — в порах. Первый этап соответствует процессу, называемому этапом 2.

Интуитивно понятно, что внешний контур твердого вещества определяет зону, в которой один этап сменяет другой. Можно дать более точное определение. Под внешним контуром можно понимать выпуклую или по крайней мере плоскую поверхность, которая окружает все твердое тело таким образом, что заключенный внутри ее объем минимален. Более широкое определение должно учитывать то обстоятельство, что особенность в протекании процессов диффузии в порах порошкообразного образца наблюдаются только тогда, когда поры очень глубоко внедряются в образец и соединяются с внешними областями узкими каналами: поверхность внешнего контура может иметь вогнутые области при условии, что радиус кривизны превышает некоторое определенное значение.

В случае порошкообразного слоя, расположенного на дне реактора, внешний контур твердого тела можно считать плоским. В условиях перемешивания жидкости или газа, которое может происходить в результате конвекции, специально созданного потока или какого-нибудь другого механизма перемешивания, градиент концентрации, сопровождающий перенос вещества, может устанавливаться как во всем объеме жидкости или газа, так и в тонком слое, прилегающем к внешнему контуру твердого тела. Этот слой называется *пограничным слоем* (рис. 5.1).

Если имеют дело с изолированными зернами, расположенными на дне реактора либо подвешенными в термовесовой установке, с зернами в проходном слое (рис. 5.2) или с зернами в подвижном слое (рис. 5.3), то также необходимо учитывать существование пограничного слоя вокруг внешнего контура каждой частицы твердого вещества.

В случае неподвижного порошкообразного слоя (этап 2), так же как и в других случаях (этап 2'), толщина пограничного слоя определяется лишь гидродинамическим режимом.

5.2.1.3. Этап 3: диффузия в пористом слое к внешнему контуру каждого зерна

Этап 3 наблюдается только в реакторах с обычным неподвижным слоем (рис. 5.1). Он представляет собой перенос вещества от внешнего контура порошкообразного слоя до внешнего контура каждого зерна. Этот процесс переноса вещества зависит только от молекулярного движения в неподвижной жидкости или газе, заполняющих пространство между зёрнами в порошке.

Жидкость или газ, находящиеся в порошкообразной массе, не участвуют ни в каких коллективных движениях; поэтому не удается выделить в отдельный процесс молекулярные движения в пограничном слое, окружающем каждое зерно, как это можно сделать для проходных или подвижных слоев (этап 2'). Действительно, этап 3 в рассмотренном виде нивелирует эти различия: если считать, что пограничный слой представляет собой такую зону, в которой существует градиент концентрации, то необходимо принять, что эта зона распространяется на все пространство между зёрнами.

5.2.1.4. Этап 4: диффузия к реакционной поверхности раздела

Этап 4 — перенос вещества от внешнего контура зерна до реакционной поверхности раздела.

В случае *пористого реагента* диффузия определяется в основном формой пор, их размером, а также положением реакционных зон в порах. Движение жидкости или газа в порах зерна обстоятельно исследуется в гетерогенном катализе ввиду особой важности этого процесса. При превращениях в твердых веществах существование пор значительно усложняет картину процесса. Действительно, реакция всегда происходит в порах, поскольку именно процессы в порах контролируют перенос вещества. С другой стороны, они сами непрерывно изменяются в результате продвижения поверхности раздела в ходе реакции.

Существование этапа 4 может быть также связано с образованием *твердого продукта*, благодаря которому возникает барьер между внешней поверхностью зерен и поверхностью раздела.

Предположим, что продукт возникает в виде *пористого слоя*, покрывающего компактный реагент. Движение жидкости или газа происходит так же, как и в предыдущем процессе, но с той только разницей, что в данном случае поверхность раздела локализована *на дне поры*, а не в каждой точке стенки поры. Длина пути, проходимого каждой молекулой, теперь уже определяется не толщиной реакционной зоны на стенке поры, а лишь толщиной слоя продукта и представляет собой постоянную величину; последняя изменяется только по мере накопления продукта. Если поры имеются и в реагенте, то происходит наложение этих двух типов процессов.

Если продукт имеет *компактное* строение, то перенос вещества осуществляется только благодаря процессу диффузии в твердой фазе. Твердая фаза не оказывает прямого воздействия на молекулы в жидкой или в газобразной фазе. Однако некоторые химические частицы случайно могут образовываться из этих молекул, например молекулы, растворенные в твердом веществе с диссоциацией или без нее, атомы, ионы и т. д. Рассмотрение процессов диффузии в твердом веществе выходит за рамки настоящей книги, поскольку эти процессы имеют значение в таких реакциях, как, например, реакции окисления металлов, в которых в той или иной степени проявляется влияние диффузии.

5.2.1.5. Элементы классификации

Эффективность процессов на этапах 1, 2 и 3 зависит от применяемой экспериментальной аппаратуры. Следовательно, целесообразно рассматривать роль этих этапов отдельно для каждого типа аппаратуры. В дальнейшем принципы классификации будут основываться на аппаратурных принципах.

Что касается этапа 4, то ему нужно уделить особое внимание. Его эффективность зависит только от природы реакции и от характеристик зерна реагента.

5.2.2. Процессы передачи тепла

Процессы выделения или поглощения тепла происходят в том же месте, где и химическая реакция. Однако процессы теплопередачи обусловлены не только присутствием жидкой или газообразной фазы, но и теплопроводностью твердых фаз и стенок аппаратуры, а также излучением. В конечном итоге, хотя в движении тепла и наблюдается некоторый параллелизм с процессами переноса вещества, процессы теплопередачи сложнее.

Рассмотрим кратко этапы передачи тепла, что необходимо для более серьезного анализа.

5.2.2.1. Теплопередача между внешней средой и средой, в которой находится твердое вещество

По аналогии с этапом 1 в процессах переноса вещества к первой группе процессов необходимо отнести процессы теплопередачи между внешней средой и средой, в которой находится твердое вещество. С точки зрения процессов теплопередачи к этой среде следует отнести одновременно и жидкую или газообразную фазу, внутри которой помещено твердое вещество, и стенки реактора, с которыми жидкая или газообразная фаза находится в механическом контакте, а также все остальные части аппаратуры, с которыми она находится в контакте посредством теплового излучения.

Следовательно, первый этап — теплообмен между этой средой и внешней средой. Он включает в себя процессы переноса к посторонней жидкой или газообразной фазе, расположенной вне реактора, а также процессы теплообмена между различными частями аппаратуры посредством термического контакта с твердыми материалами и с нагревательными и охлаждающими элементами.

Эффективность протекания этих процессов можно проверить с помощью простых температурных измерений.

5.2.2.2. Теплопередача между средой, в которой находится твердое вещество, и внешним контуром твердого тела

Эти процессы теплопередачи (второй этап) объединяют процессы теплообмена с жидкой или газообразной фазой, причем, как и в процессах переноса вещества, в них участвует аналогичный пограничный слой. Кроме того, эти процессы включают в себя процессы теплообмена при механическом контакте между твердым телом и стенками реактора, а также процессы эмиссии и абсорбции теплового излучения.

5.2.2.3. Теплопередача внутри порошкообразного реагента

Схема движения тепла внутри порошкообразной массы очень сложна; она включает одновременно процессы теплообмена с жидкой или газообразной фазой, заполняющей пространство между зернами, и процессы теплообмена внутри зерен и при контакте между ними. Передача тепла из порошкообразного слоя наружу может происходить либо через внешнюю поверхность этого слоя, либо при контакте слоя со стенками реактора.

5.2.2.4. Теплопередача в зерне

Движение тепла внутри зерна происходит столь же сложно. Оно зависит от относительной теплопроводности жидкости или газа, заполняющих поры, и от общего направления теплового потока, проходящего через зерна.

5.2.2.5. Выводы

Явление теплообмена значительно сложнее, чем явление переноса вещества. Для процесса теплообмена характерно существование различных параллельных путей.

Однако с практической точки зрения исследование этих процессов не вызывает особых трудностей. С одной стороны, очень легко проводить температурные измерения: используя современные термодпары, градиент температуры гораздо проще обнаружить, чем градиент концентрации; с помощью этого метода удастся проконтролировать даже тепловой режим внутри зерна. С другой стороны, на каждом этапе существует одно определенное направление, по которому тепло передается значительно легче, чем по другим, и поэтому основная доля тепла идет именно этим путем: следовательно, изучение вопроса существенно облегчается.

5.2.3. Пути рационального исследования условий работы аппаратуры

После столь краткого обсуждения процессов диффузии вещества и тепла рассмотрим методы, с помощью которых можно оценить эффективную роль этих процессов в исследуемых явлениях. Необходимо найти принципы, которые оценили бы важность этих процессов и выявили бы условия, в которых можно осуществлять целенаправленные измерения. Эти принципы усвоены далеко не всеми исследователями, которые изучают процессы превращения твердых веществ и каталитические процессы, а вытекающие из этих принципов возможности исследования находят пока очень ограниченное применение.

Первый путь — *a priori* определить влияние слишком медленной диффузии и малоэффективного теплообмена на развитие химического явления, происходящего в данной обстановке, и рассчитать, с какой точностью измерительные устройства могут отражать эффективное превращение реакционной системы.

Эта идея, по-видимому, вполне приемлема. Диффузия вещества или тепла подчиняется хорошо установленным законам. Расчет может опираться на некоторые *a priori* известные данные, как, например, физические свойства присутствующих в системе частиц (коэффициент диффузии, теплопроводность и т. д.), или геометрию образца. Если речь идет об уже работающем аппарате, то размеры и различные характеристики последнего наряду с данными о скорости происходящего процесса дают необходимый набор сведений. Если речь идет о планах по конструированию нового аппарата, то экспери-

ментатор может, основываясь на этих данных, сделать дальнейшие приближения.

С удивлением можно констатировать, что, несмотря на высокий уровень развития теории и существование большого числа работ, посвященных явлениям переноса [2, 6—13], проведено очень мало лабораторных исследований, в которых делаются попытки расчетов, направленных на подтверждение экспериментальных результатов. Это, вероятно, связано с относительной сложностью математических выкладок, которые необходимо проделать при решении конкретной проблемы. Следовательно, нужно искать косвенные пути.

Для этого могут оказаться очень полезными простые приближения: в условиях, когда можно ввести тот или иной коэффициент, учитывающий степень приближения, эти методы могут быть использованы при разработке новой аппаратуры, а что касается работающих установок, то они могут очертить абсолютно надежные границы применимости прибора. В литературе описано только несколько расчетов такого типа. В работах, посвященных явлениям переноса, основное внимание уделяется вопросам точного решения задачи. Впрочем, эти приближенные расчеты оказались мало пригодными, потому что сами авторы недооценили ту пользу, которую эти расчеты могут принести. Дело в том, что они не указали практических путей их применения. Большая часть данной главы как раз и будет посвящена этим методам расчета.

В некоторых случаях были разработаны более приемлемые математические модели или полумпирические соотношения, основанные на теории размерности и развитые для тех или других реакторов ввиду необходимости их промышленного использования. Существует также несколько довольно точных соотношений, которые относятся преимущественно к процессам в области гетерогенного катализа, для проведения которых используются реакторы с проходным и взвешенным слоями. Эти соотношения в более пригодной для практических целей форме могут быть применены к гетерогенным реакциям. Речь может идти, например, либо об упрощенных формулах, в которых фигурируют исключительно непосредственно измеряемые экспериментальные величины, либо о доступных численных таблицах, либо о графиках, пригодных сразу для всех случаев. Это сопряжено с серьезной работой, которую еще предстоит сделать; поэтому в настоящее время нельзя привести удовлетворительных примеров простого применения этих математических моделей.

Наконец, можно еще предусмотреть третью возможность. Действительно, проведя глубокий анализ происходящих явлений, можно попытаться свести проблему к более простым и хорошо известным элементам, для которых существует или теория, или простые правила их использования. Так, например, процессы переноса тепла и вещества тесно связаны с аэродинамическими и гидродинамическими явлениями, что проявляется в очень близких математических аналогиях. Таким образом, после некоторых необходимых приближений можно использовать результаты, полученные в одной области, для расчета процессов в другой. Специалисты по явлениям переноса уже используют эти аналогии для расчета, например, процессов теплопередачи исходя из экспериментальных результатов по диффузии вещества или, вообще говоря, для установления связи между толщиной диффузионного барьера и толщиной пограничного слоя. При проведении аналогий между двумя процессами необходимо систематически опираться на результаты в той области, в которой они выражены в очень простой и удобной для использования форме. Как и в предыдущих случаях, можно сказать, что эта возможность не используется надлежащим образом.

Приближенные или более строгие расчеты незаменимы при конструировании новых установок. Что касается уже работающих устройств, то эти

расчеты разумно, по-видимому, использовать для формулировки критериев, которые позволили бы достаточно определенно ответить на вопрос, работает ли установка в удовлетворительном режиме или нет.

Эти *экспериментальные критерии* относятся ко второму пути, который может выявить влияние слишком медленных процессов переноса.

К сожалению, существует очень мало таких критериев, а те, которые используются на основе интуитивных соображений, явно неопределенны и недостаточны и могут даже приводить к ошибочным выводам. Так, например, часто считают, что если измеренная энергия активации имеет ожидаемое значение, то это противоречит предположению о существовании сильного возмущающего влияния со стороны слишком медленных диффузионных процессов. Однако на примере аппаратов с выносной измерительной ячейкой (рис. 4.11) было показано, что это мнение может быть ошибочным.

Следовательно, необходимо критически рассмотреть используемые в настоящее время критерии, попытаться выявить уже предложенные в более ранних экспериментальных работах, а также найти ряд новых критериев, которыми можно руководствоваться при расчете конструкций аппаратов.

Ниже рассмотрено каждое из этих двух общих направлений, которые позволят понять принципы работы экспериментальных приборов. Ограничимся наиболее существенными вопросами, не претендуя на их окончательное или полное решение. Проблема действительно обширна, и с ней связаны различные области науки. Как уже отмечалось, некоторые возможности не используются широко. В дальнейшем предполагается продемонстрировать характерные особенности такого рода исследований, причем по возможности будут упомянуты некоторые найденные примеры, которые в основном относятся к расчетам. В конце книги, в приложении 1, приведены некоторые простые правила и численные данные в виде таблиц.

В литературе очень редки примеры, с помощью которых можно было бы проиллюстрировать влияние процессов переноса вещества и тепла в исследованиях, направленных на изучение химического акта. Те системы, которые можно привести в качестве примера, взяты из области гетерогенного катализа, где эти системы являются предметом более интенсивного и систематического исследования в отличие от процессов твердофазных превращений. Однако демонстрация этих примеров имеет значение и для гетерогенных реакций.

5.3. ПРИБЛИЖЕННЫЙ РАСЧЕТ АППАРАТУРЫ

5.3.1. *Общее описание квазистационарной диффузии*

Большая часть упрощенных методов, которые будут предложены для приближенного расчета аппаратуры, основана на довольно общем математическом описании. Это описание будет использовано для оценки величин градиентов концентраций, возникающих на некоторых участках движения жидких или газообразных частиц.

5.3.1.1. *Случай только жидкого или газообразного вещества*

Рассмотрим сначала процессы с участием только одного жидкого или газообразного вещества, представляющего собой реагент (процессы конденсации чистого газа или отвердевания жидкости) или продукт (процессы разложения, сублимации, плавления). Из обычных экспериментов известно, что эти процессы не лимитированы диффузией. Однако существует два исключения.

Первое исключение относится к процессам разложения в очень высоком вакууме, когда реакционная поверхность раздела покрыта плотным слоем пористого вещества (разложение порошкообразного реагента любой толщины, разложение компактного образца, сопровождающееся образованием пористого твердого продукта, окружающего непрореагировавшие участки). Движение молекул газообразного продукта в этих случаях замедляется благодаря сопротивлению в порах, если эти поры очень тонкие [14, 15]. Это в свою очередь уменьшает скорость, с которой молекулы продукта покидают порошкообразное вещество. Избыточное давление продукта на конце поры можно точно рассчитать, следуя изложенным ниже принципам, развитым для случая одновременного присутствия в системе реагента и продукта (разд. 5.3.1.3). Для этого нужно заменить использованный коэффициент взаимной диффузии на коэффициент диффузии Кнудсена для диффузии газообразного продукта в порах рассматриваемого вещества.

Другое исключение связано с ограничениями, которые могут в принципе иметь место при конденсации газа, если давление газа невелико и если мала частота соударений молекул с конденсированной фазой.

Обозначим через \mathcal{S}_{ce} кажущуюся поверхность внешнего контура твердого тела. Величина потока через эту поверхность Φ_{ce} , т. е. количество молекул, пересекающих за единицу времени единичную площадку на поверхности контура, определяется выражением

$$\Phi_{ce} = \frac{V_t}{\mathcal{S}_{ce}}, \quad (5.1)$$

где V_t — полная, эффективная скорость реакции. Поток Φ_{ce} будет истинным или средним в зависимости от того, однородна поверхность или нет.

Из кинетической теории имеем следующее выражение для $\Phi_{полн}$ в случае газа [16]:

$$\Phi_{полн} = \frac{1}{4} \left(\frac{8RT}{\pi M_M} \right)^{1/2} \frac{n_M}{N_A}, \quad (5.2)$$

где M_M — молекулярный вес газа, n_M — число элементарных молекул в единице объема и N_A — число Авогадро.

Учитывая законы идеальных газов, найдем

$$\Phi_{полн} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{RT}} \frac{1}{\sqrt{M_M}} p. \quad (5.3)$$

Эта формула в единицах CGSE непосредственно пригодна для использования.

Поток можно также выразить в моль/(см²·мин), а давление — в мм рт.ст. Тогда получим такое выражение:

$$\Phi_{полн} = 3,5 \frac{p}{\sqrt{TM_M}}. \quad (5.4)$$

Для кислорода при атмосферном давлении и 300 К поток равен 27,1 моль/(см²·мин). Для насыщенных паров воды при 15 °С (12,8 мм рт.ст.) он равен 0,62 моль/(см²·мин).

Эти потоки очень интенсивны. В реальных системах их интенсивность становится недостаточной только при очень быстрых химических реакциях или при небольшом давлении газообразного реагента.

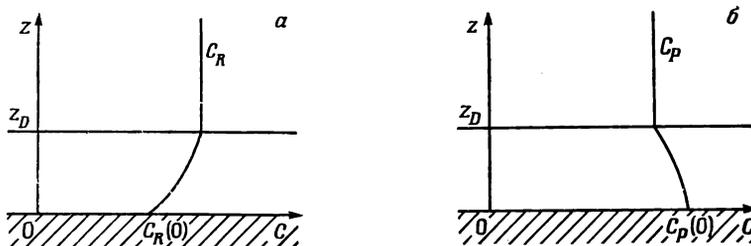
В случае жидкого реагента интенсивность потока еще выше.

5.3.1.2. Случай двух жидких или газообразных реагентов, один из которых не участвует в реакции

Если рассмотренные в предыдущем разделе реакции происходят в присутствии жидкого или газообразного инертного вещества, которое служит для разбавления реагента или продукта, то поток вблизи поверхности твер-

дого вещества определяется только диффузией реагента или продукта в этом инертном веществе.

Рассмотрим стационарный диффузионный режим в направлении, перпендикулярном слою толщиной z_D ; слой расположен над поверхностью твердого вещества с координатой $z = 0$. Жидкость или газ, находящиеся над этим слоем, будем считать однородными (рис. 5.4). На рис. 5.4, а изображено распределение концентраций реагента в зависимости от расстояния до твердого слоя. Концентрация реагента в объеме равна C_R . На рис. 5.4, б



Р и с. 5.4.

а — изменение концентрации реагента, диффундирующего в инертной жидкой или газообразной фазе, вблизи твердого тела; б — изменение концентрации продукта, диффундирующего в инертной жидкой или газообразной фазе, вблизи твердого тела.

дано аналогичное распределение для продукта с концентрацией в объеме, равной C_P ; $C_R(0)$ и $C_P(0)$ — концентрации на поверхности твердого тела.

Пусть x_M — мольная доля продукта в жидкой или газообразной фазе, Φ — диффузионный поток в слое толщиной z_D и D — коэффициент взаимной диффузии обеих компонент жидкой или газообразной фазы (реагента или продукта и инертного вещества).

Поток реагента или продукта Φ всегда определяется следующим выражением [15]:

$$\Phi = -\frac{C_F}{1-x_M} D \frac{dx_M}{dz}, \quad (5.5)$$

где C_F — полная концентрация жидкости или газа. Поток считается положительным, если он соответствует переносу вещества в направлении возрастающих z .

Если выполнены условия квазистационарности, то C_F постоянна. Введем в рассмотрение концентрацию $C(z)$ активных частиц в точке с координатой z и перепишем уравнение (5.5) в форме

$$\Phi = -\frac{C_F}{C_F - C(z)} D \frac{dC(z)}{dz} = C_F D \frac{d \ln [C_F - C(z)]}{dz}. \quad (5.6)$$

Ввиду квазистационарности поток Φ не зависит от z внутри слоя толщиной z_D . Интегрируя уравнение (5.6), находим

$$\Phi z_D = C_F D \ln \left(\frac{C_F - C(z_D)}{C_F - C(0)} \right). \quad (5.7)$$

Эта формула позволяет рассчитать *относительное изменение концентрации* ε при переходе от поверхности твердого тела к объему жидкости или газа.

В случае диффузии реагента $C(z_D)$ соответствует концентрации C_R ; ε_R определяется из соотношения

$$C_R(0) = C_R (1 - \varepsilon_R). \quad (5.8)$$

После некоторых преобразований из уравнений (5.7) и (5.8) получаем

$$\varepsilon_R = \frac{C_I}{C_R} \left[\exp \left(\frac{|\Phi_R| z_D}{C_F D_{RI}} \right) - 1 \right]. \quad (5.9)$$

Следовательно, относительное изменение концентраций ε_R зависит от концентраций реагента и инертного вещества (C_I), абсолютной величины потока реагента $|\Phi_R|$, толщины слоя, а также от коэффициента взаимной диффузии D_{RI} реагента и жидкого или газообразного инертного вещества.

В случае диффузии продукта реакции ε_P определяется уравнением

$$C_P(0) = C_P(1 + \varepsilon_P). \quad (5.10)$$

Аналогичный расчет приводит к соотношению

$$\varepsilon_P = \frac{C_I}{C_P} \left[1 - \exp \left(-\frac{\Phi_P z_D}{C_P D_{PI}} \right) \right]. \quad (5.11)$$

Если показатели экспоненты малы, то уравнения (5.9) и (5.11) можно заменить более приближенным и более удобным выражением

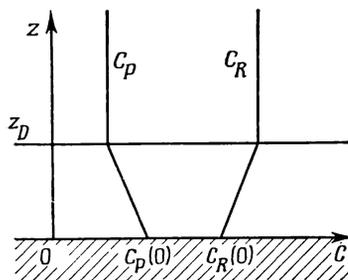
$$\varepsilon = \frac{C_I}{C} \frac{|\Phi| z_D}{C_F D}, \quad (5.12)$$

где ε , C , Φ и D относятся в зависимости от рассматриваемого случая к реагенту или продукту.

5.3.1.3. Случай, когда реагент и образующийся продукт — жидкие или газообразные

Можно выполнить аналогичные расчеты и для системы, в которой одновременно и реагент и продукт представляют собой жидкие или газообразные вещества. В качестве примера можно привести реакции изомеризации или каталитического разложения жидких или газообразных веществ, реакции восстановления окислов металлов водородом или окисью углерода, реакции обжига или выщелачивания и т. д.

Рассмотрим сначала такую реакцию, в которой исчезновение одной молекулы реагента сопровождается образованием одной молекулы продукта. На рис. 5.5 схематически показано изменение концентраций реагента и продукта вблизи твердого тела. В этом случае из уравнения диффузии получаем



$$-\Phi_R = \Phi_P = D_{RP} \frac{dC_R(z)}{dz} = -D_{RP} \frac{dC_P(z)}{dz}. \quad (5.13)$$

Интегрируя, находим

$$-\Phi_R z_D = D_{RP} [C_R - C_R(0)], \quad (5.14)$$

$$\Phi_P z_D = D_{RP} [C_P(0) - C_R]. \quad (5.15)$$

Учитывая данное выше определение для ε_R и ε_P , получаем

$$\varepsilon_R = \frac{|\Phi_R| z_D}{C_R D_{RP}}, \quad (5.16)$$

$$\varepsilon_P = \frac{\Phi_P z_D}{C_P D_{RP}}. \quad (5.17)$$

В общем случае превращение одной молекулы реагента сопровождается образованием u_P молекул продукта:



Следовательно,

$$\Phi_P = -u_P \Phi_R = u_P |\Phi_R|. \quad (5.19)$$

Из общих уравнений диффузии [15] вытекает следующее соотношение, практически совпадающее с уравнением (4.30):

$$\Phi_R = -C_F D_{RP} \frac{dx_{MR}}{dz} + x_{MR} (\Phi_R + \Phi_P), \quad (5.20)$$

где x_{MR} — мольная доля реагента.

Учитывая уравнение (5.19), после некоторых преобразований получаем

$$\Phi_R = -\frac{C_F}{1 - (1 - u_P) x_{MR}} D_{RP} \frac{dx_{MR}}{dz}. \quad (5.21)$$

Предполагая квазистационарность, будем считать концентрацию C_F постоянной:

$$\Phi_R = -\frac{C_F}{C_F - (1 - u_P) C_R} D_{RP} \frac{dC_R}{dz}. \quad (5.22)$$

Интегрируя уравнение (5.22) от 0 до z_D , найдем

$$\Phi_R z_D = -\frac{C_F D_{RP}}{1 - u_P} \ln \left[\frac{C_F - (1 - u_P) C_R(0)}{C_F - (1 - u_P) C_R} \right]. \quad (5.23)$$

Учитывая уравнение (5.8), можно получить выражение для ε_R :

$$\varepsilon_R = \frac{C_F - (1 - u_P) C_R}{(1 - u_P) C_R} \left\{ \exp \left[\frac{|\Phi_R| z_D (1 - u_P)}{C_F D_{RP}} \right] - 1 \right\}. \quad (5.24)$$

Его можно записать и при помощи величин C_R и C_P :

$$\varepsilon_R = \frac{C_P + u_P C_R}{(1 - u_P) C_R} \left\{ \exp \left[\frac{|\Phi_R| z_D (1 - u_P)}{D_{RP} (C_R + C_P)} \right] - 1 \right\}. \quad (5.25)$$

Аналогичными расчетами можно получить выражение и для ε_P . Отметим, однако, что полная концентрация на поверхности твердого вещества и в объеме жидкости и газа та же самая. Уравнения (5.8) и (5.10) приводят к следующему соотношению, которое в совокупности с уравнением (5.25) позволяет очень легко рассчитать величину ε_P :

$$\frac{\varepsilon_P}{\varepsilon_R} = \frac{C_R}{C_P}. \quad (5.26)$$

Если показатель экспоненты в уравнении (5.25) мал, то можно вывести приближенную формулу, в которой обозначения C и ε относятся или к продукту, или к реагенту:

$$\varepsilon = \frac{C_P + u_P C_R}{C} \frac{|\Phi_R| z_D}{C_F D_{RP}}. \quad (5.27)$$

Уравнение (5.26) имеет глубокий смысл, и его необходимо отметить: различие в относительных концентрациях ε тем существеннее, чем ниже концентрация или давление рассматриваемого вещества. Особое внимание следует уделять областям низких давлений. Если, например, речь идет о продукте, который может оказывать ингибирующее влияние, то необходимо тем тщательнее анализировать возможное влияние диффузионных процессов, чем ниже давление. Эти рекомендации могут показаться парадоксальными. Однако нужно помнить, что если абсолютная величина разности концентраций в области низких давлений мала, то это совсем не означает, что мало и относительное изменение концентраций. Изменения ε могут сильно отражаться на химическом процессе. Скорости реакций часто пропорциональны давлению в некоторой положительной или отрицательной степени. Эта степень определяет, во сколько раз меняется скорость при изменении давления. Гетерогенные процессы гораздо сильнее зависят от давления в области низких давлений, чем в области высоких, где наблюдается насыщение поверхности активными частицами. Это подтверждается приведенными выше резуль-

татами наблюдений [14, 15], согласно которым влияние диффузионных процессов проявляется именно тогда, когда в экспериментах поддерживается очень низкое давление жидкого или газообразного продукта разложения.

5.3.1.4. Другие случаи

Аналогичные, только более трудоемкие расчеты можно провести и в тех случаях, когда в системе присутствует более двух жидких или газообразных веществ. Используя некоторые приближения, которые, однако, не сказываются на качестве результатов, можно свести эти случаи к только что рассмотренным.

5.3.1.5. Использование обобщенных результатов

Рассмотрим, каким образом только что выведенные уравнения можно применить для описания различных этапов диффузионных процессов. Если изменение концентрации ϵ невелико, то можно считать, что в рассматриваемом сечении на реакцию не будет оказывать влияние очень медленная диффузия. Строго говоря, это означает, что, воспользовавшись соотношениями между скоростью реакции и концентрациями или давлениями, можно убедиться в том, что различия в скоростях, обусловленные очень медленной диффузией, пренебрежимо малы по сравнению с точностью измерений. При этом предполагается, что закон изменения скорости реакции может быть определен хотя бы приближенно. Как это часто бывает в экспериментальных исследованиях, работа ведется одновременно в обоих направлениях: отыскивается закон изменения скорости реакции и рассчитываются различия в концентрациях. Работа ведется до тех пор, пока не будет найден точный закон изменения скорости реакции и определены различия в концентрациях, причем эти различия не могут существенно повлиять на кинетику процесса.

Далее, в некоторой последовательности исследуются этапы переноса вещества, чтобы быть уверенным в нормальной работе прибора или обнаружить узкие места.

В выражении для относительного изменения концентраций фигурируют либо экспериментальные величины (концентрации, скорость реакции, которой соответствует поток, стехиометрия), либо геометрические размеры (диффузионный путь), либо физические величины (коэффициент диффузии). На первом этапе процесса диффузии концентрации, стоящие в уравнениях, непосредственно доступны экспериментальному определению. На последующих этапах расчета используются значения концентраций, которые устанавливаются в результате протекания предшествующего диффузионного процесса; их можно получить, рассчитывая разность концентраций на предшествующем этапе. Эти соображения основываются на предположении о квазистационарности диффузионного режима: диффузия в каждый момент времени определяется только теми значениями концентраций, которые существуют в данный момент времени на концах диффузионного пути; следовательно, количеством жидкого или газообразного вещества, которое может накопиться вдоль этого пути, можно пренебречь по сравнению с общим количеством обменивающегося вещества. Такое предположение позволяет отождествить потоки, фигурирующие в уравнениях, с величиной, получаемой от деления полной измеренной скорости реакции, выраженной числом молекул на отрезок диффузионного пути. Размер этого отрезка и длина диффузионного пути определяются геометрией образца и реакционной камеры. Что касается коэффициента диффузии, то его значения приведены в таблицах (некоторые значения даны в приложении 1; более полные таблицы можно найти в цитируемой в этом приложении литературе). Кроме того, коэффи-

циент диффузии можно рассчитать с помощью различных формул. Несмотря на то что эти формулы являются полумпирическими, они позволяют получать очень хорошие значения (в приложении 1 приведены некоторые из этих формул; другие можно найти в работах [6, 17, 18]). Таким образом, расчет изменений концентрации не связан с большими трудностями.

Указанные выше формулы часто оказываются более точными, чем это необходимо; в результате возникает ненужная путаница. Действительно, нет необходимости точно оценивать относительное изменение концентраций ε , если эта величина велика, так как единственный вывод, который можно из этого сделать, — это вывод об исключительно важной роли диффузии. Если эта величина мала, то немедленно следует обратный вывод. Что касается промежуточных случаев, то точного определения ε недостаточно для решения вопроса, оказывает ли диффузия сильное влияние или нет, так как общие формулы выведены в некотором приближении.

В большинстве случаев можно ограничиваться использованием приближенных формул (5.12) и (5.27). Отметим, что эти формулы близки друг к другу, как и формулы (5.16) и (5.17). Можно заменить все эти выражения одним общим и упрощенным соотношением

$$\varepsilon = \frac{|\Phi_{\max}| z_D}{CD}, \quad (5.28)$$

где ε и C относятся к диффундирующему жидкому или газообразному веществу, D — коэффициент диффузии этого вещества в жидкости или газе, а величина $|\Phi_{\max}|$ — абсолютное значение потока того вещества, максимальное число молекул которого вступает в реакцию.

В этих условиях уравнение (5.28) описывает изменения значения ε с точностью $\pm 10\%$, если правая часть меньше 0,2 и если число u_P , характеризующее стехиометрию, меньше или равно единице. Если u_P больше единицы, то значение, рассчитанное по уравнению (5.28), необходимо умножить на значение, лежащее в пределах от 1,1 до 1,1[1 + ($u_P - 1$) x_{MR}], где x_{MR} — мольная доля реагента. Для удобства следует помнить, что поправочный множитель в большинстве случаев меньше 2,2, если величина u_P не превышает 2.

Выражение для правой части уравнения (5.28) выводилось разными авторами [19]. К сожалению, они отводят этому члену только роль некоторого неопределенного параметра, значение которого должно быть мало по сравнению с единицей, чтобы получить пригодные для интерпретации результаты. В действительности правая часть, доступная измерению, определяется, хотя и приближенно, но с известной степенью точности, изменением концентраций, причем приемлемое значение этого члена не является постоянным или произвольно ограниченным; оно зависит от эффективного влияния каждого из рассматриваемых веществ на скорость данной исследуемой реакции.

5.3.2. Реакторы с неподвижным слоем

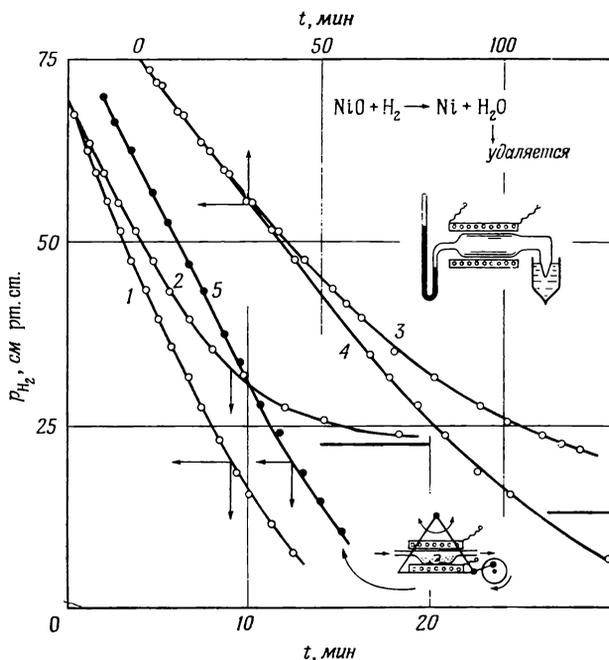
5.3.2.1. Этап 1

Расчет процессов переноса вещества на этапе 1 в реакторе с неподвижным слоем *без рециркуляции* выполняется непосредственно с помощью формул, приведенных в предыдущем разделе; зная размеры установки, можно без труда рассчитать диффузионный путь z_D и величину площади, доступной диффузии, на которую необходимо поделить скорость реакции, чтобы получить поток.

В качестве примера рассмотрим реактор с выносной ловушкой (рис. 4.12). На рис. 5.6 представлены некоторые результаты, полученные

с помощью этой установки при изучении реакции восстановления окиси никеля водородом.

В табл. 5.1 сведены результаты расчетов изменения концентраций, обусловленного медленностью диффузионных процессов в этой установке. Из таблицы видно, что при 221,5 °С скорость реакции значительно превышает скорость диффузии. Это приводит к выравниванию парциальных давлений водорода и воды во всей системе. Если скорость реакции становится меньше



Р и с. 5.6. Восстановление окиси никеля водородом в установке с выносной ловушкой (установка № 4).

Кривые 1 ($T = 221,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0\text{ мм рт. ст.}$), 2 ($221,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; $19,0\text{ мм рт. ст.}$), 3 ($192\text{ }^{\circ}\text{C}$; $15,2\text{ мм рт. ст.}$) и 4 ($192\text{ }^{\circ}\text{C}$; 0 мм рт. ст.) взяты из серии опытов, состоящей из девяти аналогичных экспериментов. Опыты проводили в установке № 4, изображенной на рис. 4.12, на образцах окиси никеля (образец D) весом 19,55 г. Нумерация кривых приведена в соответствии с нумерацией опытов. Кривые 1—4 описывают изменение степени восстановления образца от 17 до 39%. В этом интервале наблюдается только незначительное уменьшение величины реакционной поверхности раздела.

Кривая 5 ($202,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; 0 мм рт. ст.) получена на том же образце окиси никеля весом 21,12 г. Реакцию с этим образцом проводили в установке № 3. В ходе реакции степень превращения образца изменялась в интервале от 17 до 22%.

($192\text{ }^{\circ}\text{C}$), то в реакторе существует значительное давление паров воды, даже если ловушка охлаждается сухим льдом: это подтверждается образованием пара на стенках трубки, с помощью которой осуществляется откачка при вакуумировании реактора.

В табл. 5.2 сопоставлены эти результаты с результатами экспериментов, выполненных в аналогичных, насколько это возможно, условиях, с помощью установки с более совершенной конструкцией (установка № 3). Это сравнение позволяет показать степень влияния, оказываемого медленными диффузионными процессами на наблюдаемое явление: скорости, измеренные в установке № 4, значительно ниже, чем в установке № 3. Однако отметим, что ход кривых не сильно отличается (рис. 5.6). Этот пример иллюстрирует замечание общего характера, о котором уже упоминалось при рассмотрении энергий активации: сильное влияние диффузионных процессов может иметь место и при постоянстве некоторых кинетических характеристик.

Сравнение относительных изменений давления водорода и паров воды (табл. 5.1) иллюстрирует другое, сделанное выше замечание: чем ниже пар-

циальное давление вещества, тем значительнее относительное изменение концентраций.

Если через реактор проходит жидкий или газообразный поток [реакционная камера (рис. 4.5) связана с рециркуляционным аппаратом (рис. 4.9)], то в этом случае легко рассчитать изменение концентраций между входом и выходом из реактора.

В качестве примера рассмотрим результаты экспериментов по восстановлению окиси никеля водородом (рис. 2.9).

Пусть $(\Delta p_{\text{H}_2\text{O}})$ — давление паров воды, образующейся между входом, где по предположению это давление равно нулю ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0$), и выходом из реактора, а $\Delta_{\text{цирк}}$ — дебит рециркуляции. Вся вода, заключенная в объеме газа \mathcal{V}_G , поступающего в единицу времени в ловушку, остается в ней. Изменение соответствующего давления за единицу времени представляет собой измеряемую скорость dp/dt . Эта величина равна произведению $(\Delta p_{\text{H}_2\text{O}})_1$ на долю полного объема газа в установке \mathcal{V}_G , поступающую в ловушку в единицу времени; эта доля равна отношению дебита к полному объему \mathcal{V}_G . Следовательно,

$$(\Delta p_{\text{H}_2\text{O}})_1 = \frac{dp}{dt} \frac{\mathcal{V}_G}{\Delta_{\text{цирк}}}. \quad (5.29)$$

Учитывая характеристики установки [20], можно рассчитать, что в экспериментах (рис. 2.9) максимальное значение $(\Delta p_{\text{H}_2\text{O}})_1$ в ходе одной и той же реакции изменяется от 0,5 см рт. ст. (эксперимент 8) до 2,8 см рт. ст. (эксперимент 1).

Эти значения представляют собой верхнюю границу ошибки, которую можно совершить при оценке реальных концентраций в реакторе.

Вообще уравнения типа (5.29) позволяют рассчитать аналогичные значения верхних границ для изменения концентрации в результате процессов переноса на этапе 1. Можно также убедиться в том, что подвод реагента и удаление жидкого или газообразного продукта происходят довольно быстро. Отметим, что среднее изменение концентраций в реакторе равно половине рассчитанного значения верхней границы. Однако использование этого значения гарантирует существенно большую надежность.

Проведенный выше расчет дает значения градиентов концентраций в направлении жидкого или газообразного потока или, по крайней мере, максимально возможное значение градиента, который может возникнуть в идеальном потоке, не подвергаемом никаким операциям перемешивания для выравнивания концентрации вдоль реактора. Эти соображения позволяют предсказать неоднородность в процессах превращения твердого вещества в различных частях твердого слоя.

5.3.2.2. Этап 2

Рассмотрим теперь методы расчета процессов переноса на этапе 2, т. е. процессов переноса в объеме жидкости или газа над неподвижным слоем.

а. Реакторы с неподвижной жидкостью или газом

Принцип приближения. Если через реактор не проходят газообразные потоки и если в реакторе нет приспособлений для перемешивания, то можно в грубом приближении считать жидкость или газ неподвижными и, следовательно, думать, что градиенты концентраций будут устанавливаться по всей толщине жидкости или газа. Точный расчет очень сложен. Заменим его простым приближением.

Предположим, что процесс диффузии в разумно выбранном слое толщиной z_D квазистационарен в направлении, перпендикулярном слою. Рассмотрим плоскость на высоте $z_F/2$, где z_F — высота слоя жидкости или газа над твердым телом (рис. 5.7). Поток, проходящий через эту плоскость, при-

ИЗУЧЕНИЕ ДИФФУЗИИ МЕЖДУ РЕАКТОРОМ И ВЫНОСНОЙ ЛОВУШКОЙ (УСТАНОВКА № 4)

Установка изображена на рис. 4.12. Сечение трубки, соединяющей реактор и ловушку, равно 5 см^2 . Длина диффузионного пути равна 10 см . Был проведен расчет влияния процессов диффузии в экспериментах, изображенных на рис. 5.6, для различных степеней превращения, рассчитываемых из величины давления в установке (первый столбец). Нумерация экспериментов сохранена прежней.

Количество газа в реакторе выражено через величину объема V_t , приведенного к 20°C . Эта величина дана во втором столбце. В третьем столбце приведена скорость реакции, измеренная по уменьшению полного давления в минуту. Перевод величины скорости в единицы моль/с осуществляется с помощью соотношения

$$V_t \text{ (моль/с)} = V_t \text{ [(см рт. ст.)/мин]} \frac{V^\circ G}{24000} \frac{1}{76} \frac{1}{60} \quad (5.1.4)$$

Поток Φ , в соединительной трубке определяли путем деления скорости на сечение соединительной трубки, равное 5 см^2 (четвертый столбец). Произведение ($Dp_{\text{полн}}$) коэффициента взаимной диффузии на полное давление равно $0,850 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{атм}$ при 20°C (приложение 1). Точный расчет [18] позволяет получить из этой величины значение коэффициента диффузии при температуре эксперимента. Используемое приближение вполне достаточно для наших целей: известно, что коэффициент диффузии зависит от температуры по некоторому степенному закону с показателем, изменяющимся в пределах $1,5-2$. Для расчета значения ε с *запасом* была использована цифра 2 для показателя степенного закона при температуре. Имено из этих соображений в величину Φ введен эффективный коэффициент (пятый столбец), приводящий к некоторому завышению величины потока. Учет этого коэффициента происходил автоматически, так как предпологаемость, что частицы на протяжении всего диффузионного пути находятся при температуре реактора, т. е. при более высокой температуре, чем на самом деле.

Концентрации, выраженные в моль/см³, рассчитаны для 20°C , а не для истинной температуры газа вдоль диффузионного пути. Значения концентрации получены при умножении давления p рассматриваемого вещества на величину $\frac{1}{76} \frac{1}{24000}$.

Значения относительного изменения концентрации рассчитаны по формулам (5.16) и (5.17), которые с учетом изложенного выше можно записать в следующем общем виде:

$$\varepsilon = V_t \text{ [(см рт. ст.)/мин]} \frac{V^\circ G}{24000} \frac{1}{76} \frac{1}{60} \frac{1}{5} \frac{10}{p} \frac{1}{76} \frac{1}{24000} \frac{1}{(Dp_{\text{полн}})} \frac{1}{p_{\text{полн}}} \quad (5.1.2)$$

ИЛИ

$$\varepsilon = 4,39 \cdot 10^{-4} \frac{V^\circ G p_{\text{полн}}}{(Dp_{\text{полн}}) p} V_t \text{ [(см рт. ст.)/мин]}. \quad (5.1.3)$$

	$p_{\text{полн}}$, см рт. ст.	$V^\circ G$ (приве- денный к 20°C , 76 см рт. ст.), см^3	V_t , (см рт. ст.)/мин	$10^6 \Phi_1$ [Φ_1 в моль/(см ² ·с)]	$Dp_{\text{полн}}$, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{атм}$	p_{H_2} , см рт. ст.	ε_{H_2}	$p_{\text{H}_2\text{O}}$, см рт. ст.	$\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}$
Эксперимент 1; $221,5^\circ \text{C}$	60	261	6,4	3,1	2,42	60	0,30	1 а)	18 а)
Ловушка при -78°C	40	261	5,4	2,6	2,42	40	0,25	1 а)	10 а)
($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0$)	20	261	4,6	2,2	2,42	20	0,22	1 а)	4,5 а)

Эксперимент 2; 221,5 °С	60	261	4,7	2,2	2,42	41	0,33	19	0,70
Ловушка при 65,3 °С ($P_{H_2O} = 19$ см рт. ст.)	45	261	4,2	2,0	2,42	26	0,34	19	0,47
	30	261	2,0	0,95	2,42	11	0,26	19	0,15
Эксперимент 3; 192 °С	70	267	0,66	0,32	2,14	54,8	0,048	15,2	0,173
Ловушка при 60,4 °С ($P_{H_2O} = 15,2$ мм рт. ст.)	50	267	0,58	0,28	2,14	34,8	0,047	15,2	0,109
	30	267	0,31	0,15	2,14	14,8	0,036	15,2	0,035
Эксперимент 4; 192 °С	70	267	0,66	0,32	2,14	70	0,038	1 а)	2,7 а)
Ловушка при -78 °С ($P_{H_2O} = 0$)	50	267	0,63	0,31	2,14	50	0,036	1 а)	1,8 а)
	30	267	0,55	0,27	2,14	30	0,031	1 а)	0,93 а)

а) В случае, когда давление паров в ловушке теоретически равно нулю, величина ϵ не может быть рассчитана непосредственно из уравнения (5.1.3), так как в обратном пропорциональна давлению в ловушке. Однако можно учесть, что в действительности в ловушке существует некоторое давление паров воды. К сожалению, это трудно рассчитать. Поэтому лучше произвольно принять давление паров воды равным некоторому значению и вычислить градиент соответствующей концентрации. Это даст порядок абсолютного значения давления паров воды в реакторе. Если произведение $P_{H_2O} (1 + \epsilon_{H_2O})$ близко в целом к величине градиента, то рассчитанные значения уже больше не зависят от произвольно выбранного значения давления

Таблица 5.2
ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСИ НИКЕЛЯ ВОДОРОДОМ. СРАВНЕНИЕ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ, ИЗМЕРЕННЫХ НА УСТАНОВКАХ № 3 И 4

В реакциях использованы идентичные образцы окиси никеля в экспериментах, выполненные в обеих установках, относясь к одной серии. Степень восстановления окиси никеля в экспериментах, проведенных с помощью реактора № 3, изменялась от 17 до 29%, а с помощью реактора № 4 — от 17 до 39%.

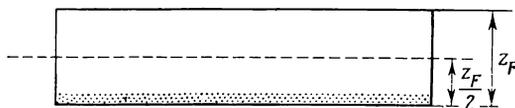
Скорости реакции измерены при давлении водорода, равном 50 см рт. ст.; давление паров воды равно нулю в установке № 3 и должно быть такое же в установке № 4. В первом случае пары воды конденсируются в процессе циркуляции в ловушке, охлажденной сухим льдом, во втором — пары воды вымораживаются в выносной ловушке, охлаждаемой сухим льдом.

Скорости реакции k' выражены в долях твердого реагента, восстанавливающегося за минуту. Это связано с тем, что объем установки № 3 в 2,21 раза больше объема установки № 4, и поэтому нельзя непосредственно сравнивать скорости, если они рассчитаны по уменьшению давления в минуту и выражены в единицах давления.

		152,7	165,0	173,5	180,2	187,2	192,0	198,6	200,3	202,5	211,0	221,5
$k'_e \cdot 10^3$ (k'_e , мин ⁻¹)	Установка № 3	0,418	0,317	0,512	0,836	2,310	0,273 а)	2,90	3,42	3,92 а)	1,68	2,60 а)
	Установка № 4											

а) Эти значения относятся к кривым 4, 5 и 1 на рис. 5.6 в порядке возрастания температуры.

мерно равен половине полного потока реакции, так как он обусловлен изменением состава в верхней половине объема жидкости или газа. Если в уравнении для ε использовать полное значение потока, соответствующее реакции, и заменить путь z_D на полувысоту $z_F/2$, то можно получить значение ε от избытка относительной разности между концентрацией на уровне



Р и с. 5.7.

контура твердого тела и средней концентрацией жидкости или газа. Это значение обычно определяется путем измерений. Существование конвекции в объеме жидкости или газа увеличивает степень безопасности.

Примеры расчета. Проиллюстрируем этот способ расчета двумя типичными примерами.

В качестве первого примера возьмем реактор в установке № 4, только что проанализированной с точки зрения переноса на этапе 1. Сравнения с расчетами, представленными в табл. 5.1, будет достаточно для определения порядка величины изменения концентрации благодаря процессам переноса на этапе 2.

Слой порошка твердого вещества в этой системе имеет ширину приблизительно 2 см и длину 10 см. Он расположен на дне цилиндрической реакционной камеры длиной 12 см и диаметром несколько меньше 4 см. Чтобы получить значение верхней границы изменения концентраций, примем, что величина поверхности, через которую проходит диффузионный поток, равна площади контура твердого вещества, т. е. 20 см². Эта величина меньше площади среднего сечения реактора (48 см²). Рассматриваемый поток в 4 раза слабее потока на этапе 1. Диффузионный путь равен половине диаметра трубки (2 см). Это значение можно сравнить с длиной соединительной трубки между реактором и ловушкой (10 см). Применяя уравнение (5.16) или (5.17), можно показать, что изменение концентраций, обусловленное процессами переноса на этапе 2, примерно в 20 раз меньше соответствующего изменения концентраций на этапе 1. Следовательно, влияние диффузии на этом этапе пренебрежимо мало.

В качестве второго примера рассмотрим реактор, использованный Ванденбошем и Юнгерсом [21] для изучения влияния процессов диффузии в газообразной фазе в реакциях гидрирования этилена и пропилена на палладиевом катализаторе. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 1.2. Из этого рисунка видно, что диффузия в газообразной фазе полностью лимитирует процесс при температурах -20°C (для первой реакции) и выше 0°C (для второй). Основываясь на рассчитанных значениях ε , можно вполне удовлетворительно предсказать положение переходной зоны между двумя предельными случаями, где скорость всего процесса определяется или только химической стадией, или только диффузией: из данных табл. 5.3 следует, что на скорость первой реакции диффузия не оказывает практически никакого влияния вплоть до -60°C , а на скорость второй — вплоть до -40°C . Однако значительные по величине градиенты концентраций устанавливаются в системе при несколько более высоких температурах, а именно когда величина ε близка к единице. Существует приблизительное согласие между рассчитанным положением переходной температурной зоны и положением переходной зоны, наблюдаемой экспериментально.

Этот пример показывает применимость выводов на основе предложенного здесь приближенного метода расчета.

Таблица 5.3

ПРИБЛИЖЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ
В НЕПОДВИЖНОМ ГАЗЕ, НАХОДЯЩЕМСЯ НАД СЛОЕМ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА ^{a)}

Использованная Ванденбошем и Юнгерсом установка для наблюдения за диффузионными процессами в газообразной фазе представляет собой вертикальный цилиндр длиной 32 см (z_F), диаметром 1,8 см (площадь сечения $2,5 \text{ см}^2$), на дне которого находится твердый катализатор. Рассчитаем влияние процессов переноса вещества на ход реакции в случае восстановления этилена и пропилена, катализированных палладием (рис. 1.2).

В первом столбце указана температура опытов, во втором — приведены данные о количестве газа в реакторе. Это количество выражено величиной $\%_G$, приведенной к 20°C и 76 см рт. ст. Остальная часть таблицы разделена пополам. В первой половине представлены данные, относящиеся к системе с этиленом, а во второй — с пропиленом. В каждой из частей в первом столбце даны величины скоростей гидрирования в начале реакции.

Газообразная смесь в реакторе состоит из трех компонент (водород, олефин и продукт реакции — насыщенный углеводород). Приближенный расчет изменений концентраций сложен, если не учитывать особенностей системы. Заметим, что водород диффундирует гораздо быстрее, чем углеводороды. Прямыми экспериментами показано, что его распределение остается однородным в реакторе даже в том случае, когда существуют заметные градиенты концентрации других газов [21]. Следовательно, нужно только рассчитать изменение концентраций для остальных компонент. Довольно трудно вычислить истинные коэффициенты диффузии этих газов в смеси. Первый приближенный расчет для ϵ можно сделать, используя вычисленное значение [21] коэффициента взаимной диффузии олефина и насыщенного углеводорода при 25°C . Более точные расчеты ϵ основаны на величинах коэффициентов диффузии при 25°C , определенных авторами рассматриваемых экспериментов.

В таблице приведены оба значения ϵ . Они получены с помощью формулы типа (5.1.2), приведенной в табл. 5.1. Эта формула получена заменой использованного ранее сечения диффузионного потока (5 см^2) на сечение в данном случае ($2,5 \text{ см}^2$) и заменой диффузионного пути (10 см) на полувысоту газообразного слоя (16 см).

Использованная формула недостаточно строга. При вычислении могут получиться значения ϵ больше единицы, что физически невозможно. Эти значения в таблице приведены в скобках.

T, °C	$\%_G$ (приведенный к 20°C и 76 см рт. ст.), см^3	Этилен начальные условия: $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = p_{\text{H}_2} = 20 \text{ см рт. ст.}$ $p_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0$			Пропилен начальные условия: $p_{\text{C}_3\text{H}_6} = p_{\text{H}_2} = 10,5 \text{ см рт. ст.}$ $p_{\text{C}_3\text{H}_8} = 0$		
		$Vt \text{ нач.}$ (см рт. ст.)/мин	$Dp_{\text{полн}} =$ $= 0,109 \text{ см}^2/\text{с}$ $\epsilon_{\text{C}_2\text{H}_4}$	$Dp_{\text{полн}} =$ $= 0,174 \text{ см}^2/\text{с}$ $\epsilon_{\text{C}_2\text{H}_4}$	$Vt \text{ нач.}$ (см рт. ст.)/мин	$Dp_{\text{полн}} =$ $= 0,063 \text{ см}^2/\text{с}$ $\epsilon_{\text{C}_3\text{H}_6}$	$Dp_{\text{полн}} =$ $= 0,104 \text{ см}^2/\text{с}$ $\epsilon_{\text{C}_3\text{H}_6}$
-60	113	0,062	0,18	0,11	0,008	0,04	0,02
-40	103	0,35	0,93	0,58	0,059	0,27	0,16
-20	95	1,50	(3,7)	(2,3)	0,28	(1,2)	0,73
0	88	1,63	(3,7)	(2,3)	0,99	(3,9)	(2,4)
25	81	1,76	(3,7)	(2,3)	1,12	(4,0)	(2,4)
40	77	1,85	(3,7)	(2,3)	1,20	(4,1)	(2,5)

^{a)} Расчеты проведены по данным работы: Vandenbosch J., Jungers J. C., Bull. Soc. chim., 1965, 804—813.

б. Реакторы с неподвижной жидкостью или газом. Диффузия в системе со сферической симметрией

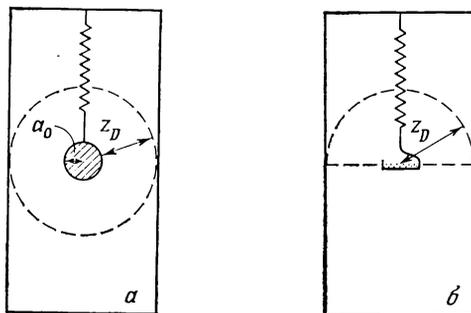
С помощью очень похожих приближений можно оценить влияние диффузии в системах с неподвижной атмосферой даже в тех случаях, когда нельзя считать, как это предполагалось выше, что все линии диффузионного потока параллельны друг другу.

В качестве примера рассмотрим превращение кристалла или компактной таблетки, подвешенной в термовесовой установке. Предположим, что твердое тело в грубом приближении представляет собой сферу радиусом a_0 и что диффузия продукта происходит в радиальном направлении поперек слоя толщиной z_D , который оказывает сопротивление движущимся частицам.

Под толщиной z_D подразумевается, например, диаметр реакционной камеры (рис. 5.8, а). В простейшем случае, когда в инертной атмосфере диффундирует только один газообразный продукт, рассмотрение квазистационарного диффузионного режима приводит к следующему выражению [17]:

$$\Phi_{ceP} = D_{PI} \frac{C_F}{C_{I\text{геом}}} \left(\frac{1}{z_D} + \frac{1}{a_0} \right) [C_P(0) - C_P]. \quad (5.30)$$

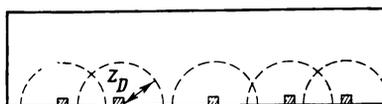
Поток, фигурирующий в этом уравнении, отнесен к площади внешнего контура сферы, $C_{I\text{геом}}$ — среднее геометрическое концентраций инертного



Р и с. 5.8.

вещества на поверхности твердого тела и в объеме, $C_P(0)$ и C_P — концентрации продукта на поверхности твердого тела и в объеме соответственно.

Используя уравнение (5.30), выведем приближенную формулу, которую



Р и с. 5.9.

можно использовать не только для описания диффузии газообразного продукта, но и для диффузии газообразного реагента в инертной атмосфере. Запишем ее в следующем виде:

$$\varepsilon = \frac{C_I}{C_F} \frac{|\Phi_{ce}|}{CD} \frac{1}{\frac{1}{z_D} + \frac{1}{a_0}}, \quad (5.31)$$

где ε , $|\Phi_{ce}|$ и C относятся в зависимости от ситуации к реагенту или к продукту; D — коэффициент диффузии вещества в инертной атмосфере. Для простоты концентрация инертного вещества в объеме газа заменена на среднюю геометрическую концентрацию.

Эту формулу можно использовать, даже когда твердое вещество представляет собой порошок, размещенный на пластинке в термовесовой установке (рис. 5.8, б). В этом случае диффузионный поток необходимо отнести к площади лодочки, радиус которой равен a_0 .

Формула (5.31) может быть использована и для изучения диффузии в плоских реакторах, на дне которых находится несколько таблеток и и кристаллов (рис. 5.9). За величину диффузионного пути можно принять высоту или полувысоту газообразного слоя над твердым реагентом.

в. Проточные реакторы. Принципы приближения

Рассмотрим теперь реакторы, содержащие неподвижный слой, над которым проходит поток жидкого или газообразного вещества.

Как и в случае систем с неподвижной жидкой или газообразной фазой, в качестве диффузионного пути можно выбрать полувысоту жидкого или газообразного слоя. Однако, если в потоке происходит интенсивное перемешивание, необходимо гораздо точнее оценивать величину относительного изменения концентраций.

Соотношения, используемые в технологии для переноса вещества, позволяют в большинстве случаев свести эту проблему к описанию процессов с участием твердого слоя, расположенного на дне реактора, процессов с участием зерен или пластинок разнообразной формы, взвешенных в потоке жидкости или газа. Обсудить все случаи подробно не представляется возможным.

Рассмотрим наиболее важный в практическом отношении реактор с плоским дном, примером которого может служить реактор, изображенный на рис. 4.5; это позволит проиллюстрировать один из методов, который наряду с простыми приближениями был развит выше для описания процессов переноса тепла. Кроме того, покажем, как можно использовать в упрощенной форме соотношения, найденные в технологии переноса.

Будут также рассмотрены реакторы цилиндрической формы, для которых оценивается эффективность переноса между твердым слоем, занимающим только часть стенок реактора, и потоком. Будем считать, что твердый слой представляет собой плоскую пластинку, одна сторона которой омывается жидкостью или газом.

Перейдем теперь к выводу уравнений, используемых в этих случаях.

Цилиндрический реактор. Прежде всего необходимо выяснить, в каком режиме, ламинарном или турбулентном, находится поток, протекающий через цилиндрический реактор. Известно, что характер режима определяется величиной числа Рейнольдса, для расчета которого в случае цилиндрической трубы можно использовать формулу

$$\mathcal{R}_{\text{цил}} = \frac{U_F d}{\nu_{\text{вязк}}}, \quad (5.32)$$

где U_F — средняя скорость жидкости или газа в трубе, d — диаметр трубы, $\nu_{\text{вязк}}$ — кинематическая вязкость жидкости или газа. Известно, что кинематическая вязкость, единицей которой служит стокс, связана с динамической вязкостью $\mu_{\text{вязк}}$ (пуаз) следующим соотношением:

$$\nu_{\text{вязк}} = \frac{\mu_{\text{вязк}}}{\rho_F}, \quad (5.33)$$

где ρ_F — плотность жидкости или газа.

В случае цилиндрической трубы поток можно считать ламинарным, если число Рейнольдса меньше примерно 2000, и турбулентным, если оно превышает 2500—4000.

Используя установленные соотношения между эффективностью переноса вещества и различными гидродинамическими величинами, от которых зависит эффективность переноса [6], можно вывести формулы, на которых основывается расчет величин изменения концентраций. Эти формулы будут выведены для смеси двух жидких или газообразных веществ А и В (реагент, продукт или инертное вещество). Поток считается положительным, если он направлен от стенок реактора к жидкости или газу.

В случае ламинарного режима можно воспользоваться классическим соотношением, которое, если произвести некоторые преобразования и пре-

небредь зависимостью вязкости от состава, принимает следующую форму:

$$\frac{d(C_B\Phi_A - C_A\Phi_B)}{\varepsilon C_A C_F D_{AB}} = 1,86 \left(\mathcal{R}_{\text{цил}} \frac{\mu_{\text{вязк}}}{\rho_F D_{AB}} \frac{d}{l} \right)^{1/3}, \quad (5.34)$$

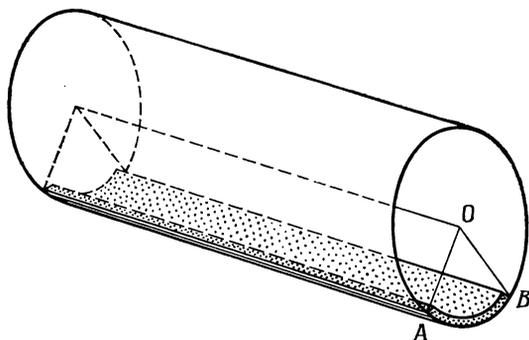
где C_F , как и раньше, — полная концентрация жидкости или газа, l — длина рабочего участка трубы, где происходит обмен.

В преимущественно турбулентном режиме ($\mathcal{R}_{\text{цил}} > 10\,000$) можно записать аналогичное соотношение в упрощенной форме:

$$\frac{d(C_B\Phi_A - C_A\Phi_B)}{\varepsilon C_A C_F D_{AB}} = 0,026 \mathcal{R}_{\text{цил}}^{0,8} \left(\frac{\mu_{\text{вязк}}}{\rho_F D_{AB}} \right)^{1/3}. \quad (5.35)$$

В промежуточной области ($2000 < \mathcal{R}_{\text{цил}} < 10\,000$) никакие соотношения не приводят к удовлетворительным результатам.

Эти уравнения можно легко преобразовать и получить уравнения для расчета относительного изменения концентрации ε_A на этапе 2 процесса



Р и с. 5.10.

переноса вещества внутри цилиндрического реактора с неподвижным слоем. Для этого рассмотрим поток Φ_{ceA} на уровне внешнего контура твердого тела. Этот поток представляет собой отношение полного количества молей вещества, покинувших или адсорбировавшихся на твердом слое за единицу времени, к площади внешнего контура твердого тела. Эта величина и вводится в уравнения (5.34) и (5.35). Такая замена эквивалентна приближению, в котором предполагается, что процесс происходит точно так же, как если бы в нем участвовала вся внутренняя поверхность стенок цилиндрической трубы. Уравнения, приведенные выше, выведены именно в рамках этого предположения. Интуитивно можно понять, что рассчитанное значение ε выше истинного. В силу цилиндрической симметрии это значение характеризует процесс между слоем твердого вещества и потоком жидкости или газа, заключенным в объеме, который ограничен этим слоем и двумя плоскостями, проведенными мысленно через ось реактора и границы твердого слоя (объем OAB на рис. 5.10). Роль вещества, находящегося вне этого объема, проявляется в облегчении условий переноса.

Удобно написать соотношение

$$\Phi_{ceB} = u_B \Phi_{ceA}, \quad (5.36)$$

где u_B — константа, которая может быть положительной, отрицательной, равной нулю или бесконечности. Значение этой константы зависит от относительной роли веществ А и В (реагент, продукт или инертное вещество) в процессах переноса, а также от стехиометрии реакции. Знак константы определяется в соответствии с изложенными выше правилами для знака потока.

Подставляя в уравнения (5.34) и (5.35) вместо Φ_A величину Φ_{ceA} и вместо l длину x_{ce} твердого слоя в направлении оси цилиндра, можно получить искомые соотношения в следующем виде:

($\mathcal{R}_{\text{цпл}} < 2000$)

$$\varepsilon_A = 0,54 \Phi_{\text{сеА}} \left[\frac{1}{C_A} - \frac{1+u_B}{C_F} \right] \frac{1}{D_{\text{АВ}}^{2/3}} d^{1/3} x_{\text{се}}^{1/3} U_F^{-1/3}, \quad (5.37)$$

($\mathcal{R}_{\text{цпл}} > 10\,000$)

$$\varepsilon_A = 38 \Phi_{\text{сеА}} \left[\frac{1}{C_A} - \frac{1+u_B}{C_F} \right] \frac{1}{D_{\text{АВ}}^{2/3}} d^{0,2} \nu_{\text{вязк}}^{0,47} U_F^{-0,8}. \quad (5.38)$$

Если число Рейнольдса, характеризующее поток, лежит в промежуточной области, то для оценки значения ε разумно взять наиболее неблагоприятное значение из рассчитанных по уравнениям (5.37) и (5.38).

Плоский твердый слой. Рассмотрим теперь процессы переноса в случае, когда твердый слой — плоская пластинка, одна из сторон которой омывается потоком.

Будем считать, что на достаточно далеких расстояниях от твердого тела поток характеризуется скоростью U_F , которую отождествим со средней измеряемой скоростью циркуляции.

Известно, что скорость жидкости или газа вблизи пластинки уменьшается. При этом происходит образование слоя, в котором движение жидкости или газа заторможено. Этот слой называется *пограничным*. Его толщина, определяющая эффективность переноса, в большинстве случаев рассчитывается эмпирически. Считается, что толщина пограничного слоя равна расстоянию, на котором скорость жидкости или газа становится равной $0,99 U_F$.

В зависимости от скорости U_F и расстояния x между передним концом пластинки, встречающим поток, и данной точкой пограничный слой, прилегающий к твердому телу, может быть как ламинарным, так и турбулентным. В большинстве случаев пограничный слой состоит из двух частей: ламинарной со стороны набегающего потока и турбулентной, следующей за ламинарной.

Определим, как обычно, число Рейнольдса относительно каждой точки пластинки с абсциссой x :

$$\mathcal{R}_{\text{пл}} = \frac{U_F x}{\nu_{\text{вязк}}}. \quad (5.39)$$

Точка перехода от ламинарного слоя к турбулентному соответствует такому расстоянию x_t от края, обращенного к потоку, на котором число Рейнольдса становится равным значению порядка 10^5 или 10^6 . Поскольку в ламинарном режиме эффективность процессов переноса ниже, чем в турбулентном, интересно оценить величину ламинарного слоя, чтобы подтвердить надежность расчетов. Запишем

$$x_t \simeq 10^6 \frac{\nu_{\text{вязк}}}{U_F}. \quad (5.40)$$

Пусть z_D — толщина пограничного слоя, которую можно рассчитать из формул, пригодных для случая ламинарного и турбулентного слоя:

ламинарный слой

$$z_D = 4,64 x^{1/2} \nu_{\text{вязк}}^{1/2} U_F^{-1/2}, \quad (5.41)$$

турбулентный слой

$$z_D = 0,376 x^{0,8} \nu_{\text{вязк}}^{0,2} U_F^{-0,2}. \quad (5.42)$$

Из этих формул следует, что эффективность переноса вещества зависит от гидродинамического режима.

Если пограничный слой ламинарен по всей пластинке, т. е. если длина $x_{\text{се}}$ порошкообразного слоя меньше x_t , то имеем уравнение

$$\frac{\Phi_{\text{се}}}{\varepsilon C} \frac{1}{U_F} = 0,664 \left(\frac{\nu_{\text{вязк}}}{U_F x_{\text{се}}} \right)^{1/2} \left(\frac{D}{\nu_{\text{вязк}}} \right)^{2/3}. \quad (5.43)$$

Эта формула идентична классической формуле [17], за исключением того, что средняя величина разности концентраций рассматриваемых частиц (реагент или продукт) между концентрацией на поверхности внешнего контура твердого тела и концентраций в объеме жидкости или газа выражена произведением ϵC . Средний поток Φ_{ce} отнесен к внешнему контуру твердого тела.

Аналогичные эмпирические соотношения могут быть использованы и в случае преимущественно турбулентного слоя. Однако приходится сильно варьировать эти соотношения и область их применимости, чтобы результаты, получаемые с помощью этих уравнений, были достаточно точными. Приведем здесь одну из наиболее простых формул, которая может служить прототипом для остальных [6, 17]. Это формула Чилтона и Кольбурна. Отметим, что эта формула позволяет сделать только довольно грубые оценки. Запишем ее в виде

$$\frac{\Phi_{ce}}{\epsilon C} \frac{1}{U_F} = 0,037 \left(\frac{v_{\text{вязк}}}{U_F x_{ce}} \right)^{0,2} \left(\frac{D}{v_{\text{вязк}}} \right)^{2/3}. \quad (5.44)$$

Из формул (5.43) и (5.44) можно получить выражения для величины ϵ :

$$\begin{array}{c} \text{ламинарный слой} \\ \epsilon = 1,5 \frac{\Phi_{ce}}{C} \frac{1}{D^{2/3}} x_{ce}^{1/2} v_{\text{вязк}}^{1/6} U_F^{-1/2}, \end{array} \quad (5.45)$$

$$\begin{array}{c} \text{турбулентный слой} \\ \epsilon = 27 \frac{\Phi_{ce}}{C} \frac{1}{D^{2/3}} x_{ce}^{0,2} v_{\text{вязк}}^{0,47} U_F^{-0,8}. \end{array} \quad (5.46)$$

В случае реактора, изображенного на рис. 4.5, пограничный слой ламинарен: расчет показывает, что при этой скорости газообразного потока турбулентность может установиться только на расстоянии нескольких метров от конца пластинки, обращенного к потоку (воспользовавшись характеристиками трубы, через которую проходит газообразный поток, можно рассчитать число Рейнольдса, которое оказывается примерно равным 3, что подтверждает представление о ламинарности).

В табл. 5.4 приведены данные по относительному изменению концентраций водорода, рассчитанные как по формуле (5.45), так и более простым методом, использованным для реакторов с неподвижной жидкой или газообразной фазой. Эти значения, так же как и аналогичные значения для паров воды, пригодны для использования в нормальных условиях. Однако расчеты показывают, что в очень быстро протекающих экспериментах может возникать значительное давление паров воды на уровне внешнего контура твердого тела. В этой ситуации рециркуляция становится неэффективной для удаления паров воды, образующейся в реакторе: из расчетов, выполненных в разд. 5.3.2.1, следует, что парциальное давление паров воды может достигать величин от 0,5 до 2,8 см рт. ст. в объеме газа, находящегося в реакторе. Одновременное протекание этих двух явлений подтверждается уменьшением кажущейся энергии активации процесса восстановления окиси меди в экспериментах, проведенных при температурах выше 158 °С [22].

Заметим, что значения ϵ , найденные с помощью формулы (5.45), гораздо выше значений, полученных из более простых соображений. Это обусловлено незначительной скоростью рециркуляции газа, что приводит к очень большой толщине пограничного слоя, превышающего диаметр реактора: согласно формуле (5.41), толщина слоя в середине реактора равна 6 см, а в конце реактора 9 см. Таким образом, представление о твердом слое, как о пластинке, омываемой газообразным потоком, плохо применимо в данном случае. Однако рассмотренные здесь примеры использования этих формул достаточно поучи-

ПРИБЛИЖЕННЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ В ГАЗООБРАЗНОМ ПОТОКЕ,
ОМЫВАЮЩЕМ ТВЕРДЫЙ РЕАГЕНТ^{а)}

Рассматриваемые процессы осуществлены в реакторе с неподвижным слоем, через который проходит газообразный поток (рис. 4.5). Расчеты проведены для случая восстановления окиси кадмия водородом при 380,5 и 318 °С по результатам, представленным на рис. 2.4, и для случая восстановления окиси меди при 158 и 123,5 °С с искусственным зародышеобразованием (кривые 1 и 8 на рис. 2.9). Первая реакция в каждом из этих процессов относится к классу наиболее быстрых реакций, которые можно исследовать с помощью такой аппаратуры. Две другие, изученные при более низких температурах, проводились в нормальных для данной аппаратуры условиях.

Слой порошкообразного твердого вещества (1 г в каждом опыте) находился на дне реактора. Форма слоя — приблизительно прямоугольная с длиной 10 см (x_{ce}) и шириной 2 см. Для определения средней величины диффузионного потока его рассматривали относительно поверхности площадью 20 см².

В таблице наряду с условиями проведения каждого эксперимента даны значения $\gamma^{\circ}G$ объема газа, находящегося в реакторе, приведенные в каждом случае к 20 °С и атмосферному давлению (третий столбец).

В четвертом столбце представлены значения максимальной скорости, наблюдаемой в ходе процесса. Скорость выражена в долях твердого реагента, превращающегося за единицу времени: она определяется непосредственно из кривых, приведенных на рис. 2.4 и 2.9. В пятом столбце собраны значения скорости потока соответствующего вещества.

В шестом столбце даны значения коэффициентов взаимной диффузии водорода и паров воды при соответствующей температуре и давлении 60 см рт. ст. Это давление представляет собой среднее давление в ходе реакции. Коэффициент диффузии рассчитан на основе значения при 20 °С и 76 см рт. ст. (0,850 см²/с) в предположении, что он пропорционален абсолютной температуре в степени 1,5 и обратно пропорционален давлению.

Коэффициент динамической вязкости для газообразной смеси принят равным 10–4П при 100 °С [экспериментальное значение для паров воды равно 1,27·10–4П, а значение для водорода, рассчитанное по обычно используемым соотношениям (см. приложение 1 или работу [6]), составляет 0,92·10–4П]. Коэффициент вязкости рассчитан на основе того, что в рассматриваемой области температур и давлений он пропорционален корню квадрата из абсолютной температуры и практически не зависит от давления (приложение 1). С учетом значений для плотности газа, которую предполагают равной плотности чистого водорода, вычислен коэффициент кинематической вязкости $\nu_{\text{вязк}}$ при температуре эксперимента и при давлении 60 см рт. ст.; соответствующие значения приведены в седьмом столбце.

Дебит газа в процессе циркуляции, измеренный при 20 °С, примерно равен 400 см³/мин. С учетом площади сечения реактора (5 см²) и температуры, при которой находится газ, можно определить, что средняя скорость потока равна приблизительно 3 см/с для процесса восстановления окиси кадмия и 2 см/с для процесса восстановления окиси меди. Эти очень низкие значения соответствуют ламинарному течению.

Формула (5.45) позволяет оценить величины относительной разности концентраций водорода ϵ_{H_2} между контуром слоя твердого вещества и объемом газа (восьмой столбец). В девятом столбце даны те же величины, рассчитанные по формуле (5.16) в предположении, что диффузионный путь равен половине диаметра реактора (1,5 см).

Оценку относительного изменения концентрации воды можно получить точно так же, как это делалось для табл. 5.1, выбирая для концентрации пекоторое произвольное значение и замечая, что величина ϵ для компонента смеси обратно пропорциональна парциальному давлению этого компонента: расчет может быть также основан на значениях ϵ_{H_2} , приведенных в этой таблице.

	Т, °С	η^{20}_G (приведенный к 20 °С и 76 см рт. ст.), см ² /с	$10^2 \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{макс}}$ [$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{макс}}$ в мин ⁻¹]	$10^6 \Phi_{ce}$ [Φ_{ce} в моль/(см ² ·с)]	D (для $p_F = 60$ см рт. ст.), см ² /с	Увязк (для $p_F = 60$ см рт. ст.), см ² /с	ν_{H_2} для $p_F = 60$ см рт. ст., [формула (5.16)]	ν_{H_2} для $p_F = 60$ см рт. ст. (газ предпологается неподвижным)
CdO	380,5	376	4,00	0,260	3,6	4,6	0,026	0,0073
$M_M = 128,41$	318	382	0,763	0,0495	3,1	3,9	0,005	0,0015
CuO	158	404	5,55	0,581	1,9	2,4	0,064	0,020
$M_M = 79,54$	123,5	412	0,855	0,089	1,7	2,2	0,009	0,003

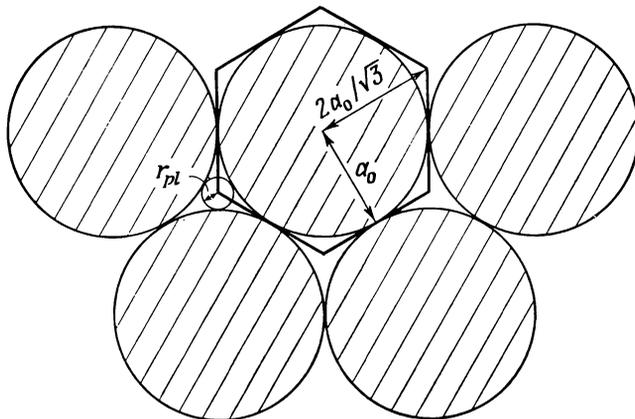
а) Расчет выполнен по результатам следующих работ: Pouchot M. T., Verhoeven W., Delmon B., Bull. Soc. chim., 1966, 911—917; Verhoeven W., Delmon B., *ibid.*, 1966, 3065—3073.

тельны. Они показывают, что необходимо критически относиться к результатам, полученным с помощью формул, взятых из работ по переносу вещества. Более того, они демонстрируют степень применимости простых приближений при анализе результатов.

5.3.2.3. Этап 3

а. Принципы приближения

Выше был рассмотрен перенос вещества через жидкий или газообразный слой. Площадь поперечного сечения диффузионного потока принималась равной площади внешнего контура твердого тела \mathcal{S}_{ce} . Диффузионные потоки на этапе 3 возникают только в свободном пространстве между зернами. Если



Р и с. 5.11.

просуммировать площади сечений всех каналов в плоскости, параллельной внешнему контуру твердого тела, то можно видеть, что доступная диффузионному потоку площадь значительно меньше \mathcal{S}_{ce} . Что касается диффузионного пути, то его величина определяется извилистостью промежутков между зернами. Кроме того, не все диффундирующие частицы проходят одинаковый путь, так как длина пути определяется химическим превращением, происходящим по всей длине канала.

Теперь перейдем к оценке различных параметров, с помощью которых можно охарактеризовать перенос вещества на этапе 3.

Рассчитаем сначала площадь, доступную диффузионному потоку вещества. Предположим, что частицы в порошке представляют собой сферы радиусом a_0 с максимально плотной упаковкой (рис. 5.11). Длина стороны шестиугольника, описанного вокруг круга, равна $2a_0/\sqrt{3}$. Значит, площадь шестиугольника равна $2\sqrt{3}a_0^2$, а площадь пор — разности площадей шестиугольника и круга. Обозначим площадь пор через \mathcal{S}_{pl} . Тогда доля поверхности внешнего контура, занятая порами, составляет

$$\frac{\mathcal{S}_{pl}}{\mathcal{S}_{ce}} = \frac{2\sqrt{3}a_0^2 - \pi a_0^2}{2\sqrt{3}a_0^2}.$$

Следовательно,

$$\mathcal{S}_{pl} = 0,09\mathcal{S}_{ce}.$$

В действительности это значение определяет нижнюю границу для \mathcal{S}_{pl} , так как она получена в предположении плотной упаковки, т. е. когда сво-

бодное пространство между зернами минимально, а такие случаи обычно не реализуются. Часто предполагают, что только половина площади внешнего контура занята зернами. Это означает, что отношение \mathcal{S}_{pl} к \mathcal{S}_{ce} равно 0,5. Однако для проводимых расчетов грубо можно принять несколько завышенное по сравнению с 0,09 значение: будем считать, что потоку внутри твердого слоя доступна только одна десятая часть поверхности внешнего контура:

$$\mathcal{S}_{pl} = 0,1 \mathcal{S}_{ce}. \quad (5.47)$$

Чтобы учесть извилистость свободного пространства, примем, что диффузионный путь равен удвоенной толщине слоя. Поскольку в реакции участвует весь объем порошка, через среднее сечение твердого слоя проходит поток, равный половине общего диффузионного потока. Толщину пористого слоя обозначим через z_{pl} . Эта величина будет фигурировать в уравнениях для ε .

Важно знать еще и другую величину, хотя она непосредственно не используется в уравнениях, а именно средний радиус пор между зернами. Дело в том, что если эти поры очень узкие, то диффузия будет подчиняться не макроскопическим законам, а законам молекулярного движения (режим Кнудсена). Из рис. 5.11 видно, что при плотной упаковке радиус поры r_{pl} можно рассчитать из следующего уравнения:

$$r_{pl} = a_0 \left(\frac{2\sqrt{3}}{3} - 1 \right),$$

$$r_{pl} = 0,155 a_0. \quad (5.48)$$

Если радиус пор меньше 100 Å, то практически всегда имеют дело с режимом Кнудсена. Если радиус пор больше 1000 Å, то в большинстве случаев можно считать, что диффузия происходит в соответствии с макроскопическими законами [23].

6. Применение

Воспользовавшись предыдущим описанием, можно сравнить процессы переноса на этапе 3 с процессами переноса на этапе 2 для рассмотренных ранее двух типов реакторов. Результаты расчетов приведены в табл. 5.5.

Это сравнение показывает существенную роль диффузионных процессов в экспериментах (рис. 5.6), выполненных на установке № 4. В этих опытах твердый слой был очень толстым ввиду большого количества образца.

Величина относительной разности концентраций на этапе 3 оказывает только незначительное второстепенное влияние на величину относительной разности концентраций между реактором и ловушкой (этап 1). Напомним, что эта же величина на этапе 1 в 20 раз больше аналогичной величины на этапе 2.

В экспериментах, выполненных в проточном реакторе с неподвижным слоем (рис. 4.5), диффузия в порошкообразном слое имеет важное значение.

Необходимо подчеркнуть, что этот результат получен только благодаря экспериментам, в которых небольшое количество образца было распределено на большой площади.

Несмотря на эти предосторожности, диффузия в порошкообразном слое может быть существенна в реакторах с неподвижным слоем.

В заключение отметим, что оценки, основанные на точно таких же принципах, позволяют показать, что в экспериментах Ванденбоша и Юнгера, результаты которых приведены в табл. 5.3, диффузия в слое катализатора играет второстепенную роль.

Таблица 5.5

СРАВНЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ НА ЭТАПАХ 2 И 3

В первом столбце собрана информация об используемой аппаратуре. Данные, необходимые для расчета значений ϵ на этапе 2 в случае экспериментов, выполненных на установке № 4, приведены в разд. 5.3.2.2. В случае установки, изображенной на рис. 4.5, эти данные собраны в табл. 5.4.

Во втором и третьем столбцах представлены соответственно приближенные размеры зерен твердого вещества и радиусы пор, рассчитанные по формуле (5.48). Четыре последующих столбца содержат вычисленные (приложение 1) значения коэффициентов Кнудсена D_K в соответствующих экспериментальных условиях; даны также их отношения к макроскопическим коэффициентам.

В восьмом и девятом столбцах указаны толщина поршкообразного слоя и отношение толщины слоя к величине диффузионного пути на этапе 2.

Учитывая принятое значение для отношения Φ_{pl}/Φ_{ce} , а также данные, приведенные в столбцах 6 или 7 и 9, можно найти отношение ϵ на этапе 3 к ϵ на этапе 2.

	2 α_0 , мк	r_{pl} , Å	D_{KH_2} , $\frac{cm^2}{c}$	D_{KH_2O} , $\frac{cm^2}{c}$	$\frac{D_{KH_2}}{D_{H_2, H_2O}}$	$\frac{D_{KH_2O}}{D_{H_2, H_2O}}$	$z \frac{pl'}{cm}$	$\frac{zpl}{zD}$	$\frac{\Phi_{pl}}{\Phi_{ce}}$	$\frac{(\epsilon_{H_2})_3}{(\epsilon_{H_2})_2}$	$\frac{(\epsilon_{H_2O})_3}{(\epsilon_{H_2O})_2}$
Установка № 4 (рис. 4.12)											
Восстановление NiO водородом	~ 1 [24]	800	1,2	0,4	$\frac{1}{2}$	$\frac{4}{6}$	0,4	$\frac{1}{5}$	10	4	12
Установка, изображенная на рис. 4.5 (экспериментальные данные в табл. 5.4)											
Восстановление CdO водородом	~ 0,3	200	0,35	0,12	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{30}$	0,02	$\frac{1}{70}$	10	1,3	4
Восстановление CuO водородом	От 1 до 5 [20]	От 800 до 4000	Макроскопический режим		~ 1	~ 1	0,02	$\frac{1}{70}$	10	~ $\frac{1}{7}$	~ $\frac{1}{7}$

5.3.2.4. Передача тепла

Изучение диффузионных процессов на этапе 4 проводится в следующем разделе, в котором этот этап рассмотрен одновременно для всех установок.

Настоящий раздел посвящен процессам теплопередачи в установках с неподвижным слоем. В качестве показательного примера достаточно воспользоваться реактором, изображенным на рис. 4.5. Это позволит понять принцип оценки градиентов температуры.

Все расчеты относятся к процессу восстановления окиси меди водородом при 158 °С (кривая 8 на рис. 2.9). Эта реакция очень экзотермична: при 158 °С выделяется 21,05 ккал/моль [25]. Этот эксперимент выбран потому, что в нем наблюдается наибольшая скорость процесса, которая допустима для установок данного типа. Поэтому рассчитанные различия в температурах будут представлять собой верхние границы возможных значений температурных изменений при нормальных условиях работы реактора.

Зная величину максимальной скорости $(d\alpha/dt)_{\text{макс}}$, наблюдаемой в реакции (табл. 5.4), можно рассчитать количество тепла, выделяющееся за минуту в точке максимума:

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{макс}} = \frac{21,05 \cdot 5,55 \cdot 10^{-2}}{79,54} = 1,46 \cdot 10^{-2} \text{ ккал/мин.}$$

Именно это значение и используется для последующих расчетов.

Многие расчеты относятся к теплопередаче в направлении, перпендикулярном слою с коэффициентом теплопроводности $\lambda_{\text{терм}}$. Если z — длина пути, на который передается тепло, \mathcal{S} — площадь сечения, доступная для теплопередачи, то разность температур на концах рассматриваемого отрезка ΔT можно определить с помощью следующей общей формулы:

$$\Delta T = \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{макс}} \frac{1}{\mathcal{S}} \frac{z}{\lambda_{\text{терм}}}. \quad (5.49)$$

Эта формула применяется ниже. Отметим, что рассчитанное таким способом изменение температуры представляет собой *абсолютную*, а не относительную величину, как в случае концентраций.

Соответствующие формулы для теплообмена, осуществляемого путем излучения, приведены ниже.

а. Теплопроводность на втором этапе

Процессы переноса на первом этапе играют второстепенную роль и поэтому рассматриваются только попутно. Перейдем ко второму этапу, где теплопередача происходит между внешним контуром твердого тела и окружающей его средой. Под этой средой подразумевается реактор, помещенный в печь, и проходящий через реактор газ. Температура среды постоянна и равна 158 °С.

Для отвода тепла реакции *a priori* существует много путей: *тепловое излучение, конвекция и теплопроводность* газа, а также *прямая передача при контакте* между твердым телом и дном реактора.

Оценим разность температур ΔT , которая будет наблюдаться между слоем и окружающей средой, если из всех возможных путей теплообмена сохранить только один. Отметим, что наиболее эффективному способу теплообмена будет соответствовать наименьшая разность температур ΔT . Именно эта разность температур и измеряется на опыте. Если же некоторые значения ΔT сравнимы, то можно рассчитать долю тепла, отводимую каждому из путей. Для этого нужно предположить, что доля отводимого тепла обратно пропорциональна рассчитанному значению ΔT . Реальную разность температур можно получить умножением значения ΔT на долю отводимого

тепла. Режим теплообмена на каждом пути предполагается квазистационарным. Отметим, что поглощение тепла самим реагентом пренебрежимо мало. Мольная теплоемкость окиси меди при 158 °С равна 11,34 кал/(°С·моль). Для нагрева подвергнутого восстановлению реагента (1 г) на 1 °С необходимо затратить 0,14 кал, что примерно в 10 раз меньше количества тепла, выделяемого в системе за минуту. Теплоемкость газа тоже невелика.

Теплопередача путем излучения. Прежде всего оценим разность температур $\Delta T_{\text{изл}}$, которую можно наблюдать в системе, если теплопередача осуществляется только за счет излучения. Нижнюю границу для этой величины можно получить, предполагая, что порошок частично восстановлен и что внутренние стенки реактора представляют собой черное тело.

Поскольку стенки реактора окружают твердое тело со всех сторон, они поглощают все лучи, исходящие от твердого тела. Для скорости теплообмена между твердым телом с температурой T_{ce} и стенками реактора (T) можно записать выражение

$$\frac{dQ}{dt} = \sigma_{SB} \mathcal{F}'_{ce} (T_{ce}^4 - T^4), \quad (5.50)$$

где σ_{SB} — постоянная Стефана — Больцмана и \mathcal{F}'_{ce} — площадь внешнего контура твердого тела, с которого происходит тепловое излучение. Первое слагаемое в правой части уравнения соответствует количеству энергии, излучаемой за единицу времени с поверхности черного тела площадью \mathcal{F}'_{ce} , а второе слагаемое выведено из условия термического равновесия ($T = T_{ce}$).

Из уравнения (5.50) можно получить приближенное выражение для $\Delta T_{\text{изл}}$:

$$\Delta T_{\text{изл}} \approx \frac{1}{\sigma_{SB}} \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{\text{макс}} \frac{1}{\mathcal{F}'_{ce}} \frac{1}{4T^3}. \quad (5.51)$$

Используя значение постоянной Стефана—Больцмана (табл. 5.6) и предполагая, что тепло излучается с обеих сторон порошокобразного слоя ($\mathcal{F}'_{ce} = 40 \text{ см}^2$), находим

$$\Delta T_{\text{изл}} = \frac{1,46 \cdot 10^{-2} \cdot 60}{4,89 \cdot 10^{-8} \cdot 40 \cdot 10^{-4} \cdot 4 \cdot (431)^3} = 14 \text{ °С}.$$

В общем при оценке роли процессов теплопередачи путем излучения в некоторой установке можно считать, как и выше, что твердое тело со всех сторон окружено стенками реактора.

Таблица 5.6

ПОСТОЯННАЯ СТЕФАНА — БОЛЬЦМАНА

Значение	Размерность
$1,35 \cdot 10^{-12}$	кал/(см ² ·с·К ⁴)
$5,67 \cdot 10^{-5}$	эрг/(см ² ·с·К ⁴)
$4,89 \cdot 10^{-8}$	ккал/(м ² ·ч·К ⁴)

Однако полезно сделать следующее замечание: твердое тело и стенки нельзя рассматривать как черные тела. Действительно, с одной стороны, твердое тело излучает меньше энергии, чем черное тело, а с другой — стенки слабее поглощают. Таким образом, теплообмен протекает менее эффективно. Введем в рассмотрение эмиссионный фактор, представляющий собой отношение полного количества излученной энергии к полной энергии, излученной черным телом такой же геометрии. Необходимо также ввести коэффициент поглощения: отношение поглощенной энергии к падающей. Предпо-

жим, что эмиссионный фактор равен коэффициенту поглощения. Обозначим эти параметры буквой e : для реагента это e_{ce} , а для стенок — e_{ct} . С учетом этих параметров в общем случае экзотермической или эндотермической реакции уравнение (5.50) можно представить в виде [11]

$$\frac{dQ}{dt} = \pm \sigma_{SB} \mathcal{F}'_{ce} (T_{ce}^4 - T^4) \frac{1}{\frac{1}{e_{ce}} + \frac{1}{e_{ct}} - 1}. \quad (5.52)$$

Приближенное уравнение для $\Delta T_{изл}$ запишем в форме

$$\Delta T_{изл} \approx \frac{1}{\sigma_{SB}} \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{\max} \frac{1}{\mathcal{F}'_{ce}} \frac{1}{T^3} \left(\frac{1}{e_{ce}} + \frac{1}{e_{ct}} - 1 \right). \quad (5.53)$$

В приложении 1 даны некоторые указания, помогающие оценить эмиссионный фактор, а также ссылки на ряд таблиц.

Теплопередача посредством жидкости или газа. Оценим теперь разность температур, возникающую в системе, если все тепло уносится газом.

Для этих расчетов необходимо знать коэффициент теплопроводности и удельную теплоемкость газа.

Исходя из экспериментального значения коэффициента теплопроводности водорода при 300 К и атмосферном давлении $4,227 \cdot 10^{-4}$ кал/(см·с·К) [4] и учитывая, что теплопроводность газа в рассматриваемой области практически не зависит от давления и изменяется в основном пропорционально корню квадратному из абсолютной температуры, можно оценить коэффициент теплопроводности при 158 °С; он равен $5,1 \cdot 10^{-4}$ кал/(см·с·К). Кроме того, известен коэффициент теплопроводности паров воды при 100 °С [11]: $5,64 \cdot 10^{-5}$ кал/(см·с·К). Поскольку этот коэффициент характеризует пары воды, находящиеся ниже критической температуры, он изменяется примерно пропорционально абсолютной температуре и при 158 °С равен $6,4 \cdot 10^{-5}$ кал/(см·с·К).

К сожалению, не существует достаточно надежных правил, по которым можно рассчитать коэффициент теплопроводности смеси газов, один из которых столь же поларен, как и вода. Однако давление паров воды в реакторе почти всегда мало, и поэтому можно принять, что коэффициент теплопроводности смеси близок к коэффициенту теплопроводности водорода; будем считать его равным $4 \cdot 10^{-4}$ кал/(см·с·К).

При постоянном давлении и 158 °С мольная теплоемкость водорода и паров воды равна соответственно 7,0 и 8,3 кал/(моль·К). Для удобства примем для смеси значение 7,0 кал/(моль·К).

Теплопередача между верхней стороной твердого слоя и стенками реактора может осуществляться либо путем теплопроводности, либо путем конвекции газа.

В рассматриваемом случае скорость газообразного потока невелика, поэтому влиянием искусственно созданной конвекции можно пренебречь. Если речь идет о естественной конвекции, возникающей при разогреве твердого слоя, то из эмпирических соотношений следует, что эта конвекция играет второстепенную роль [11]. Таким образом, тепло может передаваться только за счет теплопроводности.

Эффективность теплопроводности приближенно легко оценить. Будем считать, что перенос тепла происходит точно так же, как если бы речь шла о неподвижном газе, заключенном между двумя параллельными пластинками, площадь которых равна площади поверхности внешнего контура твердого тела (20 см^2), а расстояние между которыми равно диаметру трубы (3 см). Таким путем можно оценить верхнюю границу для $\Delta T_{пр}$, обусловленную теплопроводностью газа. Действительно, с одной стороны, площадь внутренних стенок трубы, не занятых окислом металла и, следовательно,

участвующих в теплообмене, больше 20 см^2 , а с другой — среднее расстояние, на которое происходит перенос тепла, меньше диаметра трубы. Если z_F — диаметр трубы, а $\lambda_{\text{пр}}$ — коэффициент теплопроводности, то общее уравнение (5.49) можно переписать в виде

$$\Delta T_{\text{пр}} = \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{\text{макс}} \frac{1}{\mathcal{F}_{ce}} \frac{z_F}{\lambda_{\text{пр}}}. \quad (5.54)$$

Численный расчет дает

$$\Delta T_{\text{пр}} = \frac{14,6 \cdot 3}{60 \cdot 20 \cdot 4 \cdot 10^{-4}} = 91 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Если воспользоваться эмпирическими соотношениями, применимыми для слабой конвекции [11], то можно получить несколько меньшее значение (около 70°C).

Интересно сравнить эти значения с разностью температур $\Delta T_{\text{п}}$, возникающей в том случае, если все тепло отводится исключительно *газообразным потоком*, проходящим через реактор (речь идет о первом этапе теплообмена). Через реакционную камеру проходит $1/60$ моля газа (400 см^3 , измеренных при 20°C) за минуту. Принимая во внимание теплоемкость газа, можно показать, что в системе устанавливается значительная разность температур $\Delta T_{\text{п}}$:

$$\Delta T_{\text{п}} = \frac{14,6 \cdot 60}{7} = 170 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Следовательно, отвод тепла за счет теплопроводности более эффективен, чем отвод тепла, осуществляемый газообразным потоком.

Теплопередача при контакте. Перейдем теперь к рассмотрению процесса теплопередачи между твердым веществом и реактором.

Эффективность этого процесса легко оценить, предполагая, что между твердым телом и дном реактора имеется очень тонкая газообразная прослойка. Принимая ее толщину равной $0,1 \text{ мм}$, что, конечно, значительно выше истинного значения, можно рассчитать разность температур, возникающую при контакте ($\Delta T_{\text{конт}}$), по аналогии с тем, как это было сделано при расчете эффективности теплоотвода от твердого вещества неподвижным слоем газа. В этом случае расстояние, на которое передается тепло, в 300 раз меньше, чем в предыдущем. Следовательно, и соответствующая разность температур будет в 300 раз меньше:

$$\Delta T_{\text{конт}} \approx 0,3 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Этот способ оценки может показаться произвольным, так как он основан на очень упрощенных представлениях. Поэтому полезно провести сопоставление с аналогичными случаями. К сожалению, по-видимому, очень мало данных относительно термических сопротивлений, возникающих при контакте; это связано с их большой чувствительностью к способам создания этих контактов. Однако можно привести значения термических сопротивлений между урановым блоком и его оболочкой: $1,7 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{Вт}^{-1} \cdot \text{см}^2$ (оболочка плотно прилегает к блоку); от $0,3$ до $0,5$ (пространство между оболочкой и блоком заполнено водородом или гелием); $0,55$ (пространство заполнено воздухом); от $0,3$ до $0,9$ (пространство заполнено более или менее спрессованным порошком графита) [25]. Принимая для рассматриваемого случая максимально допустимое значение, равное, например, $5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{Вт}^{-1} \cdot \text{см}^2$, найдем значение разности температур, которое согласуется с полученным выше в рамках более простых представлений:

$$\Delta T_{\text{конт}} = \frac{14,6 \cdot 4 \cdot 18 \cdot 5}{60 \cdot 20} = 0,25 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Сравнивая все результаты, можно показать, что тепло наиболее эффективно передается при контакте твердого порошка с дном реактора. Соответствующий градиент температуры пренебрежимо мал.

Поскольку теплообмен, осуществляемый в *перпендикулярном направлении через дно реактора*, протекает относительно интенсивно, необходимо убедиться в том, что не возникает слишком больших перепадов температуры между внутренней стенкой, обращенной к твердому слою, и стенкой, находящейся при температуре печи T . Коэффициент теплопроводности пирекса близок к величине $2,6 \cdot 10^{-3}$ кал/(см·с·К). Учитывая, что толщина дна реактора равна 2 мм, найдем

$$\Delta T_{\text{ст}} = \frac{14,6 \cdot 0,2}{60 \cdot 20 \cdot 2,6 \cdot 10^{-3}} \approx 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Практически этими изменениями можно пренебречь.

Выводы. Таким образом, установка, изображенная на рис. 4.5, работает вполне удовлетворительно с точки зрения теплопередачи на втором этапе.

Из предыдущего рассмотрения вытекает одно замечание общего характера: разные способы теплопередачи обладают резко различающейся эффективностью. Установка, изображенная на рис. 4.5, удовлетворяет необходимым требованиям только благодаря контакту между твердым веществом и дном реактора. Значительно менее эффективно протекает процесс теплоотвода путем теплового излучения или за счет теплопроводности газообразной фазы, находящейся над твердым слоем. Если эти пути рассматривать как единственно возможные, то различие в температурах может возрасти в 50 или 300 раз. Так, например, во многих экспериментальных установках нельзя обеспечить эффективный контакт между твердыми веществами и хорошим проводником тепла для поддержания постоянной температуры. В термовесовых установках теплообмен может происходить только путем излучения, если процесс происходит в вакууме, или путем излучения, теплопроводности и отчасти конвекции в других случаях. Ясно, что применение этих установок часто сопряжено со значительными трудностями, обусловленными стабилизацией температуры образцов [14, 27].

Если реагент состоит не из очень тонких зерен, а представляет собой совокупность таблеток или кристаллов большого размера, то указанные трудности также могут возникнуть, даже если эти таблетки или кристаллы находятся в непосредственном контакте с реактором, так как эффективность контакта в этих случаях значительно ниже, чем в случае микроскопических зерен. Этому вопросу посвящен ряд работ [7, 15, 28—30].

В рассмотренном случае теплообмен путем излучения протекал эффективнее, чем теплообмен за счет теплопроводности газа. Однако это обстоятельство не имеет общего характера, так как при оценке предполагалось, что и образец и стенки представляют собой черные тела; это приводит к повышению реальной эффективности теплообмена. Действительно, во многих работах, выполненных с помощью термовесовых установок, показано, что условия термического равновесия в вакууме, где они принципиально могут создаваться только благодаря тепловому излучению, значительно хуже, чем в присутствии газа, даже если его давление и невелико. Это особенно проявляется тогда, когда газ имеет высокую теплопроводность, например в случае водорода или гелия. Не исключена возможность, что иногда относительно интенсивная конвекция позволяет объяснить эффективность теплоотвода с помощью газа. В ряде случаев [28] нужная эффективность теплоотвода достигается при контакте между реагентом и стенкой, на которой он находится. Скорость такого теплоотвода возрастает при наличии газа. Иногда для облегчения теплоотвода в систему вводят инертный газ, несмотря на то что диффузия химических частиц при этом затрудняется.

Теплообмен, осуществляемый путем излучения, менее эффективен при

низких температурах. При высоких температурах он играет основную роль. Действительно, из уравнений (5.51) или (5.53) следует, что для отвода одного и того же количества тепла разность температур при 158 °С должна быть в 8 и 27 раз больше, чем при 589 и 1020 °С соответственно. Это показывает, что трудности, связанные с получением однородного распределения температуры в термовесовых установках, существуют главным образом только при низких температурах.

6. Теплопередача на третьем этапе

В заключение проанализируем процессы теплопередачи на третьем этапе, т. е. непосредственно внутри порошкообразного слоя.

В первом приближении будем считать, что теплопередача происходит только за счет газа, находящегося в порах слоя; площадь, через которую протекает тепловой поток, равна примерно половине площади внешнего контура слоя. Ранее было показано, что длина среднего пути, на котором происходит перенос вещества, равна 0,2 мм. Это же значение соответствует среднему расстоянию, на которое передается тепло. В этом случае диффузионный путь в 150 раз меньше расстояния, на которое передается тепло, если теплоотвод осуществляется газом, находящимся над твердым слоем; следовательно, разность температур в 15 раз меньше значения $\Delta T_{пр}$, рассчитанного выше. Если $\Delta T_{сл}$ — максимальное значение разности температур в слое, то

$$\Delta T_{сл} \approx 6^\circ\text{C}.$$

Реальное значение, конечно, ниже, так как не учитывался перенос тепла, обусловленный непосредственным контактом между зернами. Кроме того, несколько завышена величина площади, через которую газ, заполняющий поры слоя, переносит тепло.

Рассмотрим второй способ оценки разности температур. Он основан на экспериментальных значениях коэффициентов теплопроводности порошкообразных частиц, аналогичных частицам в образце. Порошки, будучи в основном хорошими теплоизоляторами, имеют коэффициенты теплопроводности выше 10^{-4} кал/(с·см·°С) [0,036 ккал/(ч·м·°С)]. Так, например, коэффициенты теплопроводности золы, полученной из дерева, диатомитового порошка и деревянных опилок, равны соответственно 0,06; 0,04—0,06 и 0,045 ккал/(ч·м·°С) [11, 31]. Для других порошкообразных веществ эти коэффициенты значительно выше: 0,52 для порошкообразной окиси магния [11], 0,68 для порошкообразного кокса [31]. Коэффициент теплопроводности плотной окиси меди равен 2,84 [31].

Исходя из наиболее низкого значения коэффициента теплопроводности [10^{-4} кал/(с·см·°С)], можно рассчитать разность температур:

$$\Delta T_{сл} = \frac{14,6 \cdot 0,02}{60 \cdot 20 \cdot 10^{-4}} = 2,4^\circ\text{C}.$$

Используя значение коэффициента теплопроводности для окиси магния, получим

$$\Delta T_{сл} = 0,17^\circ\text{C}.$$

Если учесть, что приведенные выше значения коэффициентов теплопроводности относятся к системам, в которых поры заполнены воздухом, а не водородом (как в рассматриваемом случае), который в 10 раз лучше проводит тепло по сравнению с воздухом, то можно считать, что максимальное значение разности температур не будет превышать одного градуса. Прямые измерения показывают, что истинная разность близка к этому значению.

Неравномерность распределения температуры в неподвижном слое в установке, изображенной на рис. 4.5, невелика, хотя она гораздо больше, чем на втором этапе переноса тепла. Наблюдения показывают, что перегрев слоя может быть весьма значительным даже в экспериментальных условиях, мало отличающихся от рассмотренных. В некоторых экспериментах, проведенных при температурах выше 158 °С, в которых скорость восстановления высока, в черном порошкообразном слое окиси меди образовывалась восстановленная медь в виде четко выделенных зон каштанового цвета, которые расширялись по мере прохождения реакции [32]. Для объяснения наблюдаемого явления необходимо предположить, что образование этих зон обусловлено присутствием реакционноспособных частиц или областей, в которых толщина порошкообразного слоя случайно оказалась больше, чем в других местах. Тогда в таком месте происходит локальный перегрев, стимулирующий протекание реакции в соседней зоне.

Отметим, что градиенты температуры в установке имеют значения в допустимых пределах только благодаря тому, что образец распределен тонким слоем по большой площади. В противном случае картина процесса была бы сильно искажена.

5.3.3. Реакторы с проходным слоем

Расчет градиентов концентраций и температуры между зернами и проходящими через слой жидкостью или газом в значительной мере основан на правильности оценки параметров пограничного слоя, окружающего зерно.

Поскольку реакторы такого типа находят очень широкое применение в промышленности, огромное число работ посвящено рассмотрению всех аспектов явлений переноса в этих системах [2.33—37]; некоторые результаты отражены в обобщающих работах (например, в работах [6, 11]). В книге Саттерфилда и Шервуда [8] представлены графически выраженные соотношения, которые позволяют оценить эффективность переноса тепла и вещества на этапе 2' для слоя, состоящего из сферических или примерно сферических частиц: подписи к графикам облегчают выполнение этих расчетов (см., например, рис. 2.1).

Проведение кинетических экспериментов сопряжено с наибольшими трудностями именно в реакторах с проходным слоем, поэтому целесообразно приводить здесь результаты упомянутых выше исследований. В случае необходимости можно воспользоваться книгой Саттерфилда и Шервуда.

5.3.4. Реакторы с подвижным слоем

Здесь не рассматриваются реакторы со взвешенным слоем, так как их трудно использовать в лабораторных условиях. В этом случае эффективность процессов переноса вещества и тепла можно довольно надежно оценить с помощью очень простых соотношений. Как и в предыдущем случае, можно воспользоваться книгой Саттерфилда и Шервуда [8], а также другими работами, например работой [2].

Реакторы с подвижным слоем (рис. 4.9 и 4.10), за исключением наших работ, ранее не использовались. Поэтому не удивительно, что в литературе отсутствуют работы, с помощью которых можно было бы оценить эффективность процессов переноса вещества и тепла в этих системах.

Единственный простой путь, позволяющий оценить неравномерность распределения концентрации и температуры, — отождествление реактора с подвижным слоем с реактором с неподвижным слоем аналогичных размеров с последующим использованием разработанных ранее методов расчета. Можно считать, что надежность расчетов невысока, так как такой метод расчета не учитывает перемешивания, облегчающего процессы переноса.

Перемешивание в этих реакторах менее эффективно и имеет меньшее значение, чем в реакторах со взвешенным слоем. В этом случае оценить надежность расчетов можно только эмпирически. Поскольку до настоящего времени получено лишь небольшое число удовлетворительных данных, эти расчеты могут играть только второстепенную роль и применимы только к определенной, ограниченной области.

Единственный путь, позволяющий более точно оценить эффективность процессов переноса, — подвергнуть реактор разумной экспериментальной проверке. Этот вопрос рассмотрен ниже.

Что касается установок с перемешиванием, предназначенных для проведения реакций между твердыми веществами, газами и жидкостями (рис. 4.8), то для них также не существует прямых методов оценки эффективности процессов переноса в ходе реакций. Ниже будет высказан ряд простых соображений (разд. 5.4.4.1), которые могут послужить основой для проведения оценочных расчетов при условии, что экспериментально надежно будет определена область применимости этих методов в одном частном случае и только потом перенесена на другие случаи с учетом возможных аналогий. Эти соображения позволят предсказать некоторые пути дальнейшего исследования.

5.3.5. Диффузия в зернах

5.3.5.1. Диффузия в порах реагента

а. Упрощенный расчет

Методы расчета, использованные для оценки разности концентрации и температуры в порах порошкообразного слоя, можно без труда применить к процессам переноса в порах зерна.

Наиболее простая оценка следует из соотношения

$$\varepsilon = \frac{|\Phi_{\max}| z_D}{CD} \quad (5.28)$$

где ε и C — относительное изменение концентрации и концентрация рассматриваемых химических частиц соответственно, а $|\Phi_{\max}|$ — абсолютное значение потока такого вещества, максимальное количество молекул которого участвует в реакции. В рассматриваемом случае это поток, существующий в порах зерна.

Предположим, что образец состоит из N_0 одинаковых частиц сферической формы. Обозначим радиус частицы через a_0 . Если v_p — отношение объема пор в сферической частице к общему объему, ρ_p и ρ_s — кажущаяся и истинная плотности частицы соответственно, то можно записать

$$v_p = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_s}. \quad (5.55)$$

В соответствии с классической работой Уилера [38] будем считать, что в любом сечении твердого вещества доля пор равна v_p . Рассчитаем поток относительно поверхности, составляющей долю v_p от полной поверхности. Хотя задача о диффузии в зерне обладает сферической симметрией, в качестве первого приближения примем, что силовые линии потоков параллельны; отнесем поток к внешней поверхности зерна площадью $4\pi a_0^2$. В этом случае величину потока можно рассчитать, зная полную скорость образования или расходования $|V_t|_{\max}$ химических частиц вещества, максимальное количество молекул которого участвует в реакции:

$$|\Phi_{\max}| = \frac{|V_t|_{\max}}{N_0 v_p 4\pi a_0^2}. \quad (5.56)$$

Необходимо оценить диффузионный путь z_D , одновременно учитывая как извилистость пор, так и то обстоятельство, что не все химические частицы проходят целиком весь путь между центром зерна и его поверхностью. Эти два требования частично компенсируют друг друга. Следовательно, можно считать, что диффузионный путь в среднем равен радиусу зерна a_0 .

Запишем общее уравнение (5.28) в окончательном виде:

$$\varepsilon = \frac{|V_t|_{\max}}{4\pi a_0 N_0 v_p C D} \quad (5.57)$$

В зависимости от размера пор коэффициент диффузии D представляет собой либо коэффициент Кнудсена, либо макроскопический коэффициент диффузии.

В большинстве случаев практически только уравнение (5.57) доступно для использования при оценке относительной разности концентраций внутри зерна. Однако, исходя из более строгих по сравнению с уравнением (5.28) соотношений, приведенных в разд. 5.3.1, можно получить после аналогичных подстановок несколько более точные уравнения, которыми можно пользоваться в зависимости от ситуаций.

6. Применение классических результатов

В гетерогенном катализе влияние диффузии вещества исследовалось в целом ряде работ, ставших ныне классическими. Эти работы, начатые Тиле [39], были развиты в основном Уилером [23, 38]. Можно упомянуть также работы [8, 19, 40]. Достаточно напомнить, что эти работы дают возможность оценить общее влияние медленно протекающих процессов переноса вещества, а кроме того, приближенно оценить дополнительные эффекты, обусловленные экзотермичностью или эндотермичностью реакции. Используя некоторые численные результаты, полученные для каталитических процессов, можно проводить точные сравнения. Указаны критерии, которые позволяют ограничить область, где можно пренебречь влиянием диффузии на чисто химический процесс [8].

Эти результаты можно использовать при исследовании всех гетерогенных реакций и даже в тех случаях, когда твердое вещество само подвергается превращению. Однако задачи этих расчетов противоположны нашим. Мы всегда хотели, зная скорость реакции, убедиться в том, что *относительное изменение концентрации невелико*. Уилер, напротив, пытается точно оценить эффективность катализатора, т. е. ставит своей задачей выяснить роль диффузии в условиях, в которых диффузия *наиболее сильно влияет на химический процесс*. Уилер интересуется в сущности прикладными вопросами, так как такой подход необходим при рассмотрении промышленных установок, где нельзя избежать влияния диффузии на химический процесс. Если возникает потребность в более точных оценках, то следует проводить значительно более сложные расчеты, чем те, которые были сделаны выше. Практически эти сложные расчеты можно осуществить только для реакции *первого* порядка по жидкому или газообразному реагенту и реакции нулевого порядка по всем остальным реагентам, хотя возможны и другие случаи. Это значит, что наиболее сильное влияние на кинетику оказывает *замедление диффузии реагента*. С другой стороны, часты случаи, когда один из продуктов оказывается сильным ингибитором реакции. Тогда основную роль играет только диффузия продукта, что следует из уравнения (5.26). Если, например, концентрация реагента меняется от 99,9% в массе до 99% в порах, то это означает изменение концентрации продукта от 0,1 до 1%, что соответствует относительному изменению на 1000%.

Однако для наших целей расчеты Уилера могут оказаться очень полезными, если учитывать только влияние диффузии реагента на ход реакции. Хотя эти расчеты и основываются не на реально измеряемой скорости реакции, а на неопределенных величинах, их легко провести, учитывая пояснения и примеры, приведенные Уилером.

Разработанная Монтерналем [41] схема также облегчает эту работу. Из расчетов получаем долю полностью используемой поверхности. В рамках предположения о реакции первого порядка по жидкому или газообразному реагенту величина этой доли пропорциональна средней концентрации на поверхности раздела. Значение ε_R можно получить, вычитая из единицы эту величину.

Схема Уилера позволяет учесть и влияние продукта. Можно рассмотреть два случая. В первом случае будем пренебрегать концентрацией продуктов в объеме жидкости или газа, а во втором — нет. В первом случае средняя концентрация продукта в твердом слое равна уменьшению концентрации реагента, т. е. произведению $\varepsilon_R p_R$. Что касается второго случая, то здесь нужно учесть, что относительное изменение концентрации обратно пропорционально концентрации рассматриваемых частиц при условии, что все коэффициенты диффузии одинаковы [уравнение (5.26)]. Для диффузии в Кнудсеновской области необходимо сделать поправку на различие в коэффициентах диффузии; можно воспользоваться следующей формулой:

$$\frac{\varepsilon_P}{\varepsilon_R} = \frac{C_R}{C_P} \frac{D_{KR}}{D_{KP}}, \quad (5.58)$$

где D_{KR} и D_{KP} — коэффициенты диффузии Кнудсена для реагента и продукта соответственно.

Следует отметить, что применение результатов Уилера возможно только в рамках предположения о *первом* порядке. Однако кинетика на поверхности раздела под влиянием продукта может сильно отклониться от первого порядка.

5.3.5.2. Диффузия в пористом продукте реакции

Процессы диффузии в пористом слое продукта реакции можно исследовать точно так же, если только известны характеристики пористого слоя, покрывающего реагент.

В гл. 13 рассмотрено влияние диффузии в пористом слое с чисто формальной точки зрения. Результаты, полученные в ней, не позволяют оценивать величину относительной разности концентраций с точностью, доступной в других случаях прямому расчету.

Для расчета разности температур между внешними контурами слоя твердого продукта и поверхности раздела можно рекомендовать работу Трамбуза [42], в которой даны общие графические методы.

5.3.6. Выводы

Выше были рассмотрены различные способы исследования влияний, оказываемых на химическую систему очень медленными процессами переноса вещества и тепла. Отметим, что эти способы имеют ряд преимуществ по сравнению с другими, широко используемыми в литературе: они значительно проще и непосредственно дают результат. В используемых в литературе методах делаются предположения о кинетике на поверхности раздела, что приводит к рассмотрению кинетики в целом без уточнения областей, в которых она определяется только химическим процессом. Расчеты будут полезными, если из них можно прямо получать информацию о степени неравномерного распределения концентрации или температуры при исполь-

зовании в расчетах только доступных величин: измеряемой скорости, физических свойств веществ, геометрических характеристик экспериментального прибора.

Выше основное внимание уделялось величине относительного изменения концентрации и величине абсолютной разности температуры, так как именно эти параметры могут оказать наиболее существенную помощь при анализе различных влияний на процесс. Величина относительного изменения концентрации позволяет оценить влияние лимитирующих диффузионных процессов сначала по аналогии с реакциями, кинетика которых известна, а затем все с большей и большей точностью на основе результатов проведенного исследования.

5.4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА РАСЧЕТОВ КОНСТРУКЦИЙ РЕАКТОРОВ

5.4.1. Неопределенность эксперимента

Теперь перейдем к анализу экспериментальных данных. Это необходимо для того, чтобы понять, насколько точно измерения отражают как скорость процесса, так и условия, в которых он протекает.

В эксперименте влияние процесса переноса достаточно заметно в том случае, когда только *один* этот процесс лимитирует явление. Например, в экспериментах, результаты которых изображены на рис. 4.2, резкое уменьшение энергии активации точно указывает момент, когда процесс начинает лимитироваться только диффузией.

Однако ситуация, по-видимому, значительно сложнее, если диффузия и реакция протекают со *сравнимыми скоростями*.

Вместо введения рассмотрим в деталях один пример, показывающий, что участие диффузии в процессе может внешне совершенно не проявляться. Мы не сможем обнаружить ни различий между результатами двух опытов, проведенных в разных экспериментальных условиях или с различными образцами, ни отклонений в энергиях активаций.

Экспериментальные результаты в рассматриваемом случае получены с помощью установки № 2, изображенной на рис. 4.11. Исследован процесс восстановления окиси никеля водородом в условиях, в которых образовывавшаяся вода накапливалась внутри установки. Окись никеля бралась в избытке по отношению к водороду, чтобы избежать влияния водорода на скорость процесса на поверхности раздела.

На рис. 5.12 изображены кинетические кривые, характеризующие ход процесса; они получены путем измерения теплопроводности системы и показывают изменение давления паров воды и газообразной смеси в зависимости от начального давления водорода. Полное давление в смеси сохранялось постоянным.

Кинетический анализ этих данных, проведенный с помощью классических методов, показывает, что порядок реакции по водороду близок к *единице* независимо от давления паров воды. Порядок реакции по давлению паров воды равен $-1/2$. Таким образом, формальная кинетика процесса соответствует следующему эмпирическому уравнению:

$$\frac{d\alpha}{dt} = h_{ie}^* p_{H_2} p_{H_2O}^{-1/2}, \quad (5.59)$$

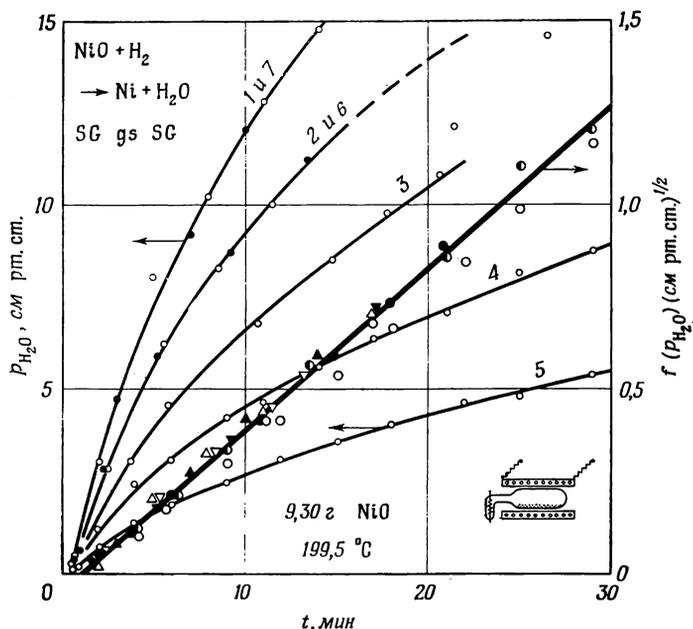
где h_{ie}^* — константа скорости.

В результате прямых экспериментальных измерений получим значения скоростей, с которыми накапливается вода в ходе восстановления образца с массой M_0 . Если обозначить через A полное давление паров воды, соот-

ветствующее превращению 1 г окиси никеля, то можно записать

$$\frac{dp_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = AM_0 \frac{d\alpha}{dt}. \quad (5.60)$$

Обозначим через p начальное давление водорода. Это давление остается



Р и с. 5.12. Кажущаяся кинетика восстановления окиси никеля, измеренная с помощью установки № 2.

Кривая 1 (белые точки): $p = 77,4$ см рт. ст.; кривая 2 (белые точки): $p = 54,6$ см рт. ст.; кривая 3: $p = 33,0$ см рт. ст.; кривая 4: $p = 19,0$ см рт. ст.; кривая 5: $p = 10,6$ см рт. ст.; кривая 6 (черные точки): $p = 53,7$ см рт. ст.; кривая 7 (черные точки): $p = 74,5$ см рт. ст.

Представленные результаты получены на образцах окиси никеля, имеющих форму цилиндрических таблеток, высота и диаметр которых равны 3 мм (образец E1). Образцы были предварительно подвергнуты восстановлению на 23%. Порядок опытов соответствует нумерации кривых. Дополнительное превращение реагента в этих опытах составляет приблизительно 12%. Небольшая степень превращения позволяет пренебречь изменениями величины реакционной поверхности раздела. Это следует также из совпадения кривых 1 и 7, с одной стороны, и кривых 2 и 6 — с другой.

Функция $f(p_{\text{H}_2\text{O}})$ определена по уравнению (5.64). Изменение давления паров воды на 1 см рт. ст. соответствует превращению реагента на 0,09%. Этот пересчет сделан с учетом объема установки (280 см^3), температуры реактора, ячейки и паразитных объемов. Из наклона прямой, согласно уравнению (5.63) [$0,045 (\text{см рт. ст.})^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1}$], получаем для константы h_{ie}^* значение $4,0 \cdot 10^{-6} (\text{см рт. ст.})^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1}$.

неизменным в ходе реакции. Тогда

$$\frac{dp_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = AM_0 h_{ie}^* (p - p_{\text{H}_2\text{O}}) p_{\text{H}_2\text{O}}^{-1/2}. \quad (5.61)$$

Вводя новую переменную интегрирования

$$X = p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}, \quad (5.62)$$

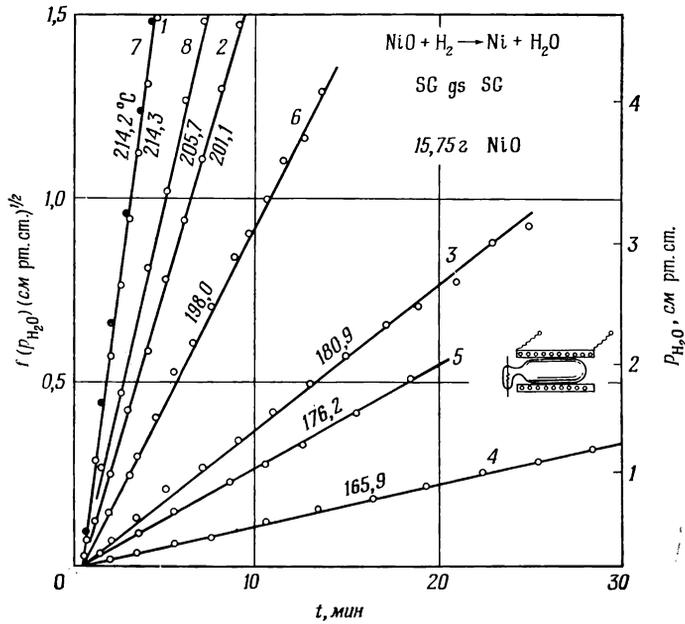
получим

$$AM_0 h_{ie}^* t = f(p_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (5.63)$$

где

$$f(p_{\text{H}_2\text{O}}) = \sqrt{p} \ln \frac{1 + \sqrt{\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p}}}{1 - \sqrt{\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p}}} - 2 \sqrt{p_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (5.64)$$

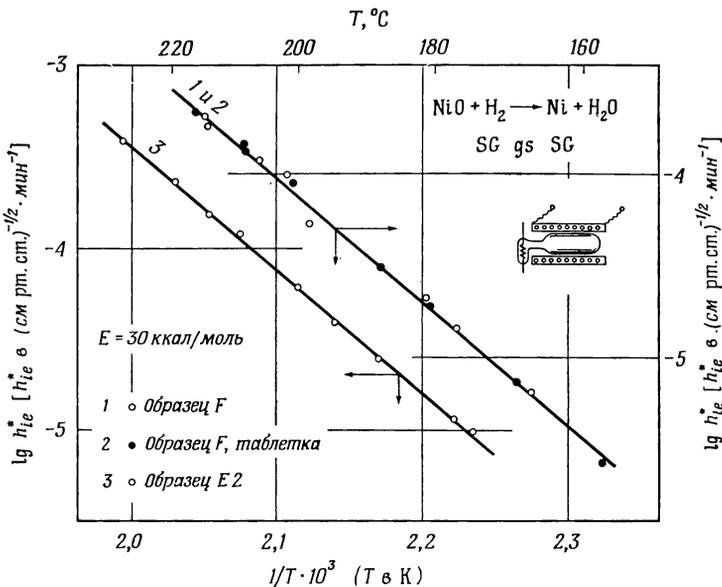
Результаты, представленные на рис. 5.12, позволяют сделать выводы о применимости этой формулы: все экспериментальные кривые, изображен-



Р и с. 5.13. Кажущаяся кинетика восстановления окиси никеля, измеренная с помощью установки № 2.

В экспериментах использованы порошкообразные образцы окиси никеля. Они получены путем разложения нитрата и прогрева до 930 °С (образец F). Эксперименты аналогичны экспериментам, изображенным на рис. 5.12. Во всех опытах полное давление в установке равнялось 17 см рт. ст. Кривые пронумерованы в соответствии с нумерацией экспериментов.

Значение тангенса угла наклона прямых позволяет рассчитать константу h_{ie}^* согласно уравнению (5.63). Зная величину параметра A (120 см рт. ст.), можно найти, например, что константа при 198 °С равна $0,528 \cdot 10^{-4} \text{ (см рт. ст.)}^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1}$.



Р и с. 5.14. Энергия активации восстановления окиси никеля, измеренная с помощью установки № 2.

Представленные результаты получены на порошкообразном образце (образец F, $M_0 = 15,75 \text{ г}$), на образце в виде таблетки, приготовленной при легком сжатии исходного порошкообразного образца (образец F, таблетка, $M_0 = 16,3 \text{ г}$), и на образце в виде таблетки, приготовленной при сильном сжатии (образец E2, $M_0 = 9,4 \text{ г}$).

Точки, характеризующие образец F, получены из анализа прямых, приведенных на рис. 5.13.

ные на этом графике, практически можно трансформировать точно в одну прямую, тангенс угла наклона которой соответствует произведению $AM_0 h_{ie}^*$.

Такое кинетическое представление находится в хорошем согласии с результатами более двадцати экспериментов, выполненных с помощью установки № 2 на образцах различной природы и формы, например взятых в виде порошка, целых или раздробленных таблеток. Это подтверждают и результаты измерений, проведенных при различных температурах, причем произведение $AM_0 h_{ie}^*$ очень чувствительно к изменению экспериментальных условий. На рис. 5.13 в качестве примера приведены результаты экспериментов на порошкообразных образцах, приготовленных по той же методике, что и образцы, на которых получены основные, наиболее строгие кинетические результаты [24].

На рис. 5.14 показано, что энергии активации, измеренные на различных образцах, хорошо согласуются с энергией активации, измеренной в опытах, изображенных на рис. 5.13.

Из табл. 5.7 следует, что измеренные энергии активации практически точно совпадают с истинными энергиями активации.

Таблица 5.7

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИ НИКЕЛЯ ВОДОРОДОМ В УСТАНОВКЕ
№ 2 И В УСТАНОВКЕ С ПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ И РЕЦИРКУЛЯЦИЕЙ ГАЗА
(УСТАНОВКА № 3)

Приведенные в таблице данные по восстановлению чистой окиси никеля получены в результате проведения большого числа опытов на обеих установках на различных образцах. Для окиси никеля, содержащей посторонние катионы, использованы те же самые порошкообразные образцы; для проведения опытов на этих образцах необходимое количество порошка брали из общей массы.

Эти образцы приготовлены из смеси соответствующих нитратов и имеют следующий состав: образец $NiO(Li)_{0,0198}$ содержит 1,98 атома лития на 100 атомов никеля; образец $NiO(Cr)_{0,00604}$ содержит 0,604 атома хрома на 100 атомов никеля. В общем можно полагать, что при наших концентрациях посторонние катионы полностью растворяются в решетке окиси никеля [43—46].

		NiO	NiO (Li) _{0,0198}	NiO (Cr) _{0,00604}
Область температур, °C		150—220	240—280	280—380
Установка № 2	Кажущийся порядок по H ₂	1	0,3	От 2 до 4
	Кажущийся порядок по H ₂ O	—0,5	0	От —0,5 до —1
	E _i , ккал/моль	30	41	0
Установка № 3	Кажущийся порядок по H ₂	0	Приблизительно —1 ^{а)}	Приблизительно 1 ^{а)}
	E _i , ккал/моль	28	Приблизительно 40 ^{а)}	Приблизительно 0 ^{а)}

^{а)} Хотя эти данные и получены в результате многократных измерений, однако они нуждаются в проверке. Дело в том, что способ приготовления образцов, особенно образцов с добавками посторонних ионов, может сильно влиять на кинетику (Delmon B., Thèse, Université de Louvain, 1959).

Таким образом, до сих пор ничто не указывало на лимитирующее влияние диффузии.

Однако порядок реакции по водороду не согласуется с величиной, которую можно получить различными способами при проведении экспериментов

в установке № 3, в которой использование реактора с перемешиванием и рециркуляцией газа полнее гарантирует отсутствие лимитирующих диффузионных влияний. Это расхождение существует не только для образцов чистой окиси никеля, но и для образцов, содержащих, например, ионы лития или хрома (табл. 5.7).

Из расчетов, аналогичных уже проведенным выше, следует, что диффузия оказывает заметное лимитирующее влияние (табл. 5.8). Отметим, что концентрационное равновесие между реактором и ячейкой (этап 1) устанавливается довольно быстро. Однако в начале процесса существует некоторое различие в концентрациях, о чем говорит сдвиг начала отсчета времени для кинетических кривых, изображенных на рис. 5.12 и 5.13. Медленная диффузия в объеме газа приводит к более сильным различиям. Наибольшее влияние на процесс оказывает диффузия в порошкообразном слое. Это влияние существенно в начальной стадии. Поскольку наш кинетический анализ основан главным образом на рассмотрении начальных участков кинетических кривых, можно сделать вывод, что формулы (5.63) и (5.64) не пригодны для описания процесса, так как они неточно отражают суть явления.

В разд. 4.3.1.2 кратко рассмотрена теория реакторов с выносной измерительной ячейкой с точки зрения обмена веществом между этой ячейкой и объемом жидкости или газа (этап 1). Полученные там выводы те же, что и здесь при рассмотрении конкретных экспериментальных данных: лимитирующее влияние диффузионных процессов сильнее всего проявляется на другом этапе (этап 3). Это приводит к тому, что порядки реакции могут существенно меняться без изменения энергии активации.

Весьма вероятно, что этот вывод имеет довольно общий характер. Если скорость диффузии, не полностью лимитирующей процесс, близка к скорости химической стадии, то значение энергии активации может быть точным, несмотря на искаженную кинетическую картину. Это утверждение подтверждается и результатами исследования (рис. 1.2) каталитического гидрирования этилена и пропилена в удлиненном реакторе. При высоких температурах диффузия *полностью* лимитирует скорость процесса и энергия активации невелика. Однако нельзя считать, что диффузия не оказывает *никакого* влияния при несколько более низких температурах в области нормального значения энергии активации. На этом примере, где переход виден достаточно отчетливо, довольно естественным кажется сомнение в пригодности данных, полученных в некоторой экспериментальной области. По-видимому, точно так же нужно относиться и к другим случаям.

Необходимо всегда помнить, что лимитирующее влияние диффузии может быть сильно замаскированным. Поэтому понятно, что интерпретация экспериментов, направленных на выявление этих диффузионных процессов, должна быть очень осторожной.

5.4.2. Реакторы с неподвижным слоем

Перейдем теперь к анализу экспериментов, направленных как на определение относительной разности концентраций, так и на определение разности температуры, так как интерпретация изучаемых явлений зависит одновременно от обоих процессов переноса.

5.4.2.1. Этап 1

Рассмотрим сначала реакторы, через которые проходит поток жидкости или газа.

Чтобы оценить, достаточно ли быстро подводится реагент и уходит продукт, можно сравнить скорости, измеренные в идентичных условиях, но при различных скоростях циркуляции жидкости или газа. Если цирку-

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ НА УСТАНОВКЕ № 2

В таблице приведены значения относительных изменений концентраций на различных диффузионных этапах в четырех экспериментах, результаты которых изображены на рис. 5.13.

Расчеты проведены так же, как и в примерах, рассмотренных в разд. 5.3.5.

Диффузия на этапе 1 происходит между измерительной ячейкой и объемом жидкости или газа в реакторе (см. схему на рис. 4.11, б). Доля преращенного реагента, участвующего в переносе вещества на этом этапе, равна приблизительно отношению объема газа в измерительной ячейке (2 см³) к полному объему газа в установке (200 см³). Сечение s трубки, соединяющей реактор и ячейку, равно 0,4 см², а ее длина — 1,5 см.

В таблице также даны результаты анализа процесса диффузии на остальных этапах.

Когда значения относительного изменения концентрации велики, то приближенные формулы становятся исправляемыми; они могут привести к значениям, превышающим единицу, а это лишено физического смысла. Однако рассчитанные по этим формулам значения все-таки могут служить некоторой характеристикой эффективности диффузионных процессов. Они указаны в скобках.

T, °C	$Dp_{\text{полн}}$ [см ² ·с ⁻¹ · \times (см рт. ст.)]	D_{kH_2} , см ² /с	D_{kH_2O} , см ² /с	$h_{1e}^* M_0$ [(см рт. ст.) ⁻¹ · $\frac{1}{2} \times$ \times мин ⁻¹]	p_{H_2} , см рт. ст.	p_{H_2O} , см рт. ст.	V_t , [(см рт. ст.)/мин]	Этап 1			Этап 2 $z_F = 2$ см $\mathcal{D}_{cc} = 20$ см ²			Этап 3 $z_{Pl} = 0,32$ см Поток отнесен к 2 см ²		
								ϵ_{H_2O}	ϵ_{H_2}	ϵ_{H_2O}	ϵ_{H_2}	ϵ_{H_2O}	ϵ_{H_2}	ϵ_{H_2O}	ϵ_{H_2}	
165,9	1,91	4,15	0,383	0,0117	16,91 16 13	0,09 1 4	0,67 0,187 0,076	0,1 0,04 0,00	0,0015 0,0005 0,0002	0,26 0,0073 0,0007	0,018 0,0054 0,0027	(10,3) 0,26 0,03				
180,9	2,04	4,17	0,390	0,0391	16,91 16 13	0,09 1 4	2,2 0,625 0,254	(0,4) 0,01 0,00	0,0048 0,0014 0,0007	(0,9) 0,023 0,002	0,059 0,018 0,009	(33) (0,85) 0,09				
198,0	2,19	4,19	0,397	0,0997	16,91 16 13	0,09 1 4	5,5 1,56 0,65	(1) 0,03 0,00	0,0110 0,0033 0,0017	(2,1) 0,053 0,006	0,145 0,044 0,022	(82) (2,1) 0,22				
214,3	2,35	4,21	0,404	0,337	16,91 16 13	0,09 1 4	19,0 5,4 2,2	(3) 0,08 0,01	0,036 0,011 0,005	(6,7) 0,170 0,017	(0,50) 0,15 0,08	(280) (7,1) (0,7)				

ляция происходит с достаточной скоростью, то скорости реакции должны быть одинаковыми.

Однако чувствительность этих опытов не настолько высока, чтобы на основе этих результатов можно было делать какие-либо определенные выводы, особенно в тех случаях, когда степень превращения реагента между входом и выходом из реактора значительна. Кроме того, например, под действием ядов превращение может происходить только на некоторую строго определенную глубину. Изменения скорости, происходящие в жидком или газообразном потоке, также могут изменять термический режим реактора, если подогрев не очень эффективен. Эти причины могли вызвать ошибки в предыдущих опытах. Необходимо также проводить прямые измерения температуры.

Хотя установки с выносной ячейкой, например установки № 2 (рис. 4.11) или № 4 (рис. 4.12), не представляют особого интереса, но с их помощью можно обнаружить влияние очень медленных диффузионных процессов, происходящих между самим реактором и выносной ячейкой: изменения измеряемой скорости, когда препятствия расположены в соединительной трубке, несут достаточно определенную информацию.

5.4.2.2. Этап 2

Осуществление опытов, цель которых — определение эффективности процессов переноса в жидкой или газообразной фазе, находящейся над твердым слоем, всегда сопряжено с изменениями каких-либо характеристик этой фазы: ее движения, геометрии или физико-химических свойств.

Однако этим опытам не свойственна избирательность. Дело в том, что скорость жидкого или газообразного потока влияет как на процессы переноса на этапе 2, так и на процессы переноса на этапе 1.

Избирательное воздействие на процесс переноса на этапе 2 можно осуществить путем более или менее интенсивного перемешивания находящейся в реакторе жидкости или газа с помощью, например, небольшого вентилятора. Этот способ пригоден не для всех установок. Другой вариант этого устройства, предложенный Ванденбошем и Юнгерсом [21], по-видимому, проще осуществить конструктивно. В этом устройстве твердое вещество перемещается по отношению к жидкой или газообразной фазе посредством магнитного приспособления.

Изменения в геометрии жидкого или газообразного слоя влекут за собой и изменения в конструкции реактора. Серьезные выводы при наличии таких изменений возможны только в том случае, если вместе с этими изменениями не будут внесены какие-либо возмущения на других этапах диффузионных процессов. В частности, не должны меняться форма и размеры твердого слоя. В случае если образец состоит только из одного зерна, то необходимую проверку можно осуществить довольно легко. Если различные участки поверхности цилиндрического (или сферического) зерна, размещенного эксцентрично в цилиндрическом реакторе, реагируют неодинаково, то это доказывает лимитирующее влияние диффузионных процессов на этапе 2 [47]. Однако необходимо еще уточнить, связано ли это с процессами переноса тепла или вещества.

Контрольные эксперименты, в которых изменяются физические свойства жидкости или газа при добавлении, например, инертного вещества, не являются специфическими, так как процессы переноса изменяются аналогичным образом на всех этапах. Между тем в совокупности с другими методами такие эксперименты могут принести пользу [47].

Многочисленные примеры экспериментальных попыток, направленных на выявление медленных диффузионных процессов на этапе 2, можно найти в работах Ванденбоша и Юнгерса [21]. Опыты этих авторов включали изме-

нение природы и количества твердого вещества, расположения твердых частиц, из которых состоит образец, а также всевозможные изменения состава газообразной фазы. Лимитирующие диффузионные процессы проявлялись также в отклонениях, наблюдаемых в кинетике последовательных или параллельных реакций. Наконец, в некоторых случаях Ванденбош и Юнгерс с помощью прямого анализа обнаружили градиенты концентраций между различными слоями газа.

Эффективность процесса переноса тепла можно проверить с помощью аналогичных опытов. Добавление водорода в систему, в которой происходит процесс дегидратации пентагидрата сульфата меди [15], улучшает теплообмен и позволяет избежать переохлаждения образца; при этом скорость разложения увеличивается. Однако диффузия паров воды замедляется, и в зависимости от экспериментальных условий выигрыш за счет теплообмена может быть скомпенсирован.

Рассмотрим другой экспериментальный прием: реакция прерывается на время, достаточное для установления термического равновесия; на эффективность процессов переноса тепла может указывать различие в скоростях реакций, обусловленное эндотермичностью или экзотермичностью реакции.

Последний прием не специфичен. Он не дает точных сведений о том, на какой стадии процессы переноса тепла оказывают лимитирующее воздействие. Кроме того, на скорость реакции до и после прерывания может оказывать влияние диффузия вещества.

5.4.2.3. Этап 3

Интерес многих исследователей к процессам диффузии в пористой среде обусловлен тем, что именно здесь диффузия очень часто оказывает лимитирующее влияние. Их интересуют непосредственно характеристики диффузионных процессов в пористом слое [14], феноменология явления [48, 49] и влияние диффузии на измеряемые параметры [50—52].

Заметим, что иногда различия в составе у разных слоев твердого вещества можно обнаружить путем прямых наблюдений, например по внешнему виду [14]. Это говорит об очень медленной диффузии в порошкообразном слое.

Основное внимание будет уделено тем методам, с помощью которых можно рассчитать эффективность диффузионных процессов на этапе 3, причем скорости реакции сравниваются в различных условиях.

Наиболее часто применяемый прием — изменение расположения слоя твердого вещества. Например, можно сравнить скорости реакции для двух образцов одинакового веса, когда один из них распределен тонким слоем по большой поверхности, а другой занимает небольшую поверхность [53, 54]. Если изменения в геометрии образца не сказываются на кинетике процесса, то это означает, что диффузия в порошкообразном слое не оказывает лимитирующего влияния [52]. В противоположном случае на основании только сравнения скоростей нельзя решить вопрос о том, где лимитирует диффузия — в объеме или в пограничном слое, окружающем твердый образец.

Если имеются дополнительные данные, то в некоторых случаях это разделение удается осуществить. Так, например, скорость реакции разложения сульфата никеля NiS_2 имеет порядок $2/3$ по твердому веществу, если диффузия не лимитирует [50] (этот порядок наблюдается, когда реакция протекает в одинаковых условиях на всех зернах). Порядок реакции уменьшается, когда в реакцию вводится очень большое количество реагента или опыты проводятся в очень узких чашечках. Если лимитирующее влияние диффузии проявляется только на этапе 2, т. е. в фазе, находящейся под порошкообразным слоем, то не будет различий в составе на поверхности всех зерен и опять должен наблюдаться порядок $2/3$. Если порядок ниже $2/3$,

то это можно объяснить только различными условиями протекания реакции на разных зернах, что обусловлено влиянием лимитирующих диффузионных процессов в объеме порошка. Заметим, что высказанное авторами предположение о том, на каком этапе проявляется лимитирующее влияние диффузии, недостаточно аргументировано. Они наблюдали, что, если очень большое количество реагента в уплотненном состоянии поместить в ту же самую чашечку, скорость реакции практически не зависит от количества реагента. Однако это обстоятельство можно объяснить тем, что диффузия происходит одинаково медленно как в порошкообразном, так и в пограничном слое. Интересно, что энергия активации разложения NiS_2 практически не зависит от количества реагента, введенного в реакцию. Этот факт подтверждает наши выводы, изложенные выше.

Результаты экспериментов, в которых используются различные количества реагента, не позволяют сделать однозначных выводов. Изменение удельной скорости (отнесенной к единице массы реагента) говорит о влиянии диффузионных процессов либо на этапе 2, либо на этапе 3 или даже о влиянии процессов переноса тепла. Аналогично по величине константы удельной скорости нельзя судить о влиянии диффузионных процессов, особенно в тех случаях, когда слой твердого реагента во всех экспериментах имеет постоянную толщину, а в зависимости от навески происходит только пропорциональное изменение площади. Напротив, опыты могут дать соответствующую информацию, если поверхность внешнего контура не меняется (табл. 5.9).

Таблица 5.9

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСИ ЦИНКА ВОДОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АКЦЕПТОРА. ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА РЕАГЕНТА ^{a)}

Реакцию проводили в установке с неподвижным слоем, аналогичной установке, изображенной на рис. 4.5.

Порошкообразные слои, состоящие из смеси окиси никеля и окиси цинка, взятых в определенной пропорции, расположены на дне реактора. Площадь внешнего контура во всех опытах была постоянной. Окись никеля предварительно восстанавливалась при низкой температуре до металлического никеля. Никель служит акцептором цинка, образовавшегося в реакции. Реакция проходила при 595 °С. Кинетика реакции подчиняется закону

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{k_i}{a_0} t.$$

Параметр k_i/a_0 приведен в нижней строке каждого столбца.

ZnO, г NiO, г	0,125 1,0	0,25 2,0	0,50 4,0
t, мин	α	α	α
0	0	0	0
1	0,062	0,067	0,064
3	0,187	0,186	0,151
5	0,307	0,297	0,240
10	0,529	0,543	0,442
15	0,752	0,745	0,616
20	0,857	0,864	0,755
k_i/a_0	0,0222	0,0233	0,0181

^{a)} Verhoeven W., Delmon B., Bull. Soc. chim., 1966, 3073—3079.

Результаты этих опытов можно хорошо объяснить, если предположить достаточно быструю диффузию на всех этапах. Если это не так, то следует обращаться к более специфическим экспериментам для идентификации лимитирующей стадии. Для этого следовало бы изменить пористость или проницаемость слоя, уплотняя его в большей или меньшей степени или добавляя инертный порошок с аналогичным гранулометрическим распределением (табл. 5.10). Этот опыт может оказать большую пользу: если при неизменной форме внешнего контура происходит изменение скорости реакции, то это определенно говорит о лимитирующей роли диффузии в пористом слое.

Таблица 5.10

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСИ ЦИНКА ВОДОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АКЦЕПТОРА. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДИФфуЗИИ
В ПОРОШКООБРАЗНОМ СЛОЕ а)

Условия экспериментов те же, что и в табл. 5.9. В реакцию вводили постоянные количества окиси цинка (0,25 г) и окиси никеля (2 г).

В левой части таблицы (а) приведены результаты изучения влияния инертного порошкообразного вещества, а в правой (б)—результаты двух экспериментов, в которых порошкообразный слой размещается либо на обычной поверхности, либо на двойной, т. е. в этих условиях слой имеет либо удвоенную, либо обычную толщину.

а					б		
T = 590 °C					T = 595 °C		
t, мин	Количество Al ₂ O ₃ , г				t, мин	Длина порошкообразного слоя, см	
	0	2	4	6		4	7,5
	α	α	α	α		α	α
0	0	0	0	0	0	0	0
1	0,064	0,064	0,062	0,060	1	0,068	0,067
3	0,166	0,169	0,168	0,160	3	0,181	0,186
5	0,268	0,269	0,270	0,258	5	0,292	0,297
10	0,480	0,508	0,502	0,490	10	0,547	0,549
15	0,672	0,682	0,674	0,642	15	0,748	0,745
20	0,821	0,816	0,807	0,752	20	0,886	0,864
25	0,906	0,892	0,880	0,832	25	0,950	0,945
30	0,935	0,921	0,911	0,862	30	0,985	0,985

а) Verhoeven W., Delmon B., Bull. Soc. chim., 1966, 3073–3079.

Труднее, по-видимому, осуществить опыты, с помощью которых можно было бы избирательно воздействовать на процессы переноса тепла в порошкообразном слое. Можно предположить, что изучение влияния хороших проводников тепла, введенных в слой, например в виде проволочек, частично дает информацию об эффективности процессов переноса тепла. Отметим, что в некоторых частных случаях обнаруживаются аномалии в процессе переноса тепла и в более простых экспериментах. Если удельная скорость *увеличивается* при уплотнении слоя, то это свидетельствуют о том, что реакция в указанных условиях легче происходит внутри порошкообразного слоя: для экзотермической реакции этот эффект обусловлен разогревом образца. Если жидкий или газообразный продукт может оказывать автокаталитическое влияние, то это также приведет к аналогичным эффектам.

5.4.3. Реакторы с проходным слоем

5.4.3.1. Этап 1

В реакторах с проходным слоем эффективность переноса вещества на этапе 1 определяется скоростью жидкого или газообразного потока.

Таким образом, для проверки эффективности этих процессов необходимо менять скорость потока [43, 55]. Если в опытах будет обнаружено изменение скорости реакции, то это может означать или обеднение потока реагентом, или накопление продуктов, или изменение толщины пограничного слоя, окружающего зерна (этап 2'). С другой стороны, если процесс локализован на фронте реакции, обновляющем слой твердого вещества, то может оказаться, что скорость циркуляции газа не будет оказывать влияния на полную скорость процесса. Следовательно, этот опыт не устраняет неопределенности в интерпретации.

Необходимы также прямые эксперименты, позволяющие убедиться в том, что превращение твердого тела происходит одинаково во всех точках. Если это условие выполнено, то зависимость скорости реакции от скорости потока свидетельствует об очень медленной диффузии на этапе 2'. Кроме того, нужно показать с помощью дополнительных измерений или экспериментов, что подогрев жидкости или газа на входе реактора достаточен.

5.4.3.2. Этап 2'

Известно небольшое число экспериментальных приемов, используемых для избирательной проверки эффективности процессов переноса вещества на этапе 2'.

Наиболее распространенный и систематически применяемый советскими исследователями, работающими в области гетерогенного катализа [56—58], прием — изменение скорости рециркуляции газа или жидкости в соответствии с описанным выше.

В качестве другого приема рассматривается изменение плотности упаковки твердого слоя. Если диффузия лимитирует процесс, то изменение режима протекания потока будет приводить к изменению скорости реакции.

Можно также попытаться сравнить результаты экспериментов, проведенных на образцах твердого вещества одинакового веса, но с различной геометрией: в одном случае это очень узкие и длинные слои, а в другом — широкие и тонкие. В этих опытах меняется только линейная скорость жидкости или газа, так как полная скорость рециркуляции остается постоянной. В результате можно ожидать влияния на процессы переноса на этапе 2' (если не учитывать потоки, проходящие в слое твердого вещества в обратном направлении, то профили концентраций в обоих случаях подобны).

Другие, менее специфичные опыты помогут обнаружить изменение состава жидкой или газообразной фазы с помощью инертных веществ.

Поскольку процессы переноса тепла в порошкообразном слое очень сложны, то интерпретация экспериментальных результатов может быть неоднозначной, что уже подчеркивалось выше. Поэтому необходимы прямые измерения, позволяющие убедиться в равномерном распределении температуры.

5.4.4. Реакторы с подвижным слоем

Поскольку реакторы со взвешенным слоем труднодоступны для лабораторных исследований, они здесь не рассматриваются. Перейдем к изучению реакторов с перемешиванием.

Необходимо различать реакторы, которые используются для проведения реакций между твердым веществом, жидкостью и, в зависимости от обстоя-

тельств, газом, и реакторы с полувзвешенным слоем, предназначенные для проведения реакций между твердым веществом и газом. Первые реакторы предназначены для работы со взвешенными веществами, в то время как использование взвешенных веществ в реакторах второго типа менее эффективно.

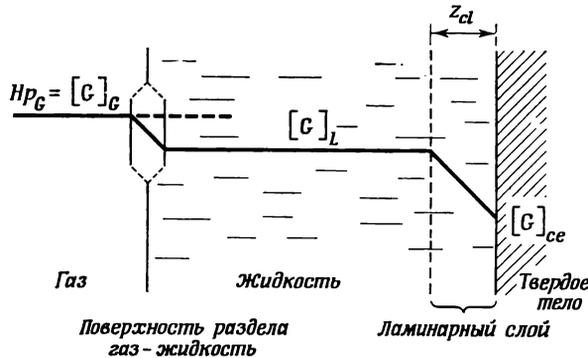
5.4.4.1. Реакторы с перемешиванием для проведения реакций между твердым веществом, жидкостью и газом

Изучение принципов работы реакторов особенно интересно в случае реакций, в которых одновременно участвуют и жидкость и газ, как, например, в процессах выщелачивания или в реакциях каталитического гидрирования жидких веществ. Если в реакции участвует только жидкость, то задача значительно упрощается.

В следующих разделах обсуждаются такие системы, влияние диффузии в которых обусловлено только медленно протекающими процессами переноса газа. Это наблюдается всегда, когда газ малорастворим. Малая растворимость газа очень часто характерна для систем, в которых используется кислород или водород. Рассмотрим элементарную теорию реакторов с перемешиванием, так как это полезно с точки зрения получения максимальной информации. В дальнейшем довольно качественно рассмотрим эксперименты, которые можно осуществить в более общем и сложном случае, когда процессы могут быть лимитированы как диффузией реагентов, так и диффузией продуктов.

а. Влияние процессов переноса газообразного реагента

На рис. 5.15 схематически изображено распределение концентрации газообразного реагента G в газообразной фазе вплоть до реакционной поверхности раздела. Для простоты предположим, что твердое тело не имеет пор.



Р и с. 5.15.

Рассмотрим последовательные этапы, через которые проходит реакция газообразного реагента G на поверхности раздела; в данном случае поверхность раздела совпадает с поверхностью внешнего контура твердого тела.

Перенос к поверхности раздела газ — жидкость (этап 1). Если существует равновесие между газообразной фазой и газом, растворенным в жидкости, то давление p_G и концентрация газа в жидкости связаны между собой законом Генри. Если $[G]_G$ — равновесная концентрация газа в жидкости, а H — константа Генри, то можно записать

$$p_G = \frac{[G]_G}{H}. \quad (5.65)$$

В действительности газ не может мгновенно раствориться в жидкости, и поэтому реальная концентрация газа в жидкой фазе $[G]_L$ ниже равновесной. Для простоты предположим концентрацию $[G]_L$ одинаковой во всех точках жидкой фазы, за исключением областей, непосредственно прилегающих к поверхностям раздела газ — жидкость и жидкость — твердое тело.

Будем считать, что полная скорость растворения пропорциональна площади \mathcal{S}_{GL} поверхности раздела газ — жидкость и разности концентраций в обеих фазах:

$$V_{\text{раств}} = h_{\text{раств}} \mathcal{S}_{GL} ([G]_G - [G]_L). \quad (5.66)$$

Смысл формулы (5.66) можно понять из рис. 5.15, где схематически изображены градиенты концентраций, возникающие в переходной зоне между газом и жидкостью. Эта переходная зона имеет микроскопические размеры. Для большей наглядности она дана в увеличенном масштабе.

В первом приближении можно считать, что перемешивание в основном только увеличивает площадь поверхности раздела \mathcal{S}_{GL} , когда жидкость разбивается на очень мелкие капли или когда многочисленные пузырьки газа проникают в жидкость. Ясно, что перемешивание будет оказывать очень слабое влияние на структуру поверхности раздела, т. е. на константу $h_{\text{раств}}$.

Перенос в ламинарном слое, окружающем твердое тело (этап 2'). В условиях перемешивания ламинарный слой, окружающий твердое вещество, имеет толщину z_{cl} . Его площадь мало отличается от площади \mathcal{S}_{ce} внешнего контура всех зерен твердого вещества. Полная скорость диффузии газа, растворенного в ламинарном слое, определяется выражением

$$V_{cl} = \frac{D_G}{z_{cl}} \mathcal{S}_{ce} ([G]_L - [G]_{ce}), \quad (5.67)$$

где D_G — коэффициент диффузии газа в жидкости и $[G]_{ce}$ — концентрация на уровне внешнего контура. Поскольку твердое тело не имеет пор, концентрация $[G]_{ce}$ равна концентрации $[G]_i$ на уровне реакционной поверхности раздела. Если, кроме того, предположить, что вся поверхность твердого вещества реакционноспособна, то величина S_i будет совпадать с величиной \mathcal{S}_{ce} :

$$V_{cl} = \frac{D_G}{z_{cl}} S_i ([G]_L - [G]_i). \quad (5.68)$$

Химическая реакция. Скорость химической реакции определяется преимущественно величиной концентрации $[G]_i$. В первом приближении можно считать, что скорость реакции пропорциональна $[G]_i$. Можно также учесть влияние концентраций других компонент жидкой фазы на скорость реакции, если предположить, что диффузия протекает настолько быстро, что концентрация этих компонент на поверхности раздела равна концентрации в объеме жидкости:

$$V_i = h_i S_i [G]_i f(L). \quad (5.69)$$

Общее уравнение. Предположим, что диффузия реагента G происходит в квазистационарном режиме. Это предположение тем справедливее, чем меньше растворимость газа, т. е. чем меньше газа в жидкости. Обозначив через V_t полную измеряемую скорость реакции, можно записать

$$V_{\text{раств}} = V_{cl} = V_i = V_t. \quad (5.70)$$

Из уравнений (5.66), (5.68) — (5.70) можно получить следующие соотношения:

$$\frac{[G]_G}{V_t} = \frac{1}{h_{\text{раств}} \mathcal{S}_{GL}} + \frac{z_{cl}}{D_G S_i} + \frac{1}{h_i S_i f(L)} \quad (5.71)$$

или

$$V_i = k_c^* [G]_G = k_p^* p_G, \quad (5.72)$$

где

$$k_c^* = \frac{k_p^*}{H} = \frac{1}{\frac{1}{h_{\text{раств}} \mathcal{S}_{GL}} + \frac{z_{cl}}{D_G S_i} + \frac{1}{h_i S_i f(L)}}. \quad (5.73)$$

В частном случае, когда все реагенты находятся в жидкой фазе, т. е. в условиях, когда диффузия на поверхности раздела газ—жидкость не лимитирует процесса, можно записать уравнение

$$V_i = h_i^* S_i [G]_G, \quad (5.74)$$

где

$$h_i^* = \frac{1}{\frac{z_{cl}}{D_G} + \frac{1}{h_i f(L)}}. \quad (5.75)$$

Отметим, что теперь G не обязательно обозначает газ.

Аналогичные расчеты можно провести и для таких систем, в которых, помимо рассмотренных диффузионных процессов, происходит диффузия в порах твердого вещества (этап 4). Для этого в правую часть уравнения (5.71) необходимо ввести четвертое слагаемое. В обсуждении, проводимом ниже, рассматриваются трудности, возникающие при интерпретации экспериментальных результатов с помощью уравнения (5.71). Будет показано, что учет дополнительных эффектов может свести к нулю практическую ценность выведенных выше теоретических формул.

Обсуждение. Приведенные выше уравнения показывают, что изучение зависимости скорости только от одного параметра $[G]_G$ или p_G не позволяет выявить наличие диффузионных процессов: во всех случаях уравнения (5.72) выполняются. Однако константы k_c^* или k_p^* или даже константа h_i^* из уравнения (5.74) не соответствуют истинной константе скорости.

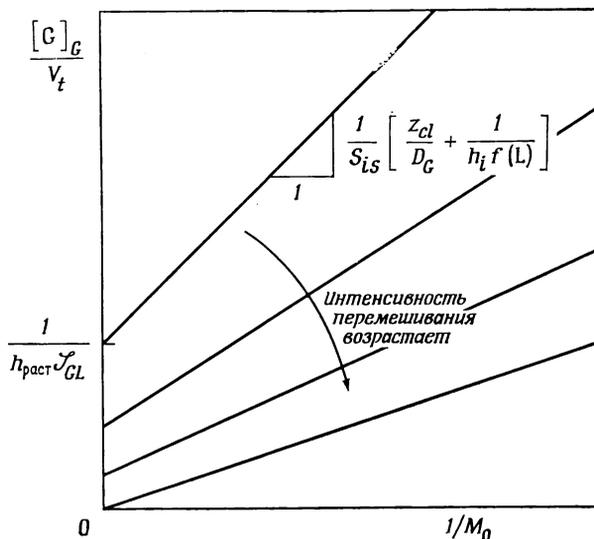
Из уравнений видно, что диффузионные ограничения на уровне поверхности раздела газ — жидкость проявляются в том, что скорость реакции не пропорциональна площади реакционной поверхности раздела, т. е. практически величине M_0 твердого реагента или используемого катализатора. Теоретически уравнение (5.71) позволяет оценить величину $h_{\text{раств}} \mathcal{S}_{GL}$: она равна отрезку, отсекаемому на оси ординат кривыми, изображающими зависимость $[G]_G / V_i$ от $1/M_0$ (рис. 5.16). Если S_{is} — площадь реакционной поверхности раздела в расчете на единицу массы твердого реагента, то имеем

$$\frac{[G]_G}{V_i} = \frac{1}{h_{\text{раств}} \mathcal{S}_{GL}} + \frac{1}{M_0} \frac{1}{S_{is}} \left[\frac{z_{cl}}{D_G} + \frac{1}{h_i f(L)} \right]. \quad (5.76)$$

Что касается диффузии растворенного газа в ламинарном слое, окружающем твердый реагент, то эксперименты, направленные на выяснение роли ограничений, связанных с этим диффузионным процессом, являются менее прямыми. Можно лишь использовать зависимость скорости от интенсивности перемешивания в реакторе, которая определяет толщину пограничного слоя. Однако перемешивание оказывает влияние и на явления переноса на уровне поверхности раздела газ — жидкость. Практически при изменении скорости с интенсивностью перемешивания возможны два случая. Если, например, в эксперименте, обусловленном изменением массы твердого реагента, выяснится, что перенос на уровне поверхности раздела газ — жидкость достаточно быстрый, то единственное объяснение может быть связано с ограничениями на уровне пограничного слоя. Если же, наоборот, уже известно, что имеется ограничение, вызванное первым из указанных процессов переноса, то лучше использовать уравнение (5.76); если наклон прямых на рис. 5.16 зависит от интенсивности перемешивания, то второй

процесс переноса также оказывает возмущающее действие. При изменении функции $f(L)$ заданным образом можно использовать также изменение наклона прямых на рис. 5.16 с изменением состава жидкости для определения величины z_{cl}/D_G , которую в этом случае можно вычислить.

Из сказанного в разд. 5.3.4 ясно, что записанные выше соотношения позволяют рассчитать некоторые диффузионные ограничения. Для этого с помощью указанного только что способа следует определить для данной



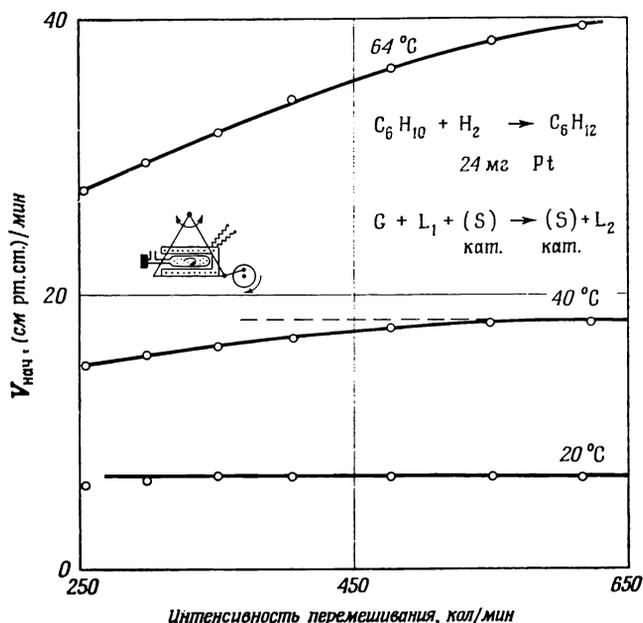
Р и с. 5.16.

реакции величину $h_{\text{раств}} S_{GL}$ или при необходимости z_{cl}/D_G . Если в некоторой другой реакции газообразные и жидкие реагенты остаются неизменными, а меняется только природа твердого реагента, то можно принять, что для тех же самых условий эксперимента (перемешивание и заполнение реактора) произведение $h_{\text{раств}} S_{GL}$ также сохраняется постоянным. Если же меняется только природа газа, то можно оценить роль диффузии в пограничном слое, заменив D_G на его новое значение. Как видно, эти возможности весьма ограничены.

б. Общий случай

Для общего случая, когда диффузионные ограничения могут оказывать влияние как на перенос газообразного реагента, так и на перенос жидких реагентов и продуктов, математические соотношения между скоростями и различными переменными не выводятся. Указаны только возможные эксперименты и их значение. Большая часть предложенных экспериментов ведет свое начало от оригинальных работ Юнгера и его школы. Они применялись в основном в различных работах по катализу [3, 4, 59—62], в исследованиях, посвященных выщелачиванию [3] или электрохимическим процессам [63—65], а также были объектом систематического изложения в двух общих работах [3, 4] и в работе [66], не относящейся к школе Юнгера. В последующем изложении мы хотим дать некоторого рода руководство по экспериментальному исследованию диффузионных процессов в реакторах с перемешиванием для всех случаев, когда процесс не соответствует простой модели, изложенной в предыдущем разделе, и когда отсутствует достаточно полная информация.

Эксперименты общего характера. Прежде всего проводят эксперименты, относящиеся к влиянию интенсивности перемешивания на скорость реакции. В области, где перемешивание слабое, скорость увеличивается по мере возрастания интенсивности перемешивания. В принципе это увеличение скорости должно прекратиться по достижении некоторого предела. Однако часто оказывается, что необходимую для этого интенсивность перемешивания невозможно реализовать в данной аппаратуре. Этот тип экспериментов систематически применялся в различных исследованиях по гидрированию [3, 4, 60—66], а также при растворении окиси урана U_3O_8 [5]. Рис. 5.17 относится к гидрированию циклогексана на платине. Можно видеть, что при



Р и с. 5.17. Влияние интенсивности перемешивания на гидрирование циклогексана [61, 62].

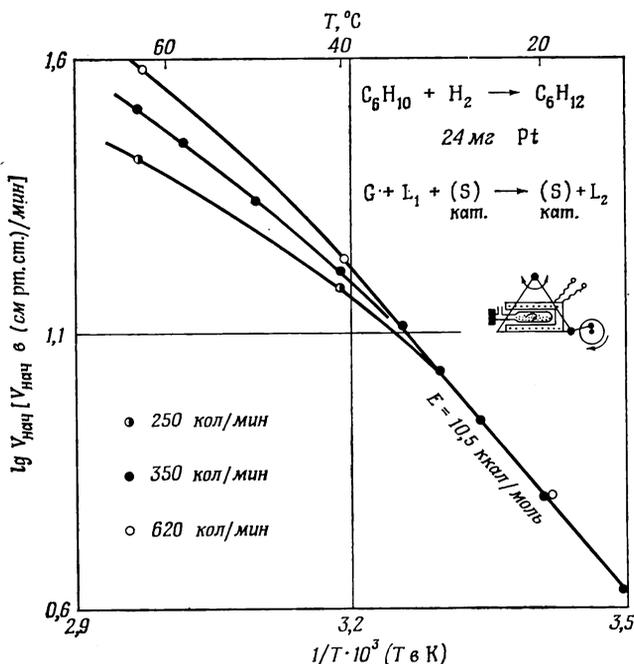
Реакцию проводили в реакторе с перемешиванием в реакционном сосуде; монтаж аналогичен изображенному на схеме, приведенной на рис. 4.8. Количество циклогексана и растворителя (изопропанол) оставалось неизменным от опыта к опыту. Катализатор — платина, полученная восстановлением платинохлористоводородной кислоты формалином. За ходом реакции следили по понижению давления водорода (в начальный момент $p_{H_2} = 152$ см рт. ст.). Скорости относятся к начальному периоду реакции, соответствующему первому напуску водорода.

высоких температурах аппарата не позволяет достигнуть интенсивности перемешивания, достаточной для достижения предельной скорости.

Связанный с предыдущим эксперимент заключается в том, чтобы проследить зависимость скорости реакции от степени заполнения реактора [1, 2, 58]. Это определяет эффективность перемешивания реагента внутри реакционной камеры. Вообще говоря, можно ожидать, что скорость должна пройти через максимум при некотором промежуточном заполнении: перемешивание может оказаться малоэффективным, если реактор содержит незначительное количество вещества, и совершенно неэффективным, если жидкость или твердый реагент почти полностью заполняют реакционное пространство.

Другой признак, легко доступный выявлению, — понижение энергии активации при более высоких температурах. Достижимый предел является функцией интенсивности перемешивания [3, 4, 59, 61, 62]. Рис. 5.18, относящийся к гидрированию циклогексана на платине, иллюстрирует эффекты, наблюдаемые в этом случае.

Различные признаки, упомянутые выше, имеют те преимущества, что они легко выявляются. Однако в случае, когда эти признаки показывают, что диффузионные процессы играют роль лимитирующей стадии, они не позволяют сами по себе выяснить, где именно находится самое узкое место. Напомним, что эти признаки не способствуют обнаружению некоторых из эффектов, ограничивающих скорость, особенно когда эффекты проявляются в ограниченном масштабе.



Р и с. 5.18. Влияние температуры и интенсивности перемешивания на гидрирование циклогексана [61, 62].

Реакцию проводили так же, как описано в подписи к рис. 5.17.

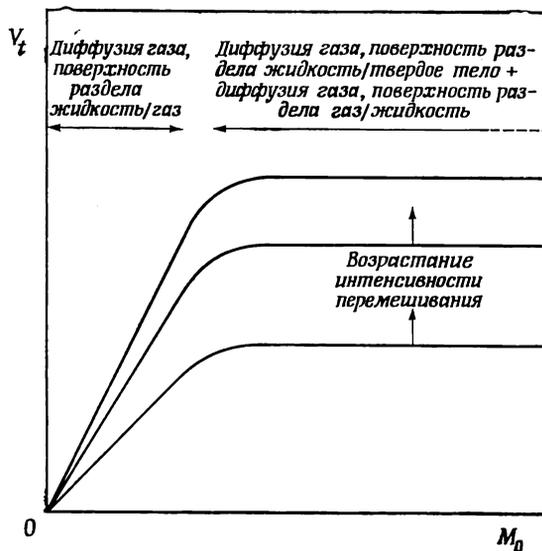
Идентификация узких мест. Рассмотрим теперь эксперименты или серию экспериментов, позволяющих выяснить и идентифицировать стадии процесса, когда могут проявляться диффузионные ограничения: перенос газообразного реагента к поверхности раздела газ — жидкость или в пограничном слое, перенос реагентов или жидких продуктов в том же самом пограничном слое, процессы переноса в порах твердого реагента.

Слишком медленный перенос газа к поверхности раздела газ — жидкость в принципе легко обнаружить; как указывалось уже выше, диффузионные ограничения на этом уровне характеризуются тем, что скорость реакции не изменяется пропорционально количеству реагента или применяемого твердого катализатора. Рис. 5.19 схематически иллюстрирует ожидаемые эффекты, указывая на диффузионные ограничения, которые проявляются в двух областях, определяющих ход кривых.

Можно представить себе и другие эксперименты, направленные на установление различия в ограничениях на уровне поверхности раздела газ — жидкость и на уровне поверхности раздела жидкость — твердый реагент. Можно, например, добавить поверхностноактивные вещества, которые инертны в рассматриваемой реакции и влияние которых на поверхность раздела газ — жидкость должно отразиться на скорости реакции. Однако эти вещества могут адсорбироваться на твердом реагенте, изменяя реакционную способность; кроме того, они могут вызвать флотацию твердого реагента, что приведет к изменению поверхности раздела жидкость — твердый реагент.

Более полноценны те эксперименты, в которых изменяются многие экспериментальные параметры: масса твердого реагента, давление газа, концентрация его в жидкости и, естественно, интенсивность перемешивания. Эти эксперименты позволяют выяснить роль процессов переноса газа и жидких веществ на уровне поверхностей раздела газ — жидкость и жидкость — твердый реагент.

Сначала рассмотрим эксперименты, в которых возможно одновременное изменение количества используемого твердого реагента и давления газообразного компонента. Если количество твердого реагента невелико, то диффузионные ограничения, которые могут проявиться, локализованы

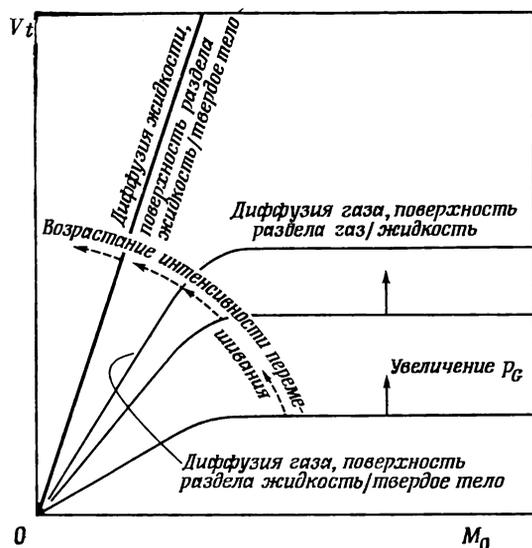


Р и с. 5.19.

на поверхности раздела жидкость — твердый реагент. При низком давлении газа наиболее медленный процесс — перенос газа; по мере повышения давления газа диффузионные ограничения становятся все менее и менее значительными, но появляются ограничения, связанные с переносом жидких веществ. С другой стороны, если количество твердого реагента увеличивается, то с возрастающей интенсивностью проявляются диффузионные ограничения на уровне поверхности раздела газ — жидкость. Рис. 5.20 схематически иллюстрирует эти выводы. Необходимо помнить, что положение кривых на этом рисунке зависит еще от интенсивности перемешивания.

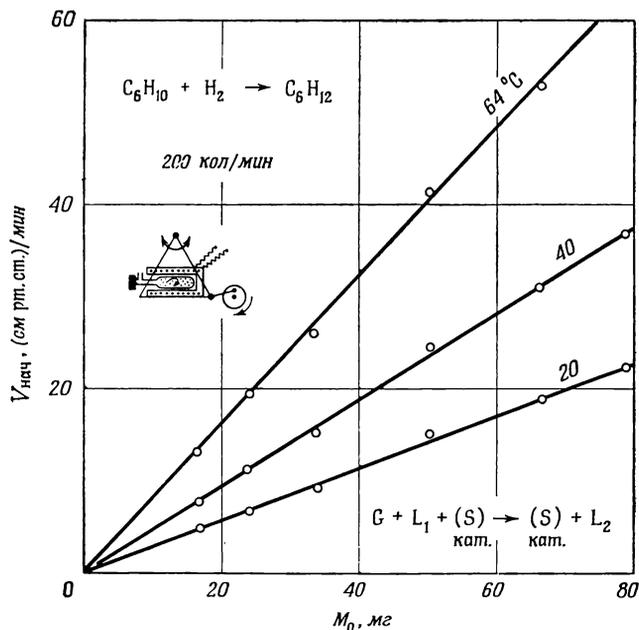
Для случая гидрирования циклогексана в присутствии платины (рис. 5.17 и 5.18) скорость реакции изменяется пропорционально количеству катализатора (рис. 5.21). Кроме того, интенсивность перемешивания (200 колебаний в минуту) недостаточна для достижения предельной скорости (рис. 5.17). Отсюда следует, что диффузионные ограничения проявляются на уровне пограничного слоя между жидкостью и твердым телом. Однако для рассматриваемого частного случая невозможно выделить, какой из процессов переноса ограничивает скорость: диффузия растворенного газа или гидрируемого вещества. Наблюдения [61, 62] показывают, что скорость сильно зависит от давления водорода (приблизительно по первому порядку). Это позволяет предположить, что ограничение обусловлено диффузией этого газа. На самом деле, поскольку скорости близки к скоростям, измеренным при максимальной интенсивности перемешивания (рис. 5.17), очевидно, что зависимость от давления водорода связана, по крайней мере

частично, с кинетикой гидрирования. Поэтому весьма вероятно, что существует переходная область, где процессы диффузии газа и жидкости одновременно играют роль лимитирующей стадии всего процесса.



Р и с. 5.20.

Эксперимент другого типа включает систематическое изменение количества жидкого реагента в смеси. Можно предсказать, что при понижении



Р и с. 5.21. Влияние количества катализатора на гидрирование циклогексана [61, 62]. Реакции проводили так же, как указано в подписи к рис. 5.17, при переменных количествах M_0 катализатора (платина).

концентрации, когда все другие условия сохраняются неизменными, скорость реакции ограничивается диффузией жидкого реагента. Этот процесс играет все меньшую и меньшую роль по мере увеличения концентрации $[L]$ в пред-

положении, что изменение концентрации не оказывает значительного влияния на вязкость и, следовательно, на коэффициент переноса вещества в пограничном слое, окружающем зерна, и что при этом не изменяется растворимость газа. Чем больше давление газа, тем выше предельная величина достигаемой скорости. Рис. 5.22 схематически иллюстрирует ожидаемые эффекты и уточняет для каждого случая тот уровень, на котором замедляющие диффузионные эффекты преобладают. Рис. 5.23 изображает те же самые результаты, но другим способом, причем переменной служит не концентрация жидкого компонента, а давление газа.

Очевидно, что кривые, аналогичные кривым на рис. 5.22 и 5.23, можно построить и в отсутствие диффузионных ограничений, но тогда влияние

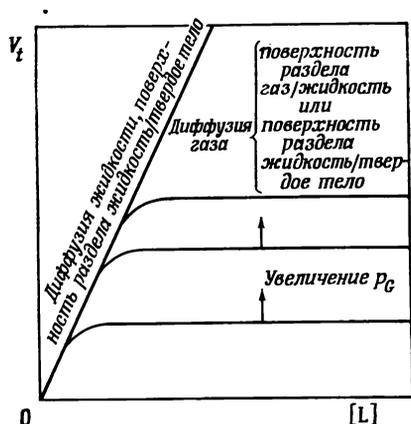


Рис. 5.22.

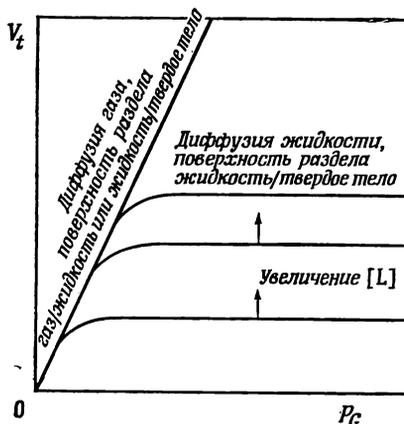


Рис. 5.23.

концентрации жидкого компонента или давления газа выразится в эффектах насыщения, возникающих, в частности, в результате полного покрытия твердого тела при адсорбции. Этот эффект наблюдается в некоторых процессах выщелачивания [4, 5] в условиях, когда диффузионные ограничения, по-видимому, не играют роли. В эксперименте упомянутого типа предполагается, как ранее уже указывалось, наличие диффузионных ограничений: влияние интенсивности перемешивания на положение кривых является достаточным признаком.

До сих пор рассматривалась роль процессов переноса только на этапах 1 и 2'. Перемешивание не оказывает влияния на процессы переноса на этапе 4, которые происходят внутри пор в зернах. Можно ожидать, что последовательное участие ограничивающих скорость эффектов, связанных с переносом газа или жидкости, приведет к результатам, аналогичным изображенным на рис. 5.22 и 5.23, с той лишь разницей, что эти результаты нечувствительны к перемешиванию. Таким образом, затруднение может возникнуть для указанной выше реакции, скорость которой лимитируется чисто химическим процессом, зависящим от адсорбционного равновесия. Поэтому необходимо специально исследовать этап 4. Этот вопрос обсуждается в разд. 5.4.5, посвященном экспериментам, правда очень редким, которые можно использовать для выяснения роли ограничений, связанных с процессами переноса в зерне.

Другие признаки. Существует множество других признаков для выяснения лимитирующей стадии в диффузионных процессах. К ним относятся, в частности, изменения, которым подвергается избирательность параллельных, смешанных или последовательных реакций. В работе [67] можно найти перечень наблюдаемых возмущений в сопоставлении с диффузионными

эффектами, которые их объясняют. Здесь достаточно упомянуть только некоторые примеры подобных возмущений.

В качестве одного из простых примеров рассмотрим случай, когда на данном катализаторе вещество может подвергаться или реакции с участием другого реагента, или же изомеризации. Избирательность превращения по отношению к тому или другому типу реакции может зависеть и от скорости переноса второго реагента. К этому примеру можно отнести гидрирование олефина-1 на никеле Ренея, при котором происходит также миграция связи.

Другой показательный пример — это случай, когда жидкий реагент может подвергаться многим последовательным реакциям: выход промежуточного продукта зависит от скорости диффузионных процессов, зависящей от его исчезновения при контакте с катализатором. Так, при гидрировании нафталина выход тетралина, достигающий 98% при удовлетворительных условиях перемешивания, может упасть ниже 60% при несоблюдении этих условий, причем тетралин частично превращается в декалин.

Приведенные примеры относятся к области катализа. Аналогичные возможности существуют и в тех случаях, когда принимающий в реакции участие твердый реагент сам подвергается превращению. Кроме того, признаки, основанные на изменении характера избирательности, требуют весьма тонкой интерпретации. Чаще всего необходимо глубокое кинетическое исследование. Таким образом, использование этих признаков — довольно трудоемкое дело.

5.4.4.2. Реактор с перемешиванием для изучения реакций между твердым веществом и газом

Рассмотрим реакторы с перемешиванием описанного выше типа [аппаратура, изображенная на рис. 4.9 (реакторы II и III) и на рис. 4.10, 4.13 и 4.14], предназначенные для изучения реакций между газом и твердым веществом.

Эксперименты, проводимые для выяснения природы ограничений на этапе 1, аналогичны экспериментам, используемым в реакторах с неподвижным слоем.

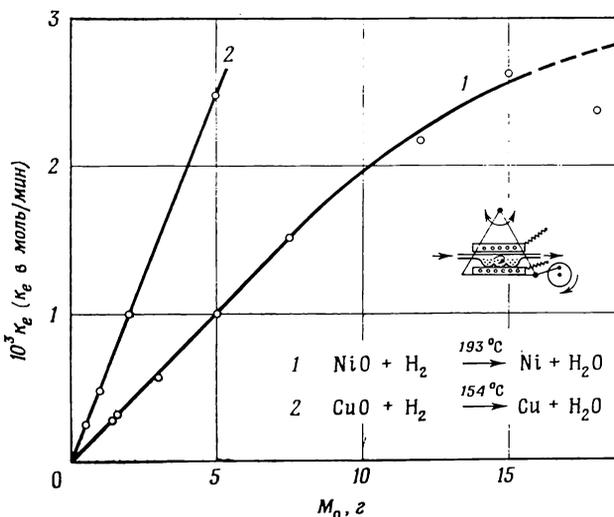
Поскольку в реакторах с перемешиванием невозможно достигнуть полного подобия с жидкой средой, следует различать два этапа в процессе диффузии массы жидкости к внешней поверхности зерна, аналогичные этапам 2 и 3, рассмотренным для реакторов с неподвижным слоем.

В основном применяются эксперименты, в которых изучается зависимость скорости реакции от интенсивности перемешивания в реакторе или от количества вещества, подвергающегося превращению.

Если скорость реакции зависит от скорости перемешивания, то это указывает на диффузионные ограничения на уровне этапов 2 и 3. Подобные эксперименты осуществляют для всех рассматриваемых реакторов, что позволяет выделить область измерений, в которой диффузия не играет роли [20]; в частности, сравнение кривых 3 и 4 на рис. 2.8, относящихся к измерениям с перемешиванием и без перемешивания, показывает, что это наблюдается при восстановлении окиси никеля водородом, во всяком случае для малых количеств образца, используемых в упомянутых экспериментах. Следует, однако, отметить, что скорость реакции может оставаться постоянной, хотя диффузия и ограничивает скорость процесса. Это имеет место в случае, если пограничный слой, окружающий поверхность твердого реагента, не нарушен или если псевдооживление слоя не происходит. Так, в некоторых из наших экспериментов, в которых использовались большие количества реагента (30 г) в установке № 5 (рис. 4.13), наблюдалось подобное постоянство скорости, хотя нам и удалось независимо установить, что твердый слой превращается в блоки и что диффузия тормозит реакцию.

Таким образом, эксперимент имеет значение только в том случае, если при увеличении скорости перемешивания сначала обнаруживают эффект, а затем получают предельную скорость, что свидетельствует о достаточном контакте.

Изменение удельной скорости с изменением используемого количества реагента указывает на не столь быструю диффузию на этапе 2. В качестве примера рассмотрим результаты, относящиеся к различным реакциям, проведенным в одном и том же реакторе (реактор из установки № 5). Они показывают, что диффузия происходит довольно быстро (рис. 5.24) до тех



Р и с. 5.24. Влияние количества образца на скорость реакции (реактор входит в установку № 5).

Эксперименты с окисью никеля (образец G) проведены на установке № 5, эксперименты с окисью меди — на другой установке, но с использованием того же самого реактора.

Давление паров воды поддерживали незначительным. Давление водорода, изменения которого измеряются, варьирует в узких пределах (от 78 до 58 см рт. ст. для первых экспериментов и от 78 до 48 см рт. ст. для экспериментов с окисью меди). В этих областях давления обе реакции имеют нулевой порядок по водороду [20, 24].

Поскольку эксперимент проводился с целью показать, что достаточно быстрая диффузия не оказывает влияния на продвижение поверхности раздела, этот процесс выделен путем использования искусственного зародышеобразования в одинаковых условиях [Pouchot M. T., Verhoeven W., Delmon B., Bull. Soc. chim., 1966, 911—917; Delmon B., Pouchot M. T., Bull. Soc. chim., 1966, 2677—2682].

пор, пока масса используемого реагента M_0 мала. В этой области измеренная удельная скорость остается постоянной с точностью до 4% при изменении количества вещества в образце от 1,5 до 7,5 г (окись никеля) или от 0,5 до 5 г (окись меди). Этот пример относится к образцам, в которых реакция уже началась. Таким образом, скорость диффузии достаточно велика и не ограничивает скорость продвижения поверхности раздела. Однако было бы преждевременно делать вывод, что она не оказывает влияния на процесс зародышеобразования.

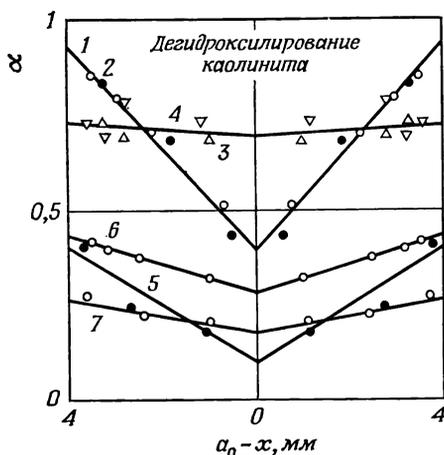
5.4.5. Диффузия в зернах реагента

Эксперименты, направленные на выяснение лимитирующей роли диффузии в порах зерен реагента, малочисленны.

Можно рассмотреть изменение коэффициента диффузии при добавлении инертного разбавителя. Однако это не оказывает влияния на диффузию в кнудсеновской области. Теоретически признаком могло бы служить изменение энергии активации при изменении температуры. Но, как отмечено в работе [19], эти эффекты невелики и могут проявиться только в достаточно широкой области температур, где их легко обнаружить.

Более удовлетворительный метод обнаружения эффектов, связанных с диффузионными ограничениями,— непосредственное определение разницы в составе различных частей зерна, расположенных на разных глубинах. Рис. 5.25 иллюстрирует этот метод [68—70]; он применим только в случае, если твердое вещество подвергается превращению, а не играет лишь роль катализатора.

При установлении роли диффузионных ограничений в слое продукта реакции общий метод включает сравнение кинетики продвижения поверхности раздела, измеренной на различных глубинах превращения. Укажем,



Р и с. 5.25. Изменение степени превращения в последовательных слоях зерна (дегидратация каолинита) [70].

Кривая 1: 490 °C; $p_{\text{H}_2\text{O}} = 12,9$ мм рт. ст.; $\alpha_{\text{ср}} = 0,7$; кривая 2: 490 °C; $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0$ мм рт. ст.; $\alpha_{\text{ср}} = 0,7$; кривая 3: 430 °C; $p_{\text{H}_2\text{O}} = 11,0$ мм рт. ст.; $\alpha_{\text{ср}} = 0,7$; кривая 4: 431 °C; $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,6$ мм рт. ст.; $\alpha_{\text{ср}} = 0,7$; кривая 5: 485 °C; $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,7$ мм рт. ст.; $\alpha_{\text{ср}} \sim 0,3$; кривая 6: 435 °C; $p_{\text{H}_2\text{O}} = 11,3$ мм рт. ст.; $\alpha_{\text{ср}} \sim 0,3$; кривая 7: 430 °C; $p_{\text{H}_2\text{O}} = 11,6$ мм рт. ст.; $\alpha_{\text{ср}} \sim 0,3$.

Каолинит спрессован в цилиндрические таблетки радиусом 4 мм. Реакцию прекращали, когда степень превращения достигала указанных выше значений. Затем цилиндры разрезали по концентрическим окружностям, для которых измеряли эффективную степень дегидратации α .

в частности, что температурный коэффициент, измеренный вблизи одной и той же температуры, должен уменьшаться, если слой продукта утолщается (разд. 13.1.3). Если же, наоборот, энергия активации остается постоянной, то можно принять [55], хотя этот критерий и мало чувствителен, что диффузия не играет роли лимитирующей стадии. Из этого вывода следует, что процесс, протекающий на поверхности, существен, так как реакция, лимитируемая только диффузией, также характеризуется постоянной энергией активации.

В этой связи отметим, что величина энергии активации для случая, когда скорость контролируется только диффузией, может служить признаком, позволяющим отличить случай пористого продукта от случая, не рассмотренного в настоящей главе, когда продукт компактен и когда диффузия происходит в массе твердого реагента. В первом случае температурный коэффициент скорости переноса вещества мал, так как он соответствует диффузии в газообразной или жидкой фазе, заполняющей поры. Во втором случае, вообще говоря, он велик, потому что энергия активации для диффузии в твердом состоянии значительна.

Иногда можно получить довольно прямые указания на участие диффузионных процессов в пористом продукте. Так, если трещина в продукте реакции благоприятствует взаимодействию с реагентом, что выражается в более глубоком проникновении противоположащих частей поверхности

раздела, то диффузия играет роль лимитирующей стадии [47]. С другой стороны, чтобы убедиться в том, что твердый продукт проникаем для газообразного реагента, можно провести реакции с реагентом, взятым в форме параллелепипеда: образование совершенно правильного мальтийского креста дает искомое доказательство. В качестве показательных примеров, иллюстрирующих это явление, рассмотрим окисление карбида и нитрида урана. В первом случае [71] углы каждой из ветвей креста слегка отклонены наружу, что указывает на очень слабое проявление диффузионных эффектов; однако во втором случае [72, 73] получается абсолютно правильная картина. Этот тип эксперимента используют тогда, когда общий объем, приходящийся на поры в продукте реакции, больше, чем аналогичный объем для реагента.

5.4.6. Роль экспериментальных исследований

Приведенный выше краткий обзор экспериментов, предназначенных для выяснения роли диффузионных ограничений, показывает, что если обнаружить возмущающий эффект относительно легко, то определить, на каком уровне он проявляется, намного труднее.

Таким образом, во всех случаях, когда невозможны специфические эксперименты, которые позволили бы различить лимитирующие скорость стадии, следует обратиться к изложенным выше расчетам. Поэтому практически роль эксперимента оказывается относительно ограниченной, за исключением случая реакторов с подвижным слоем, для которых расчеты сложны. С другой стороны, можно предсказать, что эксперименты будут обладать очень низкой чувствительностью в тех областях, где диффузия несущественна, т. е. в областях перехода между чисто химической областью и областью, где характер процесса определяется диффузией. Указанный выше пример с установкой № 2 подтверждает эту точку зрения.

Поэтому эти эксперименты можно использовать не столько для выяснения роли диффузии в экспериментальной области, сколько для установления пределов этой области с целью выявить условия, в которых диффузионные процессы проявляются в значительной степени. Это намного облегчит идентификацию лимитирующих стадий. Ограничив запрещенные области и идентифицировав лимитирующие стадии, можно посредством экстраполяции, основанной, например, на приведенных выше расчетах, оценить роль диффузии в оставшейся области и выделить из нее определенные зоны, в которых диффузия не осложняет протекания реакции.

Этот смешанный метод, включающий и эксперимент и расчет, вероятно, весьма перспективен.

5.5. ВЫВОДЫ

Рассмотренные в настоящей главе примеры показывают, что очень трудно избежать лимитирования скорости процесса процессами переноса. Например, в реакторах с неподвижным слоем достаточно быстрый перенос возможен только при значительных предосторожностях, если реагент сосредоточен в очень тонком слое, а скорость реакции поддерживается малой. В настоящее время наиболее чувствительные термогравиметрические весы — единственная аппаратура с неподвижным слоем, в которой можно без большого труда избежать диффузионных ограничений. К сожалению, эти приборы дорогостоящие и требуют тонкого обращения. Напомним, что реакторы с проходным слоем также очень часто бывают неудобными. Поэтому чаще всего предпочтение будет отдаваться реакторам с подвижным слоем. Одним словом, чем проще реакторы, тем они удовлетворительнее.

Можно считать, что наблюдаемая в настоящее время тенденция использовать все более и более рационально термогравиметрические весы проявится и в случае других типов аппаратуры.

Сформулированные выше признаки и указанные приемы должны способствовать тому, чтобы эта тенденция заняла более прочное положение как в области твердофазных превращений, так и в области гетерогенного катализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Le Goff P., Bonnetain L., Letort M.* (Proceedings 2nd European Symposium on Chemical Reaction Engineering), Chem. Eng. Sci., **14**, 290—299 (1961).
2. *Le Goff P.*, Dans «Techniques de l'ingénieur» (C. Monteil, Directeur), Chimie, Génie chimique, I, Éditions techniques de l'ingénieur, Paris, 1965, pp. J 1210—1 à 1214—3.
3. *Jungers J. C., Balaceanu J. C., Coussemant F., Eschard F., Giraud A., Hellin M., Lep-rince P., Limido G. E.*, Cinétique chimique appliquée, Éditions technique, Paris, 1958.
4. *Jungers J. C., Balaceanu J. C.*, Dans «Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions» (ed. Weissberger A.), Interscience, New York, 1961, Part I, chap. XIII, p. 631—702.
5. *Balaceanu J. C., Coussemant F., Mouret P.*, Proc. Second Unit. Nations Internation. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, United Nations Publ., Genève, 1958, vol. 3 (Processing of Raw Materials), p. 363—377 (éd. anglaise). Mémoire 15/P/1256.
6. *Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N.*, Transport Phenomena, J. Wiley, New York, 1960.
7. *Франк-Каменецкий Д. А.*, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, изд-во «Наука», М., 1967.
8. *Satterfield C. N., Sherwood T. K.*, The Role of Diffusion in Catalysis, Addison-Wesley, Reading (Massachusetts), 1963.
9. *Jost W.*, Diffusion in Solids, Liquids, Gases (édition revue et augmentée), Academic Press, New York, 1960.
10. *Crank J.*, The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press, Oxford, 1956.
11. *Мак-Адамс В. Х.*, Теплопередача, Металлургиздат, М., 1961.
12. *Левач В. Г.*, Физико-химическая гидродинамика, Физматгиз, М., 1959.
13. *Шлихтин Г.*, Теория пограничного слоя, ИЛ, М., 1956.
14. *Marcellini R. P., Teichner S. J.*, J. chim. phys., **58**, 625—635 (1961).
15. *Smith M. L., Topley B.*, Proc. Roy. Soc., A **134**, 224—245 (1932).
16. *Glasstone S.*, Textbook of Physical Chemistry (2nd edition), Macmillan, London, 1955.
17. *Defives D.*, Transfert de matière, Rev. Inst. Franç du pétrole, XV-7-8-9-10, 1142—1169, 1347—1367, 1446—1463 (1960).
18. *Рид Р. К., Шервуд Т. К.*, Свойства жидкостей и газов, Гостоптехиздат, М., 1964.
19. *Weisz P. B., Prater C. D.*, Dans «Advances in Catalysis» (ed. Frankenburg W. G., Komarewsky V. I., Rideal E. K.), VI, Academic Press, New York, 1954, p. 143—196.
20. *Pouchot M.-T., Verhoeven W., Delmon B.*, Bull. Soc. chim., 1966, 911—917.
21. *Vandenbosch J., Jungers J. C.*, Bull. Soc. chim., 1965, 804—813.
22. *Verhoeven W.*, Licentiaatsproefschrift, Université de Louvain, 1962.
23. *Wheeler A.*, Dans «Catalysis» (ed. Emmett P. M.), II, Reinold, New York, 1955, p. p. 105—165.
24. *Delmon B.*, Bull. Soc. chim., 1961, 590—597.
25. *Кубашевский О., Эванс Э.*, Термохимия в металлургии, ИЛ, М., 1954.
26. *Weil L.*, Echanges thermiques (nouveau cours), Grenoble, 1964.
27. *Pannetier G., Michel A., Bregeault J. M., Djega-Mariadassou G.*, Bull. Soc. chim., 1963, 1204—1210.
28. *Grocock J. M.*, Trans. Faraday Soc., **54**, 1526—1536 (1958).
29. *Gray P., Harper M. J.*, Trans. Faraday Soc., **55**, 581—590 (1959).
30. *Gray P., Harper M. J.*, Dans «Reactivity of Solids» (ed. de Boer J. H.), Elsevier, Amsterdam, 1959, p. 283—293.
31. Techniques de l'ingénieur, Généralités, I (1-re éd.), 1949, pp. A 575—3 à 575—10.
32. *Verhoeven W., Delmon B.*, Observations inédites.
33. *Hulburt H. M.*, Industr. Engng Chem., **37**, 1063—1069 (1945).
34. *Hobson M., Thodos G.*, Chem. Engng Progr., **47**, 370—375 (1951).
35. *Amundson N. R.*, Industr. Engng Chem., **48**, 26—43 (1956).
36. *Kusik C. L., Happel J.*, Industr. Engng Chem. Fundamentals, **1**, 163—172 (1962).
37. *Donnadieu G.*, Transmission de la chaleur dans les milieux granulaires. Étude du lit fixe et du lit fluidisé, Rev. Inst. Franç du pétrole, XVI-9-10-11, 952—977, 1198—1220, 1330—1356 (1961).
38. *Уилер Э.*, Катализ. Вопросы теории и методы исследования, ИЛ, М., 1955.
39. *Thiele E. W.*, Industr. Engng Chem., **31**, 916—920 (1939).
40. *Wicke E.*, Z. Elektrochem., **60**, 774—782 (1956).
41. *Montarnal R.*, Diffusion et réaction chimique dans les catalyseurs microporeux. Exposé élémentaire de la théorie de Wheeler, Rapport I. F. P., № 10706, 1964.
42. *Trambouze M.-T.*, Thèse, Université de Paris, 1962.
43. *Parravano G.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1194—1198 (1952).

44. Hauffe K., Rahmel A., Z. phys. Chem. (Frankfurt), N. F. 1, 104—128 (1954).
45. Белянский А., Дерен Ж., Вольтер М., Кинетика и катализ, 5, 849—860 (1964).
46. Wilke K. T., Töpfer K., Schulze D., Z. phys. Chem. (Leipzig), 230, 112—114 (1965).
47. Warner N. A., Trans. Metall. Soc. A. I. M. E., 230, 163—176 (1964).
48. Barret P., de Hartoulari R., Perret R., C. R. Acad. Sci., 248, 2987—2989 (1959).
49. Barret P., Dans «Reactivity of Solids» (ed. de Boer J. H.), Elsevier, Amsterdam, 1961, p. 178—187; Barret P., Bonnetain L., Bull. Soc. chim., 1961, 576—581.
50. Pannetier G., Davignon L., Bull. Soc. chim., 1961, 2131—2134.
51. Тейхнер С., Марчеллини Р., Рюз Р., в сб. «Катализ. Труды первого международного симпозиума», том 9, ИЛ, М., 1960, стр. 517.
52. Moreau C., Philippot J., Bull. Soc. chim., 1963, 283—289.
53. Verhoeven W., Delmon B., Bull. Soc. chim., 1966, 3073—3079.
54. Demine O., Mémoire de licence, Université de Louvain, 1960.
55. Culver R. V., Matthew I. G., Spooner E. C. R., Austral. J. Chem., 15, 40—55 (1962).
56. Исаев О. В., Марголис Л. Я., Кинетика и катализ, 1, 237—241 (1960).
57. Попова Н. И., Кабакова Б. В., Кинетика и катализ, 5, 324—329 (1964).
58. Шаповалова Л. П., Гороховатский Я. Б., Рубаник М. Я., Кинетика и катализ, 5, 330—336 (1964).
59. Ruitter E., de, Jungers J. C., Bull. Soc., chim. belges, 58, 210—246 (1949).
60. Balaceanu J. C., 27-е Congrès International de chimie industrielle, Bruxelles, 1954, Fascicule de communication de L'Institut Français du pétrole, p. 24—26.
61. Vandenbosch J., Doctoraatsthesis, Université de Louvain, 1964.
62. Vandenbosch J., Jungers J. C., Résultats inédits.
63. Boutry P., Bloch O., Balaceanu J. C., Bull. Soc. chim., 1961, 1098—1101.
64. Boutry P., Bloch O., Balaceanu J. C., Bull. Soc. chim., 1962, 988—996.
65. Boutry P., Réduction catalytique des ions métalliques plurivalents par l'hydrogène en phase aqueuse. Applications des méthodes électrochimiques a la prévision du comportement cinétique des reactifs, Rev. Inst. Franç. du pétrole, XIX-3, 353—393 (1964).
66. Coenen J. W. E., Dans «The Mechanism of Heterogeneous Catalysis» (ed. de Boer J. H.), Elsevier, Amsterdam, 1960, p. 127—158.
67. Левенциль О., Инженерное оформление химических процессов, изд-во «Химия», М., 1969.
68. Brindley G. W., Nakahira M., Clay Miner. Bull., 3 (17), 114—119 (1957).
69. Brindley G. W., Nakahira M., Proc. 5th Nat. Conf. on Clays and Clay Minerals, Nation. Acad. Sci. and Nation. Res. Council., 266—278 (1958).
70. Toussaint F., Fripiat J. J., Gastuche M. C., J. Phys. Chem., 67, 26—30 (1963).
71. Besson J., Moreau C., Philippot J., C.R. Acad. Sci., 258, 4079—4082 (1964).
72. Moreau C., Philippot J., C.R. Acad. Sci., 256, 5366—5369 (1963).
73. Besson J., Moreau C., Philippot J., Bull. Soc. chim., 1964, 1069—1074.

Глава 6

ВЫБОР ОБРАЗЦА ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА

В главах, посвященных экспериментальным условиям, позволяющим получить значимые кинетические результаты, будут рассмотрены вопросы, связанные с выбором твердого образца.

В каждом конкретном исследовании выбор образца определяется чаще всего при последовательном удовлетворении ряда требований. Однако основные условия, диктующие выбор образца, должны быть определены одновременно с выбором аппаратуры и условий эксперимента еще до проведения первых собственно кинетических измерений. При выборе образца, кроме того, необходимо учитывать и такие факторы, которые могут быть полностью оправданы только в ходе работы.

Совершенно ясно, что нельзя детально исследовать все возможные случаи. Задачи, возникающие в связи с выбором подходящего образца, столь же разнообразны, как и химические соединения. Невозможно также точно проанализировать предварительные эксперименты, которые предшествуют выбору способа приготовления образца. Следовательно, необходимо обратить внимание на наиболее важные требования, не располагая каждый раз точными рекомендациями относительно их реализации. В настоящей главе материал изложен очень кратко, но это не означает, что задача стала менее важной: от ее правильного решения зависит точность полученных результатов.

6.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

6.1.1. Типичность образца

Среди требований, которым должен отвечать выбор образцов, имеется одно, которому не всегда уделяется достаточное внимание, хотя оно, пожалуй, весьма важное. Речь идет о соответствии образца цели предпринятого исследования.

Если исследование предполагает непосредственное практическое применение, то, очевидно, лучше использовать образец, по возможности близкий к минералу или веществу, участвующему в исследуемом процессе.

Если же проводить более фундаментальное исследование, то ясно, что следует взять реагент настолько чистый, насколько это возможно, предпочтительно с простыми и хорошо известными строением и текстурой; при этом желательно иметь возможность легко воспроизводить аналогичный образец с теми же свойствами. Очевидно также, что нужно предохранить поверхность этого образца от любых загрязнений во избежание изменения ее реакционной способности.

Кроме того, следует выбирать образец таким образом, чтобы его поведение в достаточной степени отражало приписываемые ему свойства. В частности, если желают изучить химическое поведение *твердого тела*, то необходимо, чтобы используемый образец обладал всеми свойствами твердого тела, т. е. не был ни слишком раздробленным, ни слишком пористым. Одним словом, нужно, чтобы он приближался, насколько это возможно, к *кристаллу*, так как считается, что кристалл представляет собой наиболее совершенную форму твердого тела. Следовательно, практически желательно избегать применения порошкообразных твердых тел, весьма неупорядоченных, полученных при низкой температуре или сухим способом, или осаждением из раствора. Следует предпочесть образцы, приготовленные при наиболее высокой температуре или по крайней мере такие, чтобы их кристаллическая решетка была по возможности совершенной. Но если изучать поведение поверхностного слоя твердого тела, то, наоборот, предпочтительнее использовать очень тонко измельченные образцы, не прибегая к тонким пленкам.

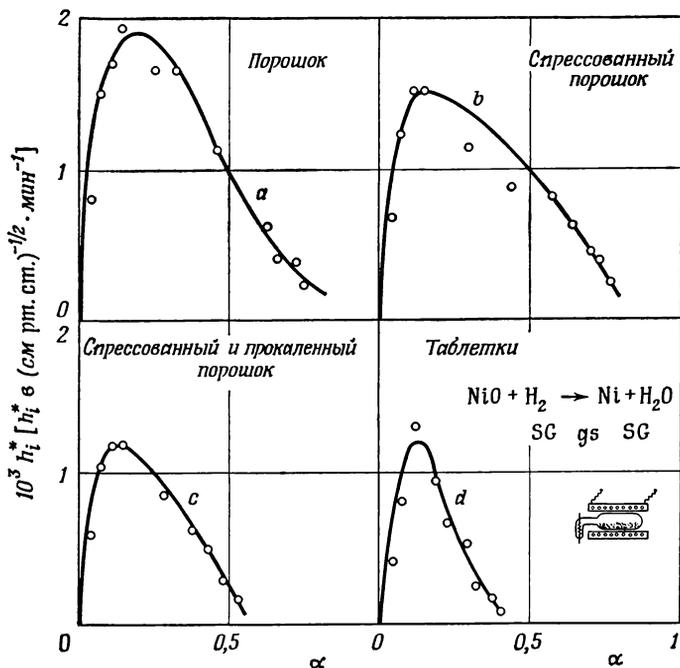
6.1.2. Совместимость с условиями эксперимента

Как видно из гл. 4, определенный тип аппаратуры удобен для исследования лишь определенного типа твердого образца. Следовательно, выбор образца и выбор аппаратуры связаны между собой.

Если нужно количественно изучить процесс, происходящий на поверхности, то текстуру образца следует выбрать таким образом, чтобы избежать осложняющего влияния диффузионных процессов. Это значит, что нельзя применять слишком пористые образцы, особенно с порами очень небольшого диаметра. В большинстве случаев это одна из дополнительных причин для отказа от образцов, приготовленных при низкой температуре. Однако это требование не обязательно, если существует возможность изучить поведение подобных образцов в таких условиях, когда скорость реакции можно сделать достаточно малой, чтобы избежать возникновения диффузионных осложнений, и если ограничиться настолько низкой глубиной превращения, что текстуру образца можно считать практически неизменной. С другой стороны, известно, что часто используют твердые образцы, спрессованные в таблетки, шарики или пластинки. Даже если эти образцы спекают при высокой температуре, они сохраняют пористость, которой нельзя пренебречь. Внутренняя поверхность пор труднодоступна для молекул реагентов вследствие диффузионных затруднений. Это обстоятельство, по сути дела, вводит некую неоднородность поверхности, которая может осложнить и измерения, и их интерпретацию.

Рис. 6.1 и 6.2 иллюстрируют явления, которые можно наблюдать на образцах, приготовленных путем спекания.

Первый из этих рисунков показывает, что скорость восстановления уменьшается по мере увеличения степени спекания образца. Скорость максимальна для порошка и уменьшается, если порошок спрессовать в таблетку. Дополнительное нагревание таблетки вызывает еще большее понижение скорости. Особенно заметным эффект уменьшения скорости становится тогда, когда таблетка изготовлена из непрокаленной окиси никеля, а затем прокалена. В последнем случае прокаливание, осуществленное при той же температуре, что и для трех других образцов, вызвало более сильное спекание, чем в случае, когда частицы порошка были спрессованы до первого прокалывания. Из рис. 6.1 видно также, что прекращение восстановления практически происходит на все более и более низких степенях превращения. Этот эффект, несомненно, следствие того, что для более компактных образцов первичное зародышеобразование в более глубоких частях образца сильно заторможено в силу диффузионных затруднений. Между тем неоднородность таблеток, связанная со способом их приготовления, может усилить этот

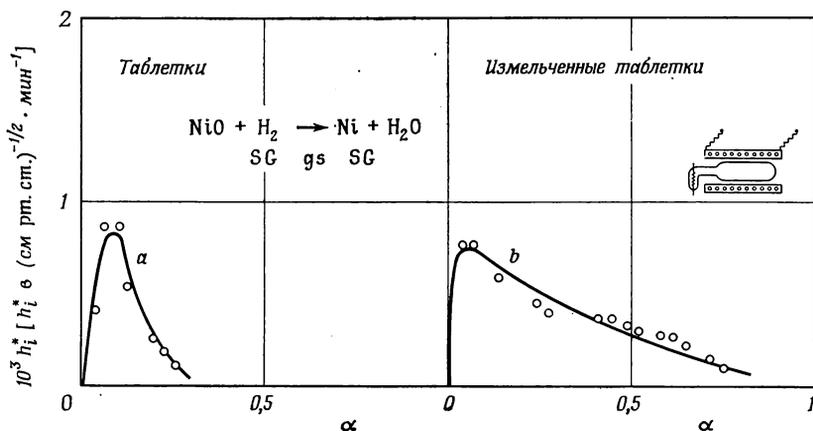


Р и с. 6.1. Влияние таблетирования на реакциюную способность.

Результаты относятся к восстановлению водородом четырех образцов окиси никеля, приготовленных из одной и той же партии порошкообразного окисла (полученного разложением нитрата при 350 °С). Первый образец представляет собой порошок, прокаленный при 930 °С в течение 4 ч (кривая *a*), второй и третий образцы — цилиндры, полученные путем таблетирования этого прокаленного порошка при низкой температуре: использовали либо приготовленные таким образом цилиндры (кривая *b*), либо после того как их прокаливали еще раз при 930 °С (кривая *c*). Четвертый образец (кривая *d*) получен путем таблетирования непрокаленного порошка окисла и прокаливания приготовленных таким образом таблеток при 930 °С в течение 4 ч; в этом случае происходит заметное спекание.

Восстановление проводили на установке № 2, изображенной на рис. 4.11. В разд. 5.4.1 уже были обсуждены возможные диффузионные ограничения для установки этого типа. В данном случае количество вещества в используемом образце мало (от 0,82 до 0,91 г); в отличие от изученного ранее случая здесь диффузионные процессы на первых стадиях протекают достаточно быстро и не осложняют химический процесс. Наблюдаемые эффекты связаны, таким образом, только с текстурой образца и, в частности, с большей или меньшей легкостью диффузии внутри зерен (стадия 4).

Проведение измерений при 241 °С связано с необходимостью четырех последовательных напусков водорода. Скорости реакции выражаются величиной h_i^* . Она определяется уравнением (5.59): использование символа h_i^* вместо $h_{i_e}^*$ означает, что соответствующая величина зависит от степени превращения.



Р и с. 6.2. Влияние дробления таблеток на реакциюную способность.

Реакцию проводили в условиях, указанных в подписи к рис. 6.1, за исключением температуры 264 °С. Образцы представляют собой таблетки из той же партии непрокаленного порошка, из которой были приготовлены образцы, использованные в экспериментах, результаты которых изображены на рис. 6.1. Эти таблетки спекали при 1300 °С. В первом опыте (кривая *a*) применяли сами таблетки (диаметр 4 мм, высота 3 мм). Во втором опыте образец состоял из кусочков тех же самых таблеток с размерами, заключенными в интервале 0,25—1,5 мм (кривая *b*).

эффект, уменьшив реакционную способность некоторых частей образца: действительно, отдельные зоны «корки», очень плотно прилегающие к матрице, реагируют с большим трудом.

Рис. 6.2 подтверждает роль диффузионных процессов внутри зерен: значительная дисперсность твердого образца позволяет реакции идти без остановки до высоких степеней превращения.

6.1.3. Требования, необходимые для проведения глубокого кинетического анализа

Выбор образца зависит еще и от третьей категории требований, связанных с проведением кинетического анализа.

Так, если исследуют кинетику зародышеобразования, то необходимо непосредственное наблюдение и подсчет зародышей в ходе реакции; при этом предпочтительнее использовать реагент скорее в форме пластинки, нежели в любой другой (сфера, порошок и т. д.).

Между тем, как уже указывалось, ход кривых, изображающих развитие реакции во времени, весьма чувствителен к форме частиц образца и их распределению по размерам. Как будет видно из глав, посвященных математическим моделям, применяемым при анализе различных типов гетерогенных реакций, интерпретация этих кривых может быть легкой и успешной при использовании порошка с хорошо известной гранулометрией, состоящего из зерен простой формы. В других случаях та же интерпретация становится практически невозможной. Если существует возможность использовать такие образцы, то можно извлечь определенную пользу и получить заметный выигрыш во времени при кинетическом исследовании процесса. В некоторых случаях всего лишь одна кривая может дать возможность определить все характерные константы для данной реакции и обойтись без отдельного детального и трудоемкого исследования различных стадий процесса. Следует, в частности, отдавать предпочтение образцам, состоящим из тонких пластинок или сфер одинакового размера.

Наконец, нужно вспомнить о требованиях, изложенных в гл. 2 и связанных с воспроизводимостью образцов: все образцы должны быть одинаково пригодны для возможного кинетического исследования. Понятно, что практически необходимо располагать значительным количеством образцов, достаточным для полной серии измерений или лучше для всего исследования. Отметим, кроме того, необходимость предохранения поверхности образца от любого случайного загрязнения.

6.2. СПОСОБЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ

В гл. 2 уже были указаны некоторые предосторожности, предпринимаемые для обеспечения воспроизведения образцов, и рассмотрены факторы, которые необходимо поддерживать постоянными. Но эти факторы можно изменять с целью повлиять на свойства образца и приспособить их к предъявленным требованиям. Детальный перечень этих факторов приведен в книге Болдырева [1]; хотя перечень факторов составлен им для случая термического разложения твердых веществ, он сохраняет практическую ценность и для других типов реакций.

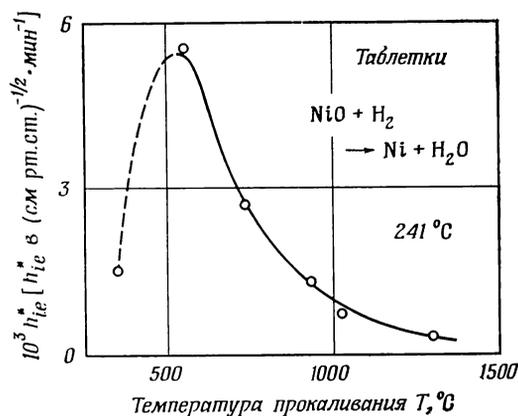
Можно отдельно рассмотреть факторы, оказывающие влияние на строение твердого вещества, особенно на различные типы содержащихся в нем дефектов, и факторы, определяющие текстуру образца.

Другая работа Болдырева [2], посвященная влиянию дефектов на термическое разложение твердых веществ, позволяет выделить для этого типа реакций определенное число способов воздействия на структуру образцов. Часто возможно наложение других типов реакций. Поскольку контроль

различных типов дефектов — весьма тонкая задача, нередко приходится ограничиться воспроизведением образца с несколько иной структурой, так как невозможно полностью управлять ею.

Что же касается текстуры, то можно, не претендуя на полную непогрешимость, сказать, что различные способы воздействия, как правило, позволяют достичь желаемых результатов.

Одна из простейших целей — обеспечить вполне определенное значение удельной поверхности образца. Но можно также изучить текстуру данного пористого тела. В практическом отношении можно сказать, что способы воздействия включают варьирование методики приготовления образцов



Р и с. 6.3. Влияние температуры прокаливания.

Реакцию проводили в условиях, указанных в подписи к рис. 6.1. Образцы представляют собой таблетки из той же партии непрокаленного порошка, из которой были приготовлены образцы, бывшие предметом изучения в опытах, результаты которых изображены на двух предыдущих рисунках. Таблетки прокаливали в течение 4 ч при указанных температурах.

Величина h_i^* , отложенная по ординате, соответствует максимуму, наблюдаемому для величины h_i^* в ходе восстановления каждого образца.

и условий прокаливания. Если твердый образец получают путем осаждения, то значительное влияние могут оказать природа осаждающего агента, скорость его добавления и перемешивания, температура раствора, присутствие посторонних веществ и продолжительность пребывания в растворе или другой среде. В случае простой кристаллизации из раствора все эти факторы сохраняются, за исключением скорости добавления осаждающего агента, которая заменяется скоростью испарения растворителя. Если твердый образец получают путем термического разложения какого-либо вещества, то для достижения желаемой цели можно изменять природу и текстуру этого вещества, а также условия разложения. В гл. 2 (табл. 2.4) приведен пример, показывающий, насколько сильно может меняться реакционная способность твердого реагента при изменении того вещества, из которого он получен. Вообще говоря, каждому веществу-«предшественнику» соответствует некоторая, весьма отличная от другого текстура, особенно в том, что касается размеров пор.

Каково бы ни было происхождение образца, прокаливание оказывает значительное действие. В связи с этим возникает такой важный параметр, как температура прокаливания. Рис. 6.3, изображающий зависимость максимальной скорости восстановления от температуры прокаливания, иллюстрирует масштаб наблюдаемой разницы в реакционной способности.

Однако может оказаться желательным сохранить некоторые особенности текстуры или, наоборот, изменить их радикальным образом. Разумно выбранные способы прокаливания, включающие последовательную обработку образца при различных температурах, часто позволяют достичь желаемых

результатов. Так, способ последовательного выдерживания образца при постоянно возрастающих температурах [3, 4] предложен для ограничения возможных изменений текстуры; резкие изменения температуры будут, очевидно, оказывать обратное действие. Таким образом, ясно, что имеются многочисленные средства воздействия на удельную поверхность и, в меньшей степени, на характер пористости образцов. Практически это все те средства, которые используют более или менее эмпирически в промышленности при производстве катализаторов или подложек для них, чтобы управлять характером текстуры образца. Однако не существует универсального правила, позволяющего наверняка достичь данного результата, и поэтому практически всегда применяют метод последовательных приближений.

Требования, относящиеся к форме зерен образца, ставят, вообще говоря, столь же сложные проблемы.

Следует различать случай порошков, состоящих из зерен малого размера, и случай больших зерен, используемых в опытах по одному или в ограниченном числе. Если речь идет о получении порошков с зёрнами одного размера и одинаковой формы, то данный метод приготовления, примененный в сходных экспериментальных условиях, дает иногда удовлетворительные результаты. В различных работах упоминаются образцы, имеющие незначительную дисперсию гранулометрического распределения и полученные без особых предосторожностей. В частности, к ним относятся образцы окислов NiO и CuO, используемых в различных цитированных примерах [5—7]. Некоторые природные образцы, например каолиниты, также обладают удовлетворительными характеристиками, в основном по аналогичным причинам [8]. В других случаях простое просеивание или отмучивание позволяет исключить фракцию, не имеющую желательных характеристик. В общем случае приходится обращаться к более трудоемким методам. Продолжительное растирание позволяет иногда получить порошок с однородной гранулометрией, а более тонкое растирание (до глянца) — совокупность зерен, вообще говоря, достаточно больших (иногда до 0,05 мм в диаметре), одинаковых по размерам и почти сферической формы [9]. Общий метод получения сферических частиц небольшого размера включает плавление порошка при очень высокой температуре в печи или на горелке, при необходимости до состояния плазмы. Просеивание иногда нужно для получения удовлетворительной стандартизации частиц по размерам. Этот метод дает одинаково удовлетворительные результаты и для металлов [10], и для порошков [11, 12]. Работа [13] посвящена сверхтонким частицам и содержит точные указания относительно способов их приготовления.

Если желают получить зерна очень большого размера и совершенной формы, то используемая для этих целей техника имеет свои отличия. Методы выращивания кристаллов — предмет многочисленных исследований — позволяют получить монокристалл или путем простой кристаллизации, или посредством гидротермального синтеза, или же кристаллизацией из расплава при высокой температуре (метод Вернейля или Чохральского, зонная плавка и т. д.), или даже с помощью весьма специфических механизмов, таких, например, как «химический транспорт» [14]. Работа [15] содержит обзор применяемых методов. Монокристаллы можно приготовить даже из таких тугоплавких веществ, как окислы FeO, NiO, CoO или CaO [16—19], а также монокристаллические стержни NiO или MnFe₂O₄ [20], механическая обработка которых достаточна для получения образца нужной формы. Для некоторых классов веществ с интересными пьезоэлектрическими или оптическими свойствами этот способ изготовления стал общепринятым.

С помощью реакции в твердой фазе можно также приготовить образцы подходящей формы из другого вещества, легко обрабатываемого: например, из металлической пластинки путем ее окисления при нагревании получают пластинку окисла [21].

Таким же образом можно осуществить окончательное спекание таблеток или пластинок, сформованных из порошка. Последний метод широко применяется в металлургии, например в исследованиях, связанных с восстановлением окислов железа. Работы, цитированные в гл. 3 [22, 23], и, в частности, работы, иллюстрируемые рис. 3.7—3.9, составляют два примера из многих других. Образцы, полученные путем спекания, сохраняют пористость, что может быть помехой; они представляют собой поликристаллические структуры, и это необходимо учитывать. Даже если образец представляет собой совершенно компактный блок, то размер зерен или монокристаллических доменов, из которых он состоит, может оказать значительное влияние на реакционную способность [24].

И наконец, следует упомянуть о последнем методе получения образцов заданной формы. Речь идет об осаждении путем испарения под вакуумом или с помощью химической реакции в вакууме пленок, чаще всего металлических. Пленка осаждается на различных подложках, что часто вызывает некоторую направленную ориентацию образующихся кристаллов относительно поверхности.

6.3. ВЫВОДЫ

Критерии для выбора жидкого или газообразного реагента однозначно определяются его чистотой: именно от нее и зависят свойства образца. В случае твердых тел возникает совершенно иная ситуация, что и обуславливает особое внимание к выработке этих критериев.

В общем случае, по-видимому, следует использовать преимущественно образцы, весьма однородные по составу, по возможности менее пористые и более кристаллические; это часто предполагает термическую обработку при высокой температуре, что позволяет достичь полноты кристаллизации. Образцы, взятые в форме тонких компактных пластинок или в форме порошка, состоящего из сферических непористых зерен одинаковых размеров, особенно хорошо удовлетворяют этим требованиям, что оправдывает усилия, затраченные на их приготовление.

Однако нужно избегать слишком жесткого или слишком узкого подхода при выборе образцов. Конечно, для каждого данного исследования могут представлять интерес различные типы образцов, соответствующие проводимым на них экспериментам, например пластинки для наблюдений под микроскопом, кристаллический и стандартизованный по размерам частиц порошок для кинетического исследования хода реакции. Можно также использовать тот факт, что при изменении размеров зерен изменяется отношение поверхности к объему. Это позволило бы рассмотреть вопрос об относительной роли, которую играет зародышеобразование в процессах развития реакционной поверхности. Если для двух образцов число зерен на единицу поверхности одинаково, то реакция образца, состоящего из зерен небольшого размера, будет зависеть главным образом от кинетики процессов зародышеобразования, тогда как для случая больших зерен реакция будет обусловлена процессами развития реакционной поверхности (рис. 2.12).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Болдырев В. В.*, Методы изучения термического разложения твердых веществ, Изд-во Томского ун-та, Томск, 1958.
2. *Болдырев В. В.*, Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ, Изд-во Томского ун-та, Томск, 1958.
3. *Carteret Y.*, Thèse, Université de Paris, 1955.
4. *François-Rossetti J., Imelik B.*, Bull. Soc. chim., 1957, 1115.
5. *Delmon B.*, Bull. Soc. chim., 1961, 590—597.
6. *Pouchot M.-T., Verhoeven W., Delmon B.*, Bull. Soc. chim., 1966, 911—917.
7. *Verhoeven W., Delmon B.*, Bull. Soc. chim., 1966, 3065—3073.

8. *Gastuche M. C., Delmon B., Vielvoye L.*, Bull. Soc. chim., 1960, 60—70.
9. *Jordan P.*, Trabajos de la tercera reunión internacional sobre la reactividad de los sólidos, C. Bermejo, Madrid, 1956, p. 423—445.
10. *Carter R. E.*, J. Chem. Phys., 34, 2010—2015 (1961).
11. *Caillat R., Cuer J. P., Elston J., Juillet F., Pointud R., Prettre M., Teichner S. J.*, Bull. Soc. chim., 1959, 152—156.
12. *Cuer J. P., Elston J., Teichner S. J.*, Bull. Soc. chim., 1961, 81—101.
13. *Kuhn W. E.*, ed., Ultrafine Particles, J. Wiley, New York, 1963.
14. *Шеффер Г.*, Химические транспортные реакции, изд-во «Мир», 1969.
15. *Smakula A.*, Einkristalle, Springer Verlag, Berlin, 1962.
16. *Johnston R. W., Gronemayer D. C.*, Phys. Rev., 93, 634—635 (1954).
17. *Scott E. J.*, J. Chem. Phys., 23, 2459 (1955).
18. *Cech R. E.*, Trans. Metall. Soc. A. I. M. E., 215, 769—781 (1959).
19. *Galtier F., Collongues R.*, C.R. Acad. Sci., 264, Série C., 87—89 (1967).
20. *Kooy C., Couwenberg H. J. M.*, Philips Technical Rev., 23 (6), 161—166 (1961—1962).
21. *Haujfe K., Rahmel A.*, Z. phys. Chem. (Frankfurt), N.F. 1, 104—128 (1954).
22. *Quets J. M., Wadsworth M. E., Lewis J. R.*, Trans. Metall. Soc. A.I.M.E., 218, 545—560 (1960).
23. *Warner N. A.*, Trans. Metall. Soc. A.I.M.E., 230, 163—176 (1967).
24. *Endom A., Hedden K., Lehmann G.*, Dans «Reactivity of Solids» (ed. Schwab G. M.), Elsevier, Amsterdam, 1965, 632—647.

ПРИНЦИПЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ

7.1. ВВЕДЕНИЕ

Рассмотрев вопросы, связанные с выбором экспериментальных условий, допускающих информативные измерения, можно обратиться к изучению методов определения кинетических характеристик химического превращения.

Гетерогенные химические процессы весьма своеобразны. Подход к исследованию этих процессов заметно отличается от принятого при изучении гомогенных химических реакций. Лишь вполне определенные и специально подобранные методы позволяют изучить и удовлетворительно описать превращения твердых веществ.

В гл. 2 (рис. 2.10) упоминалось о чисто эмпирическом описании, которое было характерно для ранних работ. Многие авторы допускали возможность более глубокой интерпретации, но не шли дальше эмпирического описания из-за несовершенства теорий, описывающих протекание гетерогенных реакций. Зачастую это обусловлено использованием довольно несовершенных математических моделей [1—7] или недостаточно обоснованным применением [11—14] математических моделей, относящихся к другим классам реакций [8—10]. Это может быть связано также с представлением различных участков кинетической кривой совершенно независимыми и имеющими различный смысл законами [8, 9]. Недостаточное развитие теории приводит, кроме того, к определенному неведению относительно принципов, которыми следовало бы руководствоваться при проведении эксперимента и интерпретации результатов.

По этим причинам многочисленные экспериментальные данные часто приводят лишь к весьма неопределенным и спорным заключениям. Одно из следствий такого положения состоит в том, что, несмотря на относительно большое количество работ по кинетике гетерогенных реакций, эти работы и сейчас еще не стали предметом таких значительных обобщений, как в области кинетики жидко- и газофазных реакций.

Цель настоящей главы — дать общий обзор применяемых методов и выделить основные моменты дальнейшего изложения. Исследование должно начинаться с качественных экспериментов, предназначенных, в частности, для предотвращения указанных выше ошибок в последующей интерпретации. Следующая стадия исследования — количественные измерения. В настоящей главе будут также показаны те возможности, которые представляют различные методы количественного исследования для преодоления встречающихся трудностей.

Исследование любой гетерогенной реакции, как следует *a priori* ожидать, обусловлено определенной сложностью. В частности, надо исходить из предположения, что на суммарную кинетику оказывают влияние две основные

группы процессов, ответственных за протекание реакции: зародышеобразование и развитие поверхности раздела. Исследование должно быть основано на этой гипотезе до тех пор, пока не будут получены абсолютные доказательства обратного предположения. В дальнейшем будет рассмотрен наиболее общий случай.

7.2. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Собственно кинетическому анализу должна предшествовать совокупность исследований, предназначенных для ознакомления с общим характером явления. Некоторые из них аналогичны исследованиям, обычным при анализе гомогенной реакции. В частности, необходимо точно определить *способ возбуждения* реакции (термический, фотохимический и т. д.). Проведенная при этом грубая оценка энергии активации в некоторых случаях позволила бы обнаружить наличие процессов, скорость которых ограничена диффузией.

Следует точно так же исходить из представлений о *локализации реакции*. Нужно убедиться в том, что реакция происходит именно в пределах поверхности раздела или соответствует гомогенному превращению в твердом теле. Иногда необходимо располагать подробными данными о существовании налагающихся поверхностей раздела, соответствующих различным реакциям, последовательное протекание которых крайне осложняет интерпретацию явления. Практически маловероятно провести полное кинетическое исследование гетерогенной реакции, в которой участвует более чем одна поверхность раздела. Применение подходящих физических методов (наблюдение под микроскопом, рентгеноструктурный анализ и т. д.) позволяет провести предварительные исследования, связанные с локализацией химического процесса.

Определение способа активации и локализация реакции осуществляются в общем легче, чем в случае гомогенных реакций: за некоторыми исключениями, активация происходит чисто термически, а прямые наблюдения дают сведения, вообще говоря, достаточные для локализации. Таким образом, эта часть предварительных исследований выполняется быстро.

Определенной стадией предварительных исследований должно быть выявление особенностей *реакционной схемы* — наличие последовательных, параллельных или равновесных реакций. Существование *последовательных реакций* чаще всего выражается в образовании многих поверхностей раздела; оно проявляется, таким образом, уже на стадии локализации превращений. Одновременное протекание параллельных реакций приводит к образованию различных смежных фаз; если же они налагаются, то говорят о последовательных реакциях.

Наличие *обратных реакций* осложняет кинетическое исследование гетерогенной реакции, особенно количественное изучение влияния концентрации, давления или температуры. На самом деле, в отличие от случая гомогенных реакций превращение не является истинно обратимым: исчезнувшая фаза вновь в той же форме и с аналогичной текстурой образуется лишь в исключительных случаях. Даже при аллотропных превращениях полная обратимость затруднена. Подтверждением этого служат предосторожности, необходимые при изучении переходов между белым и серым оловом (рис. 2.5 и 2.6): обратимость достигается только после значительного числа полных циклов превращений. Кроме того, подобные циклы осуществимы лишь на твердых образцах с весьма специфической текстурой; здесь неизбежен риск, связанный с невозможностью провести количественное исследование процесса.

Существует единственный способ полного отделения прямой реакции от обратной — быстрое удаление продуктов реакции. Такое удаление не пред-

ставляет трудности в случае газообразного или жидкого продукта, который можно откачать насосом или уловить с помощью независимой реакции. Однако в других случаях могут возникнуть значительные трудности, например при удалении твердого продукта. Так, при восстановлении окиси цинка водородом цинк испаряется и подвергается на холодных частях аппаратуры обратному окислению водой, образующейся при восстановлении. Укажем один прием, который дает превосходные результаты при восстановлении окиси цинка [15] и который, без сомнения, можно применить в других случаях, например когда улавливаемый продукт представляет собой твердое вещество. Этот прием включает подмешивание к твердому реагенту какого-нибудь твердого вещества-акцептора в измельченном виде: никеля, меди, серебра или золота. В табл. 7.1 показано влияние некоторых из этих метал-

Таблица 7.1

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСИ ЦИНКА ВОДОРОДОМ.
АКЦЕПТИРОВАНИЕ ЦИНКА РАЗЛИЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ^{а)}

Восстановление 1 г окиси цинка при 705 °С проводили на установке с рециркуляцией (рис. 4.9), соединенной с реактором с неподвижным слоем (рис. 4.5). Акцептор металла смешивали с окисью цинка либо в форме металла (серебро), либо в форме окисла. В последнем случае окисел восстанавливается до металла под действием водорода при достаточно низкой температуре (300 °С), когда окись цинка не подвергается превращению.

t, мин	Без акцептора металла	С акцептором металла		
		+0,786 г Ni (восст. NiO)	+0,798 г Cu (восст. CuO)	+1,00 г Ag
		α	α	α
0	0	0	0	0
1	0,004	0,119	0,052	0,057
3	0,015	0,257	0,150	0,128
6	0,035	0,384	0,232	0,184
8	0,050	0,440	0,266	0,210
10	0,064	0,485	0,294	0,231
15	0,101	0,574	0,347	0,277
20	0,134	0,650	0,395	0,320
25	0,161	0,691	0,448	0,360
30	0,193	0,737	0,495	0,402

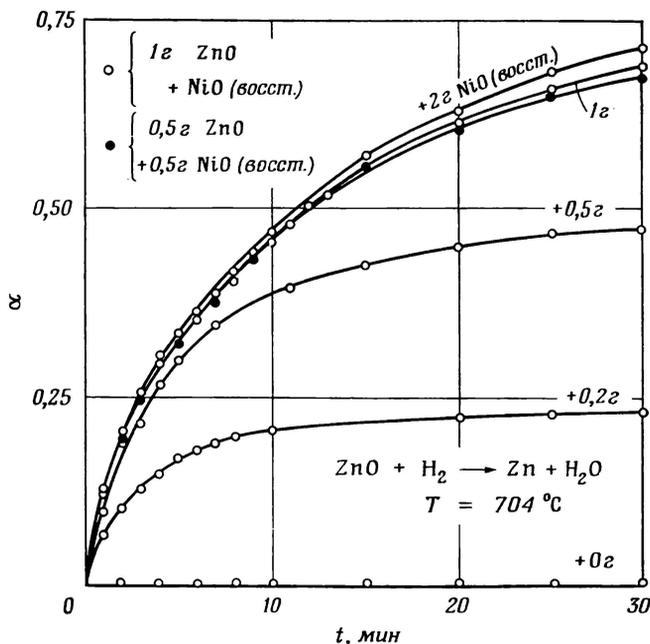
^{а)} Verhoeven W., Delmon B., Bull. Soc. chim., 1966, 3073–3079.

лов на общий ход процесса. Рис. 7.1, соответствующий экспериментам, проведенным в различных условиях, когда в отсутствие акцептора не происходит заметного превращения, иллюстрирует влияние возрастающих количеств металла-акцептора. Создается впечатление, что если добавить достаточное количество металла-акцептора, то можно полностью исключить вторичное окисление. Именно это подтверждают данные табл. 7.2, показывающие влияние возрастающих количеств никеля на скорость восстановления. Как видно из таблицы, при достижении некоторой предельной скорости реакции понижение концентрации паров цинка, вызванное добавлением дополнительных количеств акцептирующего агента, не оказывает влияния на процесс, т. е. концентрация паров находится на достаточно низком уровне и не осложняет протекания исследуемой реакции.

Данные табл. 7.2 показывают, кроме того, что эффективность различных металлов-акцепторов неодинакова; наибольшую активность проявляет никель.

Другие предварительные исследования связаны с типом *превращения твердого вещества*. Они особенно важны, так как их результат обуславливает направление всего исследования.

Эти исследования состоят в основном в определении *класса*, к которому принадлежит изучаемое превращение: превращение может происходить по механизму одновременного начала реакции по всей поверхности или



Р и с. 7.1. Восстановление окиси цинка в присутствии никеля.

Эксперименты проводили в условиях, указанных в подписи к табл. 7.1, но несколько отличных от них. В опытах, соответствующих табл. 7.1, восстановленный цинк частично предохранялся от вторичного окисления вследствие отложения на стенках стеклянных трубок на выходе из реактора. В данном же случае и цинк, и окись цинка имеют возможность накапливаться от опыта к опыту на внешних частях реактора: в этих условиях в отсутствие постороннего металла цинк полностью подвергается вторично-му окислению (Верховен В., Дельмон Б., неопубликованные результаты).

начинаться с процесса зародышеобразования, происходящего в отдельных точках объема образца, на отдельных точках его поверхности или по цепному разветвленному механизму. Некоторые из этих классов, относящиеся к определенному способу зародышеобразования, необходимо аналогичным образом разделить на *подклассы* в соответствии с характером роста зародышей: одно-, двух- или трехмерным. В большинстве случаев наблюдение под оптическим или электронным микроскопом позволяет уточнить класс и подкласс, к которым принадлежит данное превращение.

Однако точные сведения можно получить и другими путями. Некоторые из них непосредственно связаны с вопросом, ограничивает ли скорость зародышеобразования скорость всего процесса или нет. Другие сведения могут иметь отношение к типу зародышеобразования или к характеру роста зародышей. Последние будут рассмотрены в связи с измерениями такого рода, которые допускают кинетическое исследование рассматриваемых процессов (разд. 7.4.1 и 7.4.2). Что же касается данных, относящихся к наличию или отсутствию влияния зародышеобразования, то они логически составляют часть данного раздела.

Таблица 7.2

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИ ЦИНКА ВОДОРОДОМ.
ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ЭФФЕКТИВНОГО АКЦЕПТИРОВАНИЯ а)

Условия эксперимента описаны в табл. 7.1; исключение составляют температура 590 °С и количество используемой окиси цинка (0,25 г). В таблице приведены значения константы k_i/a_0 , рассчитанной в предположении, что реакции протекают по механизму одновременного начала реакции по всей поверхности, согласно кинетическому закону порядка $2/3$ для зерен радиусом a_0 .

t, мин	+ Восстановленная NiO, вес NiO					+ Электролитическая Cu, вес Cu 2,5 г
	0,25 г	0,5 г	1,0 г	1,5 г	2,0 г	
	α	α	α	α	α	
0	0	0	0	0	0	0
1	—	—	0,066	0,065	0,064	0,065
2	0,085	0,089	—	—	—	—
3	—	—	0,173	0,173	0,166	0,165
5	—	—	0,272	0,277	0,268	0,260
6	0,239	0,272	—	—	—	—
10	0,356	0,415	0,490	0,512	0,480	0,483
15	0,500	0,577	0,674	0,689	0,672	0,652
20	0,600	0,705	0,805	0,820	0,821	0,794
25	0,674	0,788	0,885	0,905	0,906	0,869
30	0,725	0,839	0,924	0,931	0,935	0,908
k_i/a_0	0,0137	0,0158	0,0207	0,0216	0,0216	0,0196

а) Verhoeven W., Delmon B., Bull. Soc. chim., 1966, 3073—3079.

О том, ограничена или нет скорость превращения процессами зародышеобразования, судят в основном по эффектам, появляющимся при добавлении в систему твердого продукта реакции.

Если реакция ускоряется в присутствии продукта реакции, то это указывает на то, что суммарная скорость превращения определяется, по крайней мере частично, скоростью образования зародышей: добавление фазы, которая может играть роль дополнительных зародышей, увеличивает суммарную скорость реакции. Однако при этом предполагается, что эффект нельзя объяснить какой-либо дополнительной причиной, косвенно связанной с обработкой образца при введении в него продукта реакции. Так, в случае восстановления окиси никеля обработка поверхности муравьиной кислотой с последующим разложением тонкого слоя образующегося формиата приводит к весьма заметному ускорению реакции (табл. 7.3, а). Аналогичное ускорение наблюдается, если смешать порошкообразный образец окисла с порошкообразным формиатом и провести разложение на никеле (табл. 7.3, б). Можно было бы приписать эти эффекты изменению поверхности реагента, обусловленному реакцией с кислотой или контактом с газообразным продуктом разложения формиата. Сохранение эффекта и в отсутствие обработки кислотой (табл. 7.3, б), а также дополнительные эксперименты, в которых изучали действие газа — продукта разложения (рис. 7.2), показывают, что ускорение обусловлено только присутствием никеля. Использование никеля, полученного разложением карбонила никеля, приводит к аналогичным эффектам (рис. 7.3). Таким образом, эффекты ускоре-

Таблица 7.3

ВЛИЯНИЕ ДОБАВЛЕНИЯ ПРОДУКТА РЕАКЦИИ а)

Исследовалось восстановление окиси никеля (1 г) водородом.

Эксперименты, относящиеся к части *a* таблицы, проводили при 232 °С на установке I (рис. 4.9). Образец окисла смачивали 90%-ной муравьиной кислотой и образовавшийся на поверхности формиат разлагали в вакууме при 230 °С.

Эксперименты, относящиеся к части *b*, проводили при 220 °С на установке II (рис. 4.9), причем чашечка была неподвижной. Образец, содержащий металлический никель, получали смешиванием окиси никеля с формиатом, затем смесь разлагали в вакууме при 230 °С.

<i>t</i> , мин	<i>a</i>			<i>t</i> , мин	<i>b</i>	
	естественное зародышеобразование	естественное зародышеобразование	обработка муравьиной кислотой		естественное зародышеобразование	+0,032 г Ni (0,1 г формиата)
0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0,015	5	0	0
10	0	0,001	0,128	10	0	0,004
15	0,010	0,010	0,301	15	0	0,025
20	0,058	0,059	0,469	20	0,006	0,042
25	0,138	0,140	0,600	25	0,029	0,102
30	0,232	0,234	0,701	30	0,067	0,197
35	0,328	0,330	0,770	35	0,116	0,343
40	0,422	0,424	0,820	40	0,179	0,501
45	0,505	0,508	0,851	45	0,258	0,654
50	0,561	0,578	0,876	50	0,349	0,720

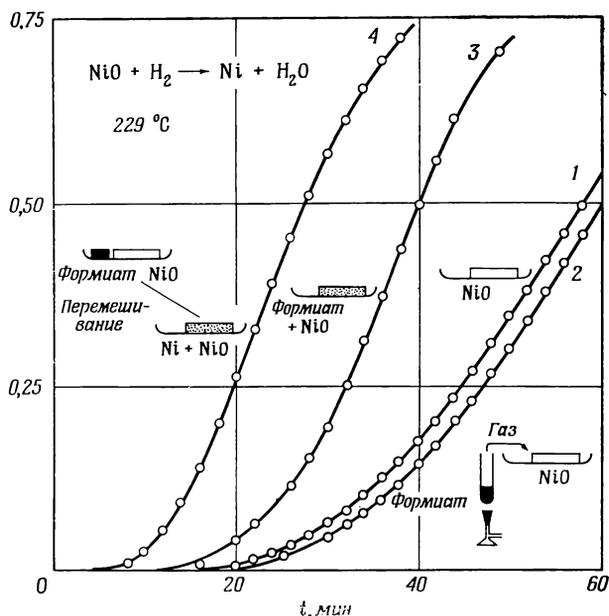
а) *Верховен В., Дельмон Б.*, неопубликованные результаты.

ния, наблюдаемые в случае восстановления окиси никеля, следует рассматривать как доказательство лимитирующей роли процесса зародышеобразования.

Наоборот, поскольку добавление твердого продукта реакции не влияет на процесс, можно сказать, что зародышеобразование не играет никакой роли в кинетике процесса. Подобный случай наблюдают при восстановлении окиси кадмия водородом: осаждение на частицах порошка восстановленного металла путем конденсации из пара не оказывает ускоряющего действия. Взятый в отдельности, этот эксперимент еще ничего не доказывает: отсутствие эффекта могло быть также обусловлено неудовлетворительным контактом между металлом и окислом. Поэтому можно прибегнуть к обратному эксперименту и попытаться разрушить образовавшиеся зародыши [16]. В случае восстановления окиси кадмия эксперимент включает испарение зародышей, остановку реакции и вакуумирование образца; при такой обработке не наблюдается никакого эффекта (рис. 7.4).

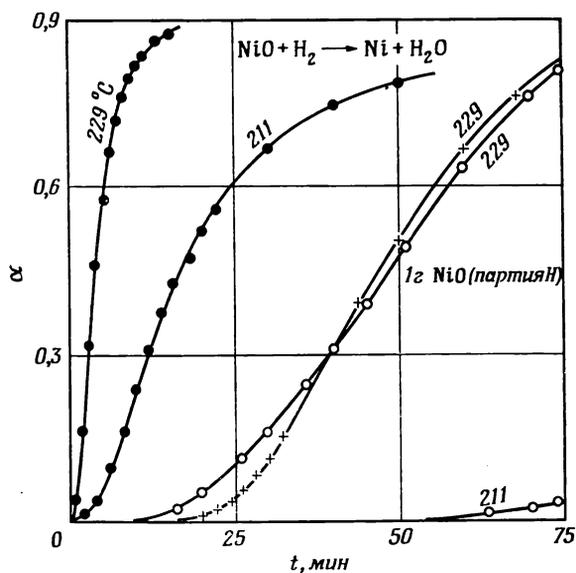
Указанные способы оценки роли процессов зародышеобразования не являются единственно возможными. Так, например, можно добавить к реагенту небольшое количество того же вещества в более измельченном и, следовательно, в более реакционноспособном состоянии. Это приводит к образованию продукта реакции в мягких условиях. Для примера приведем такой факт: добавление нескольких процентов тонко измельченной окиси никеля облегчает восстановление всего образца.

Введение других веществ, кроме продукта реакции, также можно использовать для выяснения роли зародышеобразования. Действительно, некото-



Р и с. 7.2. Восстановление окиси никеля в присутствии никеля, полученного из формиата [18].

Эксперименты проводили на установке II, изображенной на рис. 4.9; в ходе восстановления лодочка оставалась неподвижной. Кривая 1 соответствует непосредственно реакции восстановления окиси никеля. В случае кривой 2 окись никеля до восстановления находится в контакте с газом, возникшим при разложении значительного количества формиата, осуществляемом за пределами реактора (в ловушке, которая служит обычно для поглощения воды, образующейся при восстановлении). В этих условиях температура и давление соответствуют эксперименту (кривая 3), когда формиат смешан с окислом до его разложения. Наконец, в случае кривой 4 окисел и формиат помещали в реактор не перемешивая, затем формиат разлагали, полученный никель смешивали посредством интенсивного перемешивания реактора и после этого проводили восстановление. Контакт только с газом, образующимся при разложении, оказывает, видимо, ингибирующий эффект; таким образом, ускорение может происходить лишь вследствие контакта между металлом и окислом.

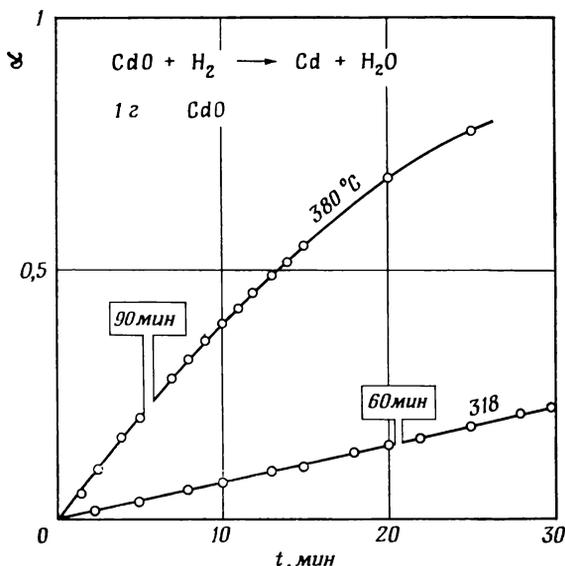


Р и с. 7.3. Восстановление окиси никеля в присутствии никеля, полученного из карбонила никеля [18].

○ NiO необработанная; + NiO, нагретая в атмосфере CO; ● NiO + Ni (получены при разложении карбонила).

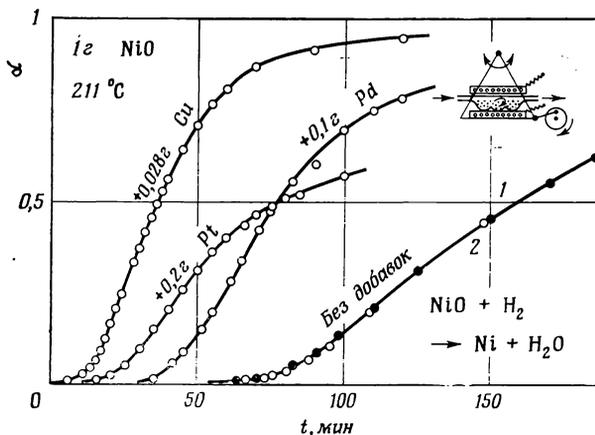
Эксперименты проводили на установке II, изображенной на рис. 4.9. Образцы «насыщали никелем» путем приведения нагретого окисла в контакт с газообразным карбонилем никеля; зеленый вначале порошок становится после обработки черным.

рые вещества оказывают определенное каталитическое действие на процесс [17]: например, наблюдали влияние платины, палладия и меди (рис. 7.5), а также кобальта [18] на процесс восстановления окиси никеля. Таким



Р и с. 7.4. Влияние испарения образовавшегося кадмия на ход восстановления [18]. Эксперименты проводили в реакторе I, изображенном на рис. 4.9. Опыт прерывали и образец вакуумировали в течение времени, указанного на кривых.

образом, эффект ускорения реакции в присутствии добавок можно рассматривать как указание на лимитирующую роль процесса зародышеобразования. Наоборот, если при добавлении любых веществ эффект отсутствует



Р и с. 7.5. Восстановление окиси никеля в присутствии посторонних металлов [17].

Платину и палладий получали путем восстановления платинохлористоводородной кислоты или палладийхлористоводородной кислоты (IV) формалином в щелочной среде. Затем порошок этих металлов смешивали с окислом никеля. Медь получали разложением 0,1 г формиата, предварительно смешанного с окислом никеля.

(табл. 7.4), то это свидетельствует о том, что зародышеобразование не играет роли в кинетике реакции. Однако очевидно, что в обоих случаях полученные результаты нельзя рассматривать как абсолютные доказательства. Ускорение процесса превращения может быть вызвано и другими причинами,

Таблица 7.4

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИ КАРМИЯ ВОДОРОДОМ а)

Эксперименты, в которых использовался 1 г окиси кадмия, проводили на реакторе I (рис. 4.9). Медь и никель, полученные разложением соответствующих формиатов, предварительно смешивали с окисью кадмия.

t, мин	T=301 °C		T=350 °C	
	Реакция непосредственного восстановления (без добавки)	+ 0,028 г Cu (0,1 г формиата)	Реакция непосредственного восстановления (без добавки)	+ 0,032 г Ni (0,1 г формиата)
	α	α	α	α
0	0	0	0	0
5	0,015	0,022	0,087	0,109
10	0,050	0,053	0,201	0,207
15	0,076	0,078	0,310	0,300
20	0,102	0,105	0,405	0,390
25	0,126	0,127	0,481	0,470
30	0,150	0,150	0,549	0,537
40	0,196	0,195	—	—
50	0,240	0,234	—	—

а) Verhoeven W., Delmon B., Bull. Soc. chim., 1966, 3065—3073.

Таблица 7.5

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИ КОБАЛЬТА CoO ВОДОРОДОМ а)

Эксперименты, относящиеся к части а таблицы, проводили при 312 °C на установке I (рис. 4.9), а эксперименты, относящиеся к части б таблицы, — на установке II при 311 °C. В обоих случаях количество окисла равно 1 г. Обработка образца муравьиной кислотой та же, что и для окиси никеля (табл. 7.3); при введении меди или никеля использовали формиаты или карбонил никеля (рис. 7.3 и 7.5).

а					б		
t, мин	Естественное зародышеобразование	Обработка HCOOH	+ 0,028 г Cu (0,1 г формиата)	+ 0,032 г Ni (0,1 г формиата)	t, мин	Естественное зародышеобразование	+ Ni из Ni(CO) ₄
	α	α	α	α		α	α
0	0	0	0	0	0	0	0
5	0,031	0,079	0,055	0,040	2	0,008	0,021
10	0,072	0,200	0,141	0,111	5	0,039	0,090
15	0,140	0,307	0,238	0,202	10	0,126	0,278
20	0,206	0,398	0,330	0,283	14	0,222	0,419
25	0,268	0,476	0,411	0,362	18	0,327	0,530
30	0,322	0,533	0,480	0,432	20	0,378	0,578
35	0,371	0,578	0,542	0,491	24	0,477	0,687
40	—	—	0,590	0,542	30	0,600	0,744

а) Verhoeven W., Дельмон Б., неопубликованные результаты.

например частичным плавлением, приводящим к образованию эвтектики. Кроме того, отсутствие эффекта может просто указывать на то, что добавляемое вещество не служит катализатором; золото, серебро и кадмий не влияют на восстановление окиси никеля водородом [18].

По-видимому, эксперименты, связанные с добавлением продукта реакции или постороннего вещества, могут быть весьма полезны при выяснении кинетических ограничений, возникающих в результате процессов зародышеобразования. Они дают ценные результаты не только при восстановлении окислов никеля и кадмия, но также и в случае других окислов [18—20]: CuO или CoO (табл. 7.5) (когда влияние зародышеобразования проявляется) и SnO (когда оно не заметно). Как следует из разд. 2.2, аналогичные эффекты наблюдаются в некоторых процессах термического разложения, например при разложении пентагидрата сульфата меди (рис. 2.7 и 2.3). Можно найти и другие примеры, например в книге Болдырева [21].

Приведенные выше примеры позволяют предположить определенное число практических методов проведения экспериментов, направленных на выяснение роли зародышеобразования в реакции между твердым веществом и газом. Хотя в книге Болдырева все указания даны для случая термического разложения, большую часть изложенных в ней методов можно, вероятно, применять и в случае реакций других типов.

7.3. ОБЩИЙ ОБЗОР МЕТОДОВ КИНЕТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Получив в результате предварительных исследований максимум качественной информации о исследуемой реакции, следует приступить к количественному кинетическому исследованию. Для этого важно иметь определенное общее представление о применяемых методах.

В основном применяются два метода проведения основательного кинетического исследования.

Первый метод — *выделение* различных стадий реакции, особенно стадии образования реакционной поверхности раздела и стадии ее развития, для изучения каждой стадии в отдельности. Именно этот метод применяют исследователи английской школы для выявления характерных особенностей каждого процесса.

Второй метод, как и в случае кинетики гомогенных процессов, — измерение зависимости *глубины протекания всей реакции* от времени, или ее скорости, и интерпретация экспериментально найденных соотношений.

Каждый метод имеет свои преимущества и ограничения, которые определяются природой исследуемой реакции. Вообще говоря, полезно комбинировать эти методы для проведения исследования с максимальной эффективностью и получения наибольшего количества результатов.

Кинетика превращений твердых веществ — еще очень молодая область науки. Поэтому в последние годы нужно было критически изучить возможности известных методов, усовершенствовать их в случае необходимости и разработать новые методы исследования, аналогичные уже упомянутым. В основном пытались использовать новые способы выделения, специфические для гетерогенных реакций, и те методы, которые можно перенести из области кинетики гомогенных реакций. Следовало также усовершенствовать или разработать математический аппарат для анализа процесса в целом.

В разд. 7.4 будут рассмотрены некоторые приемы выделения, обсужденных их возможности и пределы применимости.

Разд. 7.5 послужит введением к последующим более специальным главам, которые связаны с методами количественного анализа общего явления для определенных классов реакций.

7.4. ВЫДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПРОЦЕССОВ

7.4.1. Кинетическое исследование образования реакционной поверхности раздела

Уже подчеркивалась, особенно в гл. 3, сложность стадии, приводящей к образованию реакционной поверхности раздела. Зародышеобразование включает два различных процесса, происходящих одновременно или последовательно: химическая реакция на поверхности и образование зародышей критического размера. Кроме того, в некоторых случаях зародышеобразование зависит от присутствия потенциальных центров зародышеобразования, число которых изменяется в зависимости от способа обработки образца.

Таким образом, следует добиваться строгого выделения процессов, происходящих в период образования поверхности раздела. Особенно необходимо всегда использовать образцы, имеющие одинаковое число потенциальных центров зародышеобразования. С другой стороны, для того чтобы провести точное исследование процесса, нужно использовать чувствительные физические методы наблюдения для независимого измерения влияния химической реакции, протекающей на поверхности раздела, и процесса образования зародышей критического размера (измерения электропроводности, магнитной восприимчивости и поверхностного потенциала, инфракрасная спектроскопия, дифракция рентгеновских лучей или электронов — для выяснения роли первого процесса; электронная или оптическая микроскопия, рентгеновские лучи или дифракция электронов — для выяснения роли второго процесса).

Но даже если ограничиваться формальным описанием явлений зародышеобразования, то для получения существенных результатов все равно приходится соблюдать многочисленные предосторожности.

Практически единственный способ исследования кинетики зародышеобразования — прямой подсчет зародышей, появляющихся на поверхности образца во времени; оптическая и электронная микроскопия — практически единственные общие методы.

Подобные измерения относительно трудоемки. На самом деле, при выводе математических формул, описывающих явление, необходимо принимать во внимание те осложнения, которые возникают в результате расхождения потенциальных центров и взаимного пересечения реальных зародышей: скорость зародышеобразования в данный момент времени должна быть связана с протяженностью или числом потенциальных центров, которые остались непрореагировавшими к данному моменту времени. Если зародышеобразование происходит путем активации потенциальных центров, то необходимо, таким образом, подсчитать их число с помощью подходящего метода.

В разд. 3.1.2 уже отмечался статистический характер законов зародышеобразования. Важно учитывать экспериментальные трудности, возникающие в связи с этим.

В кинетике гомогенных реакций измеряют, вообще говоря, суммарный эффект наложения большого числа элементарных событий, каждое из которых представляет собой превращение *одной* молекулы. Отсюда следует, что с точки зрения статистики константа скорости — это среднее число событий, происходящих за единицу времени. Она соответствует, в очень хорошем приближении, вероятности, с которой каждая из молекул претерпевает превращение. Единственная проблема, возникающая при измерении, — точное определение суммарного эффекта.

Однако при измерениях, обусловленных зародышеобразованием, наблюдения связаны с регистрацией большого числа незначительных событий,

каждое из которых представляет собой, например, появление одного зародыша в поле микроскопа. Таким образом, найти константы зародышеобразования с определенной точностью можно только в результате большого числа измерений. При обработке результатов следует использовать методы статистического анализа, позволяющие получить *наиболее вероятное значение* этих констант. Но и сам эксперимент должен удовлетворять определенным требованиям, при выполнении которых возможна эффективная интерпретация результатов [22].

Несмотря на эти трудности, экспериментальные возможности достаточно широки и допускают удовлетворительное описание процессов зародышеобразования. Применение специально подобранных образцов, которые изучаются с помощью современной техники, такой, например, как электронная микроскопия, позволило бы, без сомнения, разрешить большую часть проблем.

7.4.2. Кинетическое исследование развития реакционной поверхности раздела

Идеальным способом изучения развития реакционной поверхности раздела было бы непосредственное наблюдение, например, под микроскопом. Однако этот метод трудоемок. К тому же возможность непрерывно наблюдать за протеканием процесса встречается лишь как исключение, так как нельзя создать на площадке микроскопа реакционные условия, часто довольно жесткие. Вообще говоря, целесообразнее проводить наблюдения на различных образцах, выдержанных в реакторе в течение разных периодов времени. Кинетические параметры нельзя рассматривать как простое следствие из сравнения результатов измерений. Практически измерения состоят в наблюдении за ростом зародышей. Каждое наблюдение связано с определенной совокупностью зародышей, чаще всего разных размеров. Для оценки скорости роста следовало бы сравнить средний размер зародышей, измеренный в момент времени t_1 , с аналогичной величиной, рассчитанной для другого образца в момент времени t_2 , не учитывая при этом зародышей, появившихся в интервале времени $t_2 - t_1$. Если попытаться представить себе число измерений, необходимое для определения влияния условий эксперимента на различные кинетические параметры, то станет ясно, что подобные исследования чрезвычайно трудоемки. Кроме того, этот метод применим далеко не во всех случаях из-за непрозрачности большого числа реагентов и трудностей, связанных с их обработкой. Таким образом, применение метода ограничено качественными наблюдениями, направленными на определение характера роста зародышей; иногда для этой цели используют технику реплик.

Следует уделять основное внимание косвенным методам, которые менее трудоемки и находят более широкое применение.

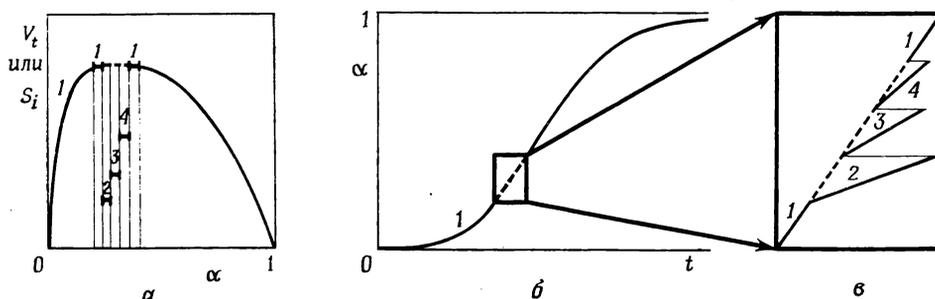
При использовании таких методов исходят из единственной величины, непосредственно доступной экспериментальному определению, — суммарной скорости реакции, или глубины ее протекания. Речь идет об измерении суммарной скорости реакции в условиях, когда площадь удельной поверхности остается постоянной. Проводят также измерения средней скорости продвижения реакционной поверхности раздела в различных точках поверхности и по различным кристаллографическим направлениям. Повторяя измерения в варьируемых экспериментальных условиях, можно определить влияние этих условий на среднюю скорость реакции на поверхности раздела. Для получения существенных экспериментальных результатов необходимо действительное постоянство площади удельной поверхности при переходе от одного эксперимента к другому. Различные экспериментальные приемы кинетического исследования реакции, протекающей на поверхности раздела, должны либо удовлетворять этому требованию, либо допускать

введение специальных поправок на случайное изменение площади поверхности раздела. Ряд методов исследования описан ниже.

Следует отметить, что для осуществления большинства экспериментальных методик необходимо значительное количество твердого реагента с одинаковыми свойствами по всей массе. Только при этом условии возможно проведение серии сравнимых друг с другом экспериментов, в каждом из которых изменяется только один экспериментальный параметр.

7.4.2.1. Выделение посредством вырождения

Метод состоит в проведении серии измерений в варьируемых экспериментальных условиях при незначительном изменении площади реакционной поверхности раздела. Это условие можно удовлетворить, используя достаточно большое количество реагента, чтобы суммарная степень превращения твердого вещества оставалась низкой. В этом случае можно говорить о существовании определенного эффекта *вырождения* для изменения реакционной



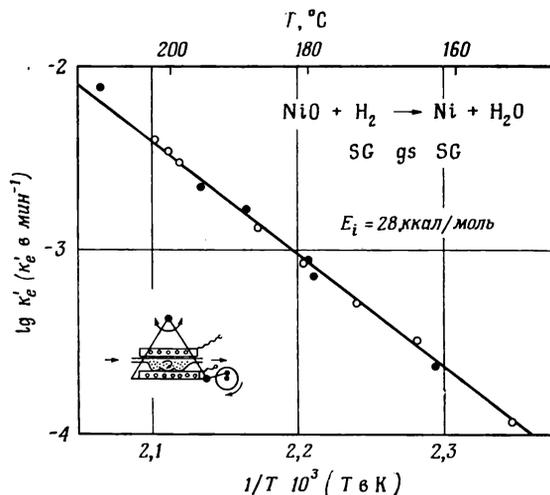
Р и с. 7.6. Метод выделения посредством вырождения.

зоны при превращениях в твердом состоянии. Серию измерений следует проводить тогда, когда площадь реакционной поверхности раздела максимальна; в этом случае общая скорость процесса для данного количества реагента максимальна и площадь поверхности раздела мало изменяется при заметном превращении реагента.

Рис. 7.6 схематически иллюстрирует условия проведения эксперимента. Сначала реакцию проводят частично в экспериментальных условиях 1 до достижения такой степени превращения (обычно 20 или 30%), для которой скорость реакции заметно приближается к максимальной (рис. 7.6, а). Затем проводят всю серию измерений в варьируемых условиях 2, 3 и т. д. (рис. 7.6, б и 7.6, в), предполагая, что при этом не происходит значительного превращения реагента, которое могло бы привести к сильному изменению площади реакционной поверхности раздела. Практически степень превращения 10 или 20% достаточна для всех измерений. Проведя реакцию полностью в условиях 1, можно убедиться, что изменение скорости для такого превращения пренебрежимо мало (рис. 7.6, а; пунктирная часть кривой).

Метод выделения посредством вырождения должен, по-видимому, давать удовлетворительные результаты в большинстве случаев, так как осложнения, которые могли быть вызваны зародышеобразованием после достижения степени превращения 20 или 30%, как правило, малы. Если провести в конце серии один эксперимент в условиях 1, то можно убедиться, что никакая случайная причина (замедление зародышеобразования, отравление поверхности) не нарушила хода процесса: в конце эксперимента должно быть то же значение скорости, что и в начале его. Полезно также проверить отсутствие «памяти» у реакционной поверхности раздела, что выражается во влиянии экспериментальных условий в $i - 1$ опыте на скорость реакции в последующем i -м опыте.

Этот метод, предложенный Ван Тиггеленом [23, 24], похож на метод, обычно применяемый в кинетике гомогенных реакций; он использовался, например, при определении порядка реакции по водороду при восстановлении окиси никеля. В качестве одного из примеров [25] можно привести кривую 5 на рис. 5.6. Аналогично определяется порядок реакции по газообразному реагенту при восстановлении окиси меди водородом [19]. Метод



Р и с. 7.7. Энергия активации реакции, протекающей на поверхности, для случая восстановления окиси никеля водородом (выделение посредством вырождения).

Эксперименты проводили на установке II, изображенной на рис. 4.9, для двух образцов, взятых из различных партий, но изготовленных одинаковым способом (● образец В, ○ образец D). Образцы (соответственно 15,15 и 21,12 г) предварительно подвергали превращению примерно до 20%. Приводимые здесь измерения относятся к дополнительному превращению, равному соответственно 30 и 10%. Для проверки того факта, что поверхность существенно не изменилась, точки, отвечающие некоторой заранее выбранной температуре, были получены в начале и в конце серии измерений. В других же случаях избегали последовательных измерений в точках, соответствующих соседним температурам [Delmon В.].

успешно применен для определения энергии активации процесса E_i , происходящего на поверхности раздела при восстановлении окиси никеля водородом ([25] и рис. 7.7). Гарнер и Ривс [26] применили метод, близкий к изложенному выше.

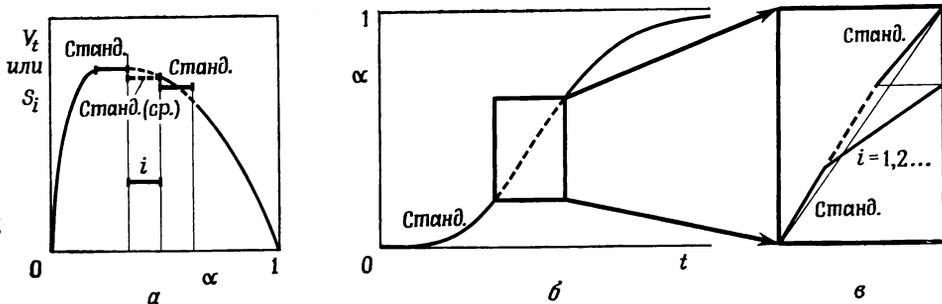
В одном из вариантов метода измерения посредством вырождения допускают *значительные изменения площади реакционной поверхности раздела*, но вводят полуэмпирические поправки. Этот метод близок методам, описанным в последующих разделах, и рассматривается вместе с ними.

7.4.2.2. Метод, основанный на сравнении с измерениями в стандартных условиях, и родственные методы

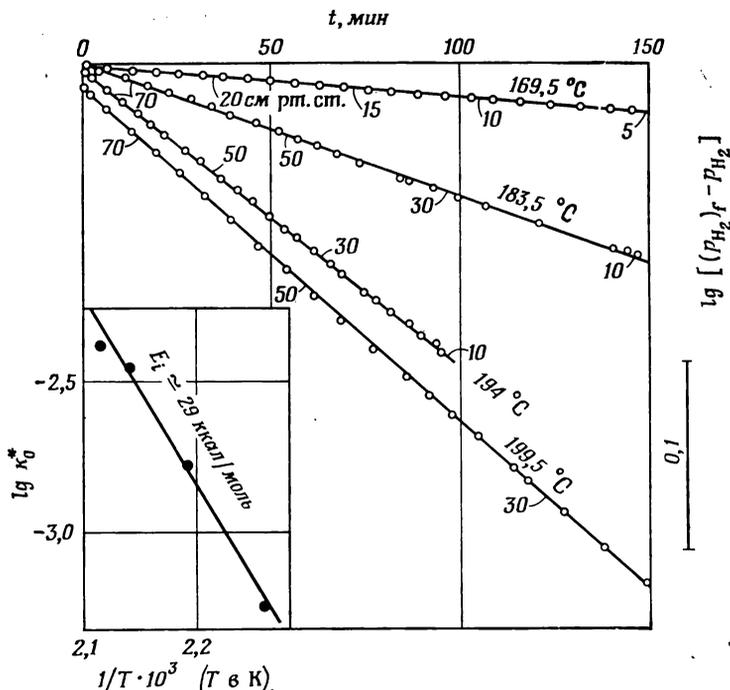
Метод измерения посредством вырождения не всегда удобен ввиду использования большого количества необходимых образцов. Другие методы позволяют сэкономить твердый реагент или даже осуществить измерение на одном образце, когда при большой удельной скорости необходимо уменьшить количество образца, чтобы поддержать скорость на требуемом уровне.

Метод, удовлетворяющий этим требованиям, основан на *сравнении с измерениями в стандартных условиях*.

Идея заключается в том, чтобы в некоторой области, на протяжении которой площадь поверхности раздела изменяется мало, осуществить два измерения — одно в стандартных условиях *Станд*, а другое в варьируемых условиях *i* (рис. 7.8). Каждая пара измерений дает одно значение: отношение



Р и с. 7.8. Метод измерения посредством сравнения с измерением, проводимым в стандартных условиях.



Р и с. 7.9. Введение эмпирической поправки на изменение площади реакционной поверхности раздела (восстановление окиси никеля водородом).

Эксперименты проводили в реакторе с проходным слоем (установка № 1) на образце окиси никеля, полученном путем пропитывания пористой стеклянной пластинки (образец S2), при различных температурах и последовательных напусках водорода; значения давления в приборе указаны около кривых. Эксперименты, проведенные в изотермических условиях, показывают, что для данных образцов максимум скорости достигается около 10% степени превращения. Начиная с 20% глубины протекания реакции скорость линейно уменьшается пропорционально количеству непрореагировавшего вещества; это указывает на то обстоятельство, что изменение происходит по тому же закону, что и изменение площади реакционной поверхности раздела.

Пусть $(p_{H_2})_f$ — общее количество водорода, выраженное через давление газа, необходимого для восстановления всего количества окисла, и p_{H_2} — количество водорода, израсходованного к данному моменту. Скорость реакции выражается через понижение давления для данного напуска водорода, т. е. через dp_{H_2}/dt . Согласно сказанному выше,

$$\frac{dp_{H_2}}{dt} = k^* f(p_{H_2}) [(p_{H_2})_f - p_{H_2}]$$

В этом уравнении можно различить кажущуюся константу скорости k^* , пропорциональную удельной скорости реакции на поверхности раздела k_i , и функцию $f(p_{H_2})$, учитывающую влияние давления водорода.

Если функция $f(p_{H_2})$ сводится к постоянной, то, интегрируя приведенное выше уравнение, получим

$$\ln [(p_{H_2})_f - p_{H_2}] = k_0^* (t^* - t),$$

где t^* — постоянная интегрирования.

На графике изображена зависимость левой части этого уравнения от времени. Начало экспериментов отвечает степеням превращения 21, 41, 64 и 85% для опытов при 169,5; 183,5; 194 и 199,5 °C соответственно. Видно, что получаются прямые; это указывает на нулевой порядок реакции по водороду.

В левом нижнем углу рисунка изображена построенная в арениусовских координатах зависимость тангенсов угла наклона этих прямых от температуры.

результата измерения i к результату измерения *Станд.* Таким образом, метод достаточно трудоемок, так как для определения влияния некоторого параметра на скорость реакции необходимо иметь совокупность пар экспериментов, соответствующих точкам, из которых должна быть построена окончательная кривая.

С практической точки зрения, можно было бы улучшить этот метод, обеспечивая измерение в условиях i с помощью *двух* измерений в стандартных условиях (или наоборот). В этом случае можно допустить необходимое различие между скоростями двух реакций в стандартных условиях; чтобы учесть эту разницу, относить скорость i к среднему значению $Станд_{ср}$ из двух величин, найденных в стандартных условиях (рис. 7.8, а). Тогда применение метода будет возможно для значительной части кривой, а не только вблизи максимума скорости. Эта возможность могла бы оказаться полезной в некоторых случаях, особенно для выявления осложнений, которые могут возникнуть в результате накопления твердого продукта реакции, препятствующего свободной диффузии химических частиц между поверхностью и массой жидкости или газа.

В некоторых, особенно благоприятных случаях в измеренные величины скоростей можно ввести поправки на значительные изменения площади реакционной поверхности раздела. Серия измерений, проведенных при изменении площади реакционной поверхности раздела в 8 раз, позволяет показать, что порядок реакции восстановления окиси никеля по водороду равен нулю, и оценить (довольно грубо) энергию активации E_i (рис. 7.9). Использование эмпирической поправки по отношению к одной и той же кри-

Таблица 7.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПУТЕМ СРАВНЕНИЯ СКОРОСТЕЙ ДО И ПОСЛЕ ИЗМЕНЕНИЯ УСЛОВИЙ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты, проведенные на реакторе с неподвижным слоем (установка № 1), относятся к восстановлению окиси никеля, нанесенной на пористый стеклянный фильтр (образцы S1 и S2). Два первых опыта показывают влияние скорости рециркуляции водорода, два последующих — что остановка реакции не изменяет последующего протекания процесса и четыре последних — что давление водорода практически не влияет на скорость реакции.

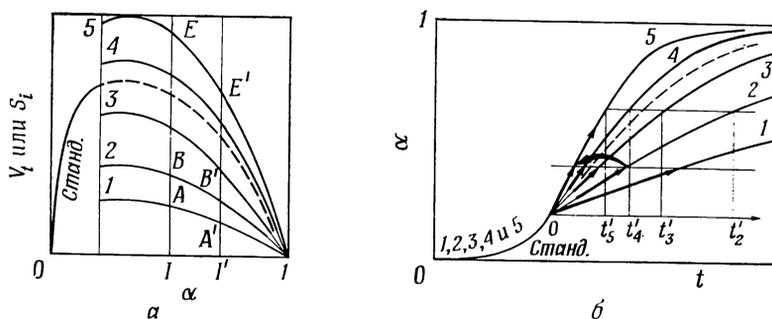
T, °C	До остановки (условия 1)		После остановки (условия 2)		
	p_{H_2} , см рт. ст.	V_t , (см рт. ст.)/мин	p_{H_2} , см рт. ст.	V_t , (см рт. ст.)/мин	
216	62,5	0,82	60,5	0,66	Рециркуляция газа: условия 1 (нормальная); условия 2 (медленная)
216	51,8	0,66	50,8	0,72	
206	43,2	1,77	44,2	1,74	Между условиями 1 и 2: охлаждение и остановка (14 г)
206	43,2	1,86	43,2	1,82	
205,5	57,6	1,02	37,4	0,98	
169,5	72,7	0,165	56,7	0,173	
169,5	51,8	0,173	37,4	0,175	
169,5	32,6	0,162	25,8	0,154	

вой для определения порядка реакции по водороду дает основание рассматривать этот метод (см. выше) как вариант метода измерений посредством вырождения. С учетом этой поправки при сравнении многих кривых можно оценить энергию активации и объединить этот метод с рассматриваемыми здесь методами.

Последний вариант рассматриваемого метода включает сравнение скоростей процесса, найденных непосредственно до и после изменения условий проведения эксперимента (табл. 7.6).

7.4.2.3. Естественное зародышеобразование в стандартных условиях

В другом методе выделения процессов развития реакционной поверхности раздела используется тот факт, что последние стадии зародышеобразования оказывают лишь незначительное влияние на рост и развитие поверхности, так как большая часть потенциальных центров зародышеобразования



Р и с. 7.10. Естественное зародышеобразование в стандартных условиях.

уже активирована. Все образцы одновременно или каждый в отдельности подвергают реакции в стандартных условиях, достигая степени превращения 20 или 30%; затем реакцию продолжают, изменяя условия эксперимента при переходе к каждому следующему образцу.

Зародышеобразование происходит одинаково во всех случаях, поэтому реакционная поверхность раздела развивается аналогично независимо от экспериментальных условий, в которых впоследствии окажется образец (если предполагается, что изменения скорости реакции на поверхности раздела по различным кристаллографическим направлениям пропорциональны друг другу при изменении условий эксперимента). Отсюда следует, что кривые на рис. 7.10, а и б подобны друг другу: для кривых скорости, например, имеем

$$\frac{AI}{A'I'} = \frac{BI}{B'I'} = \dots \text{ и т. д.}$$

Таким образом, в качестве относительной меры скорости можно принять не только тангенс угла наклона кривой при данной глубине протекания реакции, но также и величину, обратную времени, которое необходимо для перехода от одной степени превращения к другой (рис. 7.10, б).

Условия зародышеобразования желательно выбирать так, чтобы образование зародышей происходило быстро и их число было велико. Это значительно уменьшает время проведения эксперимента.

Метод выделения посредством зародышеобразования в стандартных условиях, по-видимому, применим в большинстве случаев при условии, что замедленное зародышеобразование не осложняет хода процесса. Эффективный контроль производят следующим образом. Прерывают, например,

Таблица 7.7

ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ В СТАНДАРТНЫХ УСЛОВИЯХ

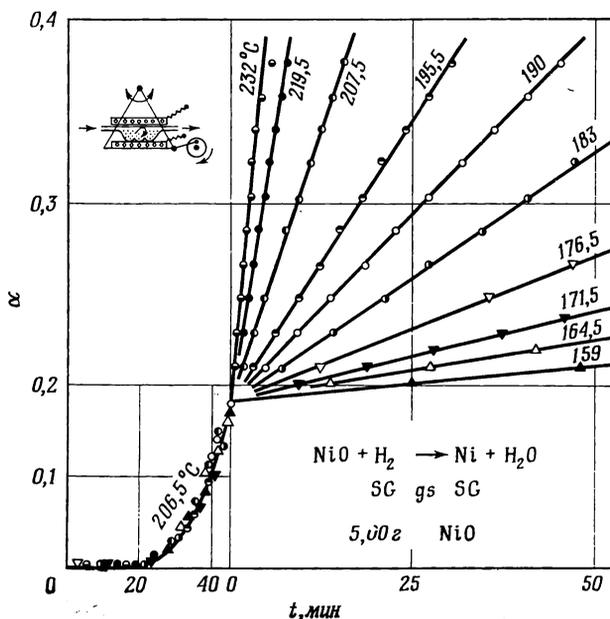
(восстановление окиси никеля водородом)

Приведены значения t_i (экспериментальный период индукции) и k_e (тангенс угла наклона квазипрямолинейного участка кривой, изображающей зависимость степени превращения от времени), суммирующие протекающие частичного восстановления при 206,5 °С образцов, использованных в экспериментах, результаты которых изображены на рис. 7.11. Указаны также значения k_e , измеренные при переменных температурах во второй части каждого эксперимента.

Номер эксперимента	57	63	60	69	52	70	56	59	53	68	62
t_i , мин	30	28	32	25	34	27	31	29	27	25	26
Период зародышеобразования при 206,5 °С $10^2 \cdot k_e$ (k_e в мин ⁻¹)	1,09	1,00	1,10	1,09	1,14	1,10	1,42	1,40	1,41	1,41	1,07
Измерения при переменных температурах	159	164,5	171,5	176,5	183	190	195,5	207,5	219,5	224,5	232
$10^2 \cdot k_e$ (k_e в мин ⁻¹)	0,039	0,67	0,402	0,159	0,273	0,408	0,615	1,19	2,30	3,11	4,08

реакцию, проводимую в условиях 2, и продолжают ее в условиях 5. Затем сравнивают часть полученной кривой с соответствующей частью кривой 5; экспериментальные результаты должны полностью совпадать (рис. 7.10, б, жирные стрелки).

Отметим, что в некоторых случаях бывает совершенно необходимо осуществить зародышеобразование в условиях, отличающихся от тех экспериментальных условий, в которых предполагают провести гетерогенную реакцию, если эти условия не способствуют достаточно быстрому инициированию. Такой прием значительно расширяет экспериментальную область, доступную для изучения реакций на поверхности.



Р и с. 7.11. Зародышеобразование в стандартных условиях: на примере восстановления окиси никеля водородом.

Эксперименты проведены на образце А [Delmon В.].

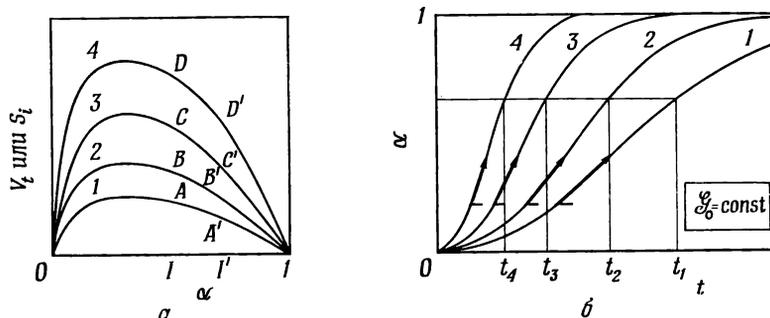
Приведенные на рис. 7.11 результаты по восстановлению окиси никеля [25] иллюстрируют этот метод. Из-за большого числа кривых нельзя привести все экспериментальные точки; значения, относящиеся к начальному периоду реакции, собраны в табл. 7.7.

В сравнительно недавно появившихся работах [27, 28] этот метод использован при исследовании кинетики окисления дисульфида никеля.

7.4.2.4. Искусственное зародышеобразование

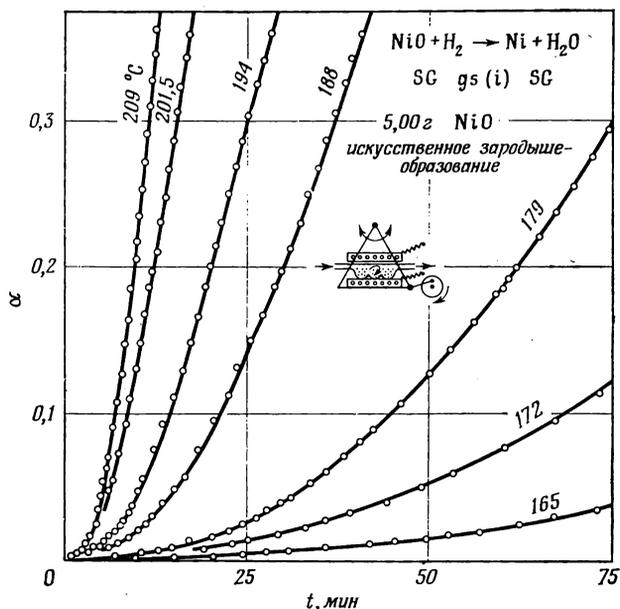
При использовании описанного выше метода стараются избежать измерений в процессе зародышеобразования и измерять только изменения скорости реакции на поверхности раздела. Идеальным способом достижения этой цели было бы создание с помощью подходящего метода некоторого числа зародышей в самом начале реакции, так чтобы спонтанное зародышеобразование, происходящее намного позднее и лишь в условиях, когда реагент уже подвергся значительному превращению, не оказывало влияния на ход реакции. Тогда можно было бы говорить о почти совершенном методе выделения.

Действительно, иногда оказывается возможным создать с помощью подходящего метода обработки определенное и воспроизводимое число зародышей \mathcal{G}_0 в начальный момент времени. Поскольку развитие реакционной поверхности раздела как функция степени превращения строго определяется числом и положением создаваемых зародышей, изменения наблю-



Р и с. 7.12. Искусственное зародышеобразование.

даемой скорости отражают только изменения удельной скорости реакции на поверхности раздела. В этом случае, как и в предыдущем, различные кривые оказываются подобными, и в качестве относительной меры скорости



Р и с. 7.13. Искусственное зародышеобразование: на примере восстановления окиси никеля водородом.

Эксперименты проведены на образце А [Delmon В.].

можно принять как тангенс угла наклона кривой при данной глубине протекания реакции, так и величину, обратную времени, необходимому для достижения определенной степени превращения (рис. 7.12).

Рассмотрим, например, восстановление CuO [19, 20] и NiO [20, 25] водородом. В этих случаях очень простая обработка (разд. 7.2) позволяет создать воспроизводимое число зародышей металла на поверхности зерен окисла перед пуском водорода. Для этого порошок реагента смачивают муравьиной кислотой (10% для CuO и 90% для NiO) и образующийся

на поверхности формиат разлагают в вакууме. На рис. 7.13 представлены результаты, относящиеся к восстановлению окиси никеля.

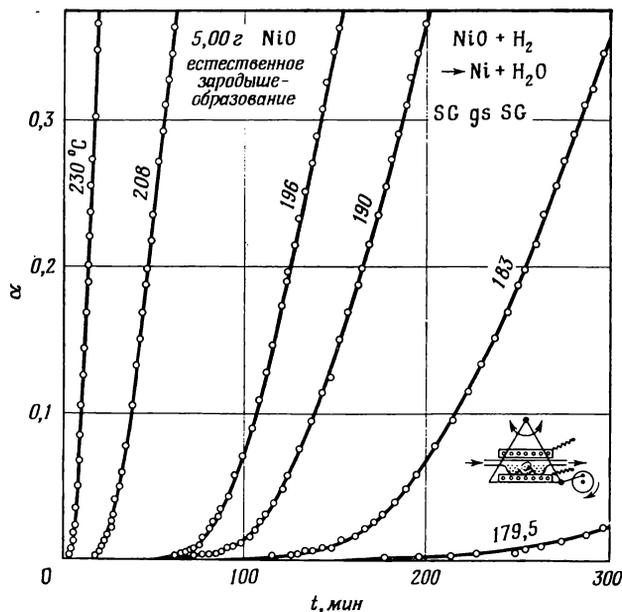
Создание зародышей перед началом процесса с помощью подходящего способа обработки образца, отличающегося от исследуемой реакции, называется *искусственным зародышеобразованием*. В разд. 7.2 были перечислены способы воздействия на зародышеобразование. Они же представляют собой способы реализации выделения посредством искусственного зародышеобразования в различных реакциях окислов: введение восстановленного металла или посторонних металлов. Известны также другие способы искусственного зародышеобразования, например в процессах термического разложения [21].

Одним из вариантов этих методов могло бы быть искусственное создание *непрерывной реакционной поверхности раздела*, охватывающей зерна. Тогда выделение процессов, происходящих на поверхности раздела, было бы столь же совершенным, как и в случае реакций, характеризующихся одновременным началом реакции по всей поверхности. Подобное выделение действительно реализуется при разложении пентагидрата сульфата меди: натирание всей поверхности кристалла продуктом дегидратации реагента приводит к образованию непрерывной поверхности раздела (рис. 2.3). Аналогично осаждение никеля, полученного из карбонила никеля, позволяет осуществить такое инициирование, которое при восстановлении водородом напоминает равномерное вступление в реакцию всей поверхности [18]; на это указывает и форма кривых, приведенных на рис. 7.3.

7.4.2.5. Сравнение с эмпирическими методами исследования

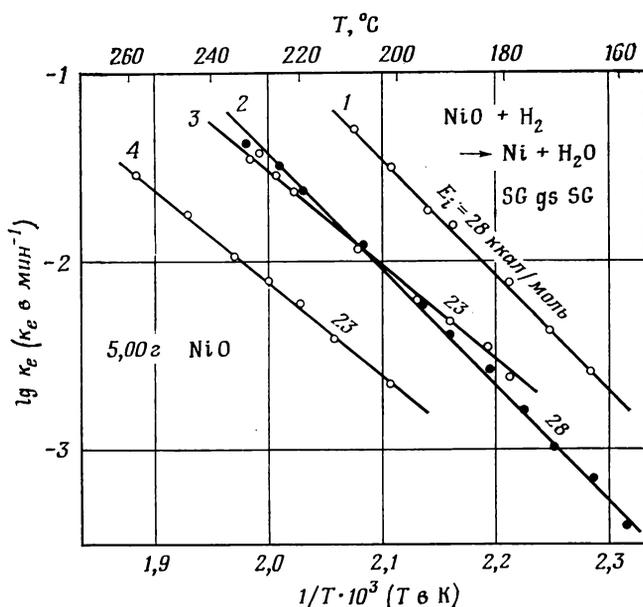
Представляет интерес сравнить результаты, полученные с помощью методов разделения, с результатами, найденными при использовании эмпирического анализа.

Исходя из результатов экспериментов, проведенных при различных температурах без выделения поверхностных процессов (рис. 7.14), в случае



Р и с. 7.14. Естественное зародышеобразование: на примере восстановления окиси никеля водородом.

Эксперименты проведены на образце А [Delmon В.].



Р и с. 7.15. Сравнение температурных коэффициентов, измеренных с выделением и без выделения процесса, происходящего на поверхности раздела.

1 — искусственное зародышеобразование (образец А); 2 — стандартное зародышеобразование (образец А); 3 — естественное зародышеобразование (образец А); 4 — естественное зародышеобразование (образец С).

Все эксперименты проведены в реакторе П с перемешиванием (рис. 4.9). Кривые 1, 2, 3 отвечают соответственно результатам, приведенным на рис. 7.13, 7.11 и 7.14. Величина k_p представляет собой тангенс угла наклона квазилинейного участка кривых, описывающих зависимость степени превращения от времени в интервале от 20 до 40% превращения.

Кривые 1 и 2 дают истинную энергию активации E_i процесса, протекающего на поверхности, кривые 3 и 4 — величину E_p , не имеющую простого смысла [Delmon В.].

восстановления окиси никеля можно получить температурный коэффициент, соответствующий энергии активации 23 ккал/моль (рис. 7.15), тогда как все методы выделения дают величину 28 ккал/моль, которую следует рассматривать как истинную энергию активации процесса, происходящего на поверхности [25]. Рис. 7.7 и 7.15, а также рис. 7.9 обобщают некоторые результаты, полученные с помощью методов выделения.

В случае восстановления окиси меди водородом также невозможно получить истинную энергию активации поверхностного процесса, если не предпринимать мер для выделения этого процесса, например посредством искусственного зародышеобразования [19]: обычно получают примерно 14 ккал/моль вместо истинного значения, равного 17 ккал/моль. Кроме того, порядок реакции по газообразному реагенту также можно правильно определить только при использовании специальных способов выделения поверхностного процесса. Так, при восстановлении окиси никеля порядок реакции по водороду практически равен нулю; если не проводить выделения поверхностного процесса, то получают положительный порядок реакции, в зависимости от обстоятельств больший или меньший единицы [11, 12].

7.4.3. Возможности методов выделения для исследования химических процессов

Выше отмечалось значение методов выделения для строгого кинетического исследования. Однако следует уточнить возможности этих методов и пределы их применимости.

Методы, в которых используется прямое наблюдение, например наблюдение под микроскопом, дают в принципе полную совокупность кинетических данных как о зародышеобразовании, так и о развитии реакционной поверхности раздела. Однако эти методы весьма трудоемки и их применение ограничено определением способа зародышеобразования и характера развития реакционной поверхности раздела.

Методы выделения, в которых используют измерение степени превращения или скорости реакции в зависимости от времени, не позволяют получить сведения о кинетике зародышеобразования, так как этот процесс связан с превращением лишь незначительного количества вещества и маскируется явлениями, которые возникают в результате продвижения реакционной поверхности раздела.

Методы выделения важны именно при изучении кинетики процессов, происходящих на поверхности раздела. Однако следует подчеркнуть, что с помощью этих методов можно получить только *изменения* скорости гетерогенного процесса, а не абсолютное ее значение, так как площадь реакционной поверхности раздела фиксирована во всей серии измерений; обычно она неизвестна и недоступна экспериментальному определению. Эта трудность устраняется только в случае искусственного зародышеобразования, одновременно происходящего по всей поверхности твердого реагента.

Отсюда следует, что методы выделения процессов практически могут дать лишь часть необходимых сведений. Они позволяют количественно изучить влияние различных экспериментальных параметров. Однако во всех случаях эти методы должны быть дополнены по крайней мере *одним* измерением абсолютного значения скорости k_i . Из этого значения и результатов выделения можно вычислить значения k_i , соответствующие различным условиям эксперимента. Измерение k_i можно осуществить непосредственно, например под микроскопом. Как будет видно из последующих глав, анализ явления в целом также позволяет рассчитать k_i во многих случаях, когда прямое измерение трудоемко; кроме того, он дает количественные данные по кинетике зародышеобразования. В качестве введения к более глубоким кинетическим исследованиям в следующем разделе даны некоторые указания по методам анализа явления в целом.

7.5. АНАЛИЗ ЯВЛЕНИЯ В ЦЕЛОМ

7.5.1. Общие принципы

Для правильного анализа явления в целом необходимо, очевидно, предполагать адекватной теорией, строгой с математической точки зрения и согласующейся с реальностью. Тонкие кинетические исследования, основанные на подобном анализе реакции, были крайне редки вплоть до последнего времени. Это связано, в частности, с чисто математическими трудностями, которые, как указано в разд. 3.3.2, появляются в основном из-за эффектов перекрывания зародышей и исчезновения потенциальных центров зародышеобразования. Математическое описание этих эффектов затруднительно даже в наиболее простых случаях. Они зависят от геометрии частиц, из которых состоит образец, что дополнительно осложняет задачу. Даже в случае равномерного вступления в реакцию всей поверхности математическое описание развития реакции является элементарным только для одинаковых зерен простой формы. Однако эти трудности преодолимы [29, 30].

Попытки использовать подобные теории приводят к сложным математическим выражениям. Например, выражения для глубины протекания реакции, или скорости, как функции времени содержат также многочисленные кинетические параметры. Таблицы числовых значений, обеспечивающие

практическое применение теорий, зачастую должны быть довольно большими. Например, в случае теории Мампеля [30], в которой вычисляются интегралы от сложных функций, при той же оценке числовых значений приходится использовать приближенные методы, а это возможно только при применении мощных электронных вычислительных машин. Эти трудности оттолкнули многих исследователей от строгих теорий, что привело к ошибкам, указанным в начале настоящей главы: применению слишком простых и далеких от реальности моделей, использованию упрощенных или недостаточно строгих математических выражений.

Таким образом, необходимо расширить арсенал теорий, которые могли бы быть полезны при интерпретации явления в целом в области гетерогенных превращений и облегчить практическое применение этих теорий.

Последующие главы книги посвящены рассмотрению теорий, позволяющих описать кинетическое поведение основных типов гетерогенных реакций. Обзор теорий можно найти в различных работах [31—35]. Будет дано теоретическое описание наиболее важных типов реакций: равномерное вступление в реакцию всей поверхности зерен, зародышеобразование в массе твердого тела, зародышеобразование по цепному разветвленному механизму. Для некоторых типов реакций изложение основано на теоретических работах других авторов. Несмотря на важность этих основополагающих работ, возникает необходимость расширения и обобщения первоначальных теорий.

Во всех случаях необходимо было подчеркнуть способы практического использования разработанных математических приемов. По мере возможности были рассчитаны *таблицы наиболее важных числовых значений*. При анализе экспериментальных кривых полезно, а иногда и нужно пользоваться *графиками*. В следующем разделе рассмотрены типы используемых графиков.

В некоторых теориях предполагается вполне определенная, геометрически правильная форма твердых образцов, что налагает на строгое кинетическое исследование дополнительные требования, которые часто трудно удовлетворить.

Теория должна соответствовать определенному типу исследуемой реакции: равномерному вступлению в реакцию всей поверхности, зародышеобразованию (в массе, на поверхности, в отдельных точках или по цепному разветвленному механизму; одно-, двух- или трехмерный рост зародышей). Часто ошибочно основывают интерпретацию гетерогенной реакции только на согласии экспериментальных результатов с математическим выражением, соответствующим тому или иному типу реакции, тем более что согласие зачастую ограничено лишь большей или меньшей частью экспериментальной кривой. По-видимому, это связано с тем, что за основу берут методы интерпретации, применяемые в кинетике гомогенных реакций. Поэтому кинетическое исследование никоим образом нельзя основывать только на анализе явления в целом: необходимы различные наблюдения, доказывающие принадлежность реакции к тому или иному классу.

7.5.2. Применение приведенных координат в кинетике гетерогенных реакций

В области кинетики гетерогенных реакций, как правило, оценка констант в математических выражениях затруднена, за исключением случая, когда анаморфозы кривых приводят к простому графическому определению этих констант, вопреки тому что часто бывает в кинетике гомогенных реакций.

Таким образом, возникает необходимость выразить теоретические результаты в графической форме. Тогда экспериментальные данные можно будет сравнивать с совокупностью построенных кривых.

Сравнение возможно, если только используют специальные системы координат. Ясно, например, что время не может служить удовлетворительной координатой, так как продолжительность реакции различна; в силу этого необходимо располагать большим числом графиков, построенных в различных масштабах времени. Следует выбрать величины, откладываемые по осям абсцисс и ординат, так чтобы каждая из них изменялась одинаково независимо от изучаемого процесса. Кроме того, желательно, чтобы зависимость между выбранными переменными и экспериментальными величинами была простой; без этого практическая польза от графиков будет незначительной.

Этому двойному требованию отвечают *приведенные координаты*. Приведенную величину определяют как отношение некоторой переменной экспериментальной величины к другой экспериментальной величине той же природы, определяемой по соглашению (речь может идти, в частности, о значении рассматриваемой переменной в начале или, лучше, в конце реакции). Экспериментальная величина характеризуется *долей*, пропорциональной самой величине. Часто используют *степень превращения* (или глубину протекания реакции), которая определяется как доля начального количества реагента, претерпевшего превращение к данному моменту времени. В кинетике гетерогенных реакций это, как правило, степень превращения рассматриваемого *твердого реагента*, обозначаемая символом α .

В последующих главах в основном применяются две системы приведенных координат. Если требуется выразить соотношение между *глубиной протекания реакции и временем*, то в качестве ординаты используют первую переменную, а в качестве абсциссы — приведенную величину, равную отношению текущего времени t к времени t_{α^*} , которое необходимо для достижения данной степени превращения твердого реагента α^* . Практически можно, например, выбрать время, необходимое для достижения 50 или 90% превращения ($\alpha^* = 0,5$ или $0,9$), тогда приведенными величинами будут $t/t_{0,5}$ или $t/t_{0,9}$. В отличие от приведенной переменной α величины t/t_{α^*} могут превышать единицу. Использовать отношение t/t_{α^*} в качестве приведенного времени предложили Джонсон и Мель [36].

Необходимо указать, что при расчетах для удобства будут введены и другие приведенные величины, пропорциональные времени. Эти величины, обычно обозначаемые символом τ , определяются по-разному. Их не следует путать с отношением t/t_{α^*} .

Часто бывает необходимо установить соотношение между *скоростью и глубиной протекания реакции*. В этом случае полезно ввести *приведенную скорость* ω , которая определяется как отношение текущей скорости к максимальной, достигаемой в ходе процесса. Выбор приведенных величин условен. Он определяется желанием максимально облегчить интерпретацию экспериментальных результатов путем применения графиков. Однако следует подчеркнуть, что можно, а часто и необходимо, использовать другие приведенные координаты и рассчитать соответствующие графики.

С практической точки зрения укажем, что масштаб на графиках выбран таким образом, чтобы смещение на 10 см по абсциссе или ординате соответствовало изменению на единицу приведенных координат α , $t/t_{0,9}$, ω и на две единицы отношения $t/t_{0,5}$. Экспериментальные результаты можно нанести на широко применяемую прозрачную миллиметровку и непосредственно сравнить путем наложения с соответствующими графиками.

Существуют и другие способы применения приведенных координат для обеспечения сравнения теоретических кривых и экспериментальных результатов. Один из них [36] включает использование по крайней мере одной логарифмической координаты. Однако при вычислении логарифмов возникает не только дополнительное осложнение, но и происходит искажение масштаба, что ставит ряд вопросов, связанных со смыслом совпадений или расхождений в различных частях кривых.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Topley B., Hume J.*, Proc. Roy. Soc., A 120, 211—221 (1928).
2. *Prout E. G., Tompkins F. C.*, Trans. Faraday Soc., 40, 488—498 (1944).
3. *Gregg S. J., Razouk R. I.*, J. Chem. Soc., **Suppl. Iss. 1**, S 36-S 44 (1949).
4. *Epoфеев В. В.*, Dans «Reactivity of Solids» (4th Internation. Symp. on the Reactivity of Solids, Amsterdam, 1960 (ed de Boer J. H. et al.), Elsevier, Amsterdam, 1961, p. 273—282).
5. *Bond W. D.*, J. Phys. Chem., 66, 1573—1577 (1962).
6. *Bandrowski J., Bickling C. R., Yang K. H., Hougen O. A.*, Chem. Engng Sci., 17, 379—390 (1962).
7. *Traore K.*, Bull. Soc. chim., 1964, 274—281.
8. *Galwey A. K., Jacobs P. W. M.*, Proc. Roy. Soc., A 254, 455—469 (1960).
9. *Jacobs W. M., Tariq Kureishy A. R.*, Dans «Reactivity of Solids» (4th Internation. Symp. on the Reactivity of Solids, Amsterdam, 1960, ed. de Boer J. H. et al.), Elsevier, Amsterdam, 1961, p. 352—361.
10. *Simchen E. A.*, J. chim. phys., 58, 596—601 (1961).
11. *Parravano G.*, J. Am. Chem. Soc., 74, 1194—1198 (1952).
12. *Hauffe K., Rahmel A.*, Z. phys. Chem. (Frankfurt), N. F. 1, 104—128 (1954).
13. *Galwey A. K., Jacobs P. W. M.*, Trans. Faraday Soc., 56, 581—590 (1960).
14. *Dollimore D., Dollimore J., Nicholson D.*, Dans «Reactivity of Solids» (4th Internation. Symp. on the Reactivity of Solids, Amsterdam, 1960, ed. de Boer et al.), Elsevier, Amsterdam, 1961, p. 627—637.
15. *Verhoeven W., Delmon B.*, Bull. Soc. chim., 1966, 3073—3079.
16. *Болдырев В. В., Ермолаев А. С.*, ЖФХ, 31, 2562—2570 (1957).
17. *Verhoeven W., Delmon B.*, C. R. Acad. Sci., 262, Série C, 33—35 (1966).
18. *Verhoeven W., Delmon B.*, Bull. Soc. chim., 1966, 3065—3073.
19. *Pouchot M. T., Verhoeven W., Delmon B.*, Bull. Soc. chim., 1966, 911—917.
20. *Delmon B., Pouchot M. T.*, Bull. Soc. chim., 1966, 2677—2682.
21. *Болдырев В. В.*, Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ, Изд-во Томского ун-та, Томск, 1963.
22. *Mickleley H. S., Sherwood T. K., Reed C. E.*, Applied Mathematics in Chemical Engineering, 2nd edition, McGraw-Hill, New York, 1957.
23. *Van Tiggelen A., Vanreusel L., Neven P.*, Bull. Soc. chim. belges, 61, 651—682 (1952).
24. *Lemmerling J., Van Tiggelen A.*, Bull. Soc. chim. belges, 64, 470—483 (1955).
25. *Delmon B.*, Bull. Soc. chim., 1961, 590—597.
26. *Garner W. E., Reeves L. W.*, Trans. Faraday Soc., 50, 254—260 (1954).
27. *Colson J. C., Delafosse D., Barret P.*, Bull. Soc. chim., 1964, 687—693.
28. *Colson J. C.*, Thèse, Université de Dijon, 1966.
29. *Avrami M.*, J. Chem. Phys., 7, 1103—1112 (1939); 8, 212—224 (1940); 9, 177—184 (1941).
30. *Mampel K. L.*, Z. phys. Chem., A 187, 43—57, 235—249 (1940).
31. *Garner W. E., ed.*, Chemistry of the Solid State, Butterworths, London, 1955.
32. *Болдырев В. В.*, Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ, Изд-во Томского ун-та, Томск, 1958.
33. *Трамбозе М. Т.*, Thèse, Université de Paris, 1962.
34. *Павлюченко М. М., Продан Е. А. (ред.)*, Гетерогенные химические реакции, изд-во «Наука и техника», Минск, 1965.
35. *Янг Д.*, Кинетика разложения твердых веществ, изд-во «Мир», М., 1969.
36. *Johnson W. A., Mehl R. F.*, Trans. Amer. Inst. Ming. Metall. Engrs, 135, 416—458 (1939).

Глава 8

ОДНОВРЕМЕННОЕ ВСТУПЛЕНИЕ В РЕАКЦИЮ ВСЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦА

8.1. ВВЕДЕНИЕ

С настоящей главы начинается рассмотрение математических приемов используемых при интерпретации различных классов гетерогенных реакций. Она посвящена наиболее простому классу — реакциям, протекающим по механизму одновременного вступления в реакцию всех точек поверхности твердого реагента.

Для выявления кинетических закономерностей гетерогенных реакций полезно изучить наиболее простой случай, поддающийся легкой интерпретации. В связи с этим гетерогенные процессы, происходящие по механизму одновременного вступления в реакцию всех точек поверхности, представляют исключительный интерес.

Процессы, в которых реакция начинается сразу со всей поверхности образца, составляют важную группу гетерогенных процессов. К ней, по-видимому, относятся большинство реакций между твердыми веществами и жидкостями и, в частности, множество процессов растворения и травления жидкими реагентами, а также некоторые процессы разложения твердых веществ. Яркой иллюстрацией последних может служить горение порохов в огнестрельном оружии, когда процесс мгновенно охватывает поверхность всех частиц. Многие процессы горения мелкодисперсных твердых веществ также относятся к названным реакциям. Некоторые из этих превращений зависят от процессов диффузии.

В случае, когда суммарная скорость реакции определяется исключительно процессами на поверхности раздела, тот факт, что зародышеобразование не оказывает заметного влияния, можно объяснить по-разному. Возможно, что вся поверхность с самого начала активна по отношению к другим реагентам: в этом случае процесс начинается лишь при реализации экспериментальных условий, вызывающих реакцию. Можно представить также, что поверхность остается неактивной в течение некоторого периода времени. Подобный эффект наблюдается, когда образование реакционной поверхности раздела связано с более или менее медленным процессом на поверхности, протекающим с одинаковой скоростью во всех точках поверхности частиц. Кинетика такого процесса характеризуется наличием периода индукции; по истечении этого периода реакционная поверхность раздела образуется мгновенно. Последний тип одновременного начала реакции со всей поверхности, когда отсутствует влияние зародышеобразования, соответствует случаю, когда с помощью подходящего приема еще до начала реакции создают непрерывную поверхность раздела: процесс протекает так же, как если бы вся поверхность с самого начала была активна.

Упомянутые случаи идеальны в том смысле, что скорость зависит *исключительно* от процесса развития реакционной поверхности раздела. Наряду

с этими реакциями существуют и другие процессы, которые, хотя в них и принимают участие в более или менее чистом виде различные процессы иницирования, характеризуются почти *одновременным* вступлением в реакцию всей поверхности твердого образца. К ним относятся, в частности, реакции, в которых число появляющихся на поверхности образца зародышей достаточно для образования уже на первой стадии реакции непрерывной реакционной поверхности раздела, охватывающей полностью каждую из частиц. Аналогичная картина наблюдается, когда зародыши, образовавшиеся на поверхности даже в небольшом числе, очень быстро растут: они почти мгновенно покрывают всю поверхность образца. На кинетику этих реакций процессы образования поверхности раздела оказывают лишь ограниченное влияние, а их исследование можно провести практически так же, как и тех процессов, в которых в реакцию вступает одновременно вся поверхность. И в том, и в другом случае только развитие реакционной поверхности раздела определяет скорость реакции. Отсюда следует, что изменения этой скорости однозначно отражают изменения скорости процесса, происходящего на поверхности раздела. Этот факт позволяет в принципе довольно подробно изучить кинетику развития реакционной поверхности раздела при использовании лишь общих методов, описанных в предыдущей главе.

В частности, можно использовать методы выделения посредством выжжения или методы, в которых применяется сравнение с измерением, проводимым в стандартных условиях. Учитывая особенности изучаемого здесь класса реакций, можно ограничиться этими методами. Возникающая вначале реакционная поверхность раздела имеет фактически одну и ту же форму при любых экспериментальных условиях и развивается аналогично. Следовательно, при достижении данной степени превращения твердого реагента площадь поверхности одна и та же. Суммарная скорость процесса пропорциональна скорости реакции на поверхности раздела в условиях эксперимента. Как следствие этого, полное кинетическое исследование можно провести путем сравнения между собой *скоростей, полученных для данной степени превращения*. Можно также использовать величины, *обратные временам, необходимым для получения данной степени превращения твердого вещества*.

Основное внимание уделяется здесь не исследованиям, проводимым с помощью общих методов, а лишь описанию развития процесса во времени и выяснению вопроса, каким образом математическое описание позволяет определить абсолютное значение удельной скорости процесса на поверхности раздела. В ходе изучения каждый раз возникает необходимость объяснить форму экспериментальных кривых. Этого требует и промышленное использование процесса, происходящего по механизму одновременного вступления в реакцию всей поверхности: по существу речь идет о точном описании развития процесса во времени, на основании которого можно было бы рассчитать оптимальный реактор и определить условия адекватного его функционирования. Например, оптимальное использование топков (котлов, камер сгорания), в которых инжектируется распыленное топливо, требует точных знаний о развитии процесса горения в каждом срезе пламени, так как именно этим определяется количество тепла, выделяемое в каждом сечении.

В дальнейшем удельная скорость k_i протекающего на поверхности раздела процесса предполагается постоянной. Таким образом, приведенные ниже результаты имеют смысл только при интерпретации данных, полученных в фиксированных экспериментальных условиях.

Если это так, то с равным успехом можно изучать либо изменения общей скорости реакции \dot{V}_i , либо изменения площади реакционной поверхности раздела S_i , так как эти две величины связаны соотношением

$$\dot{V}_i = k_i S_i. \quad (8.1)$$

Приведенные в настоящей главе результаты можно применить и в ряде случаев, когда *скорость процесса контролируется диффузией* при условии, что скорость реакции и площадь реакционной поверхности раздела остаются пропорциональными друг другу. Соотношение между этими двумя переменными очень похоже на предыдущее:

$$V_t = k_{iD} S_i. \quad (8.2)$$

Эта формула выражает скорость развития поверхности раздела k_{iD} , частично или полностью контролируруемую диффузией (на роль диффузии указывает дополнительный индекс D).

К этому классу реакций относятся некоторые процессы выщелачивания, когда диффузия через ламинарный слой жидкости, окружающий частицу, лимитирует скорость процесса. То же имеет место в различных процессах растворения. Для этого класса реакций скорость развития реакционной поверхности раздела зависит от эффективности перемешивания (и, как следствие, от формы реактора), а иногда и от размеров и формы частиц. Как и в случае, когда скорость определяется процессами на поверхности раздела, эти соображения применимы лишь тогда, когда скорость развития реакционной поверхности раздела остается постоянной от начала до конца реакции.

Если это условие выполнено, то можно дать общее описание изменений скорости реакции и площади реакционной поверхности раздела для процессов различной протяженности независимо от того, контролируются они процессами диффузии или нет.

Для одновременного или почти одновременного вступления в реакцию всей поверхности математические выражения получаются значительно менее сложными, чем в случае, когда поверхность раздела возникает в результате появления изолированных зародышей. В самом деле, в начале процесса поверхность раздела имеет намного более простую геометрическую форму, которая сохраняется и в дальнейшем. Таким образом, можно рассмотреть кинетическое поведение реакции, даже когда образец содержит зерна различных форм и размеров и когда в силу этого реакционная поверхность раздела состоит из множества областей разных размеров. Если зародышеобразование не происходит одновременно на всей поверхности, то подобный расчет возможен лишь в довольно редких случаях.

С точки зрения относительной простоты полученных выражений кажется удивительным, что лишь в немногих исследованиях были использованы результаты, относящиеся к образцам, которые отличаются от идеального случая одинаковых сферических частиц.

8.2. РЕАКЦИЯ С УЧАСТИЕМ ОДНОГО ЗЕРНА: ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ РАЗМЕРОВ

8.2.1. Основы расчета

Описание кинетики гетерогенной реакции фактически сводится к расчету изменений площади реакционной поверхности раздела для каждого данного момента. Этот расчет основан на чисто геометрических соображениях: учитываются форма и начальное положение поверхности раздела, а также скорость ее продвижения.

Поэтому понятно, что нельзя будет рассмотреть некоторые случаи, когда деформации реакционной поверхности раздела, сопровождающие реакцию, слишком сложны, чтобы быть объектом математического анализа. В частности, это происходит, когда скорость реакции на поверхности раздела k_i изменяется от одной точки фронта реакции к другой в связи с наличием, например, кристаллических дефектов (следует уточнить, что рассматриваемый процесс начинается сразу со всей поверхности образца,

однако *удельная скорость процесса на поверхности раздела неодинакова* в различных точках поверхности. Аналогичные трудности возникают, когда скорость реакции на поверхности раздела изменяется в ходе процесса, например в связи с накоплением твердого продукта реакции, происходящей между твердым и жидким или газообразным реагентами. Первый случай можно приблизительно рассмотреть, введя *среднюю удельную скорость процесса на поверхности раздела* и считая, что реакционная поверхность раздела движется с постоянной скоростью. Что же касается второго случая, то он в принципе выходит за рамки настоящей работы. Второй случай наблюдается, когда в лимитирующей стадии принимают участие процессы диффузии; поэтому исследование процесса представляет лишь ограниченный интерес, так как для адекватного изучения реакции на поверхности раздела всегда требуется устранение влияния процессов диффузии.

Скорость продвижения реакционной поверхности раздела часто зависит от ориентации последней относительно кристаллографических осей. Это заметно усложняет расчеты. Параметры, характеризующие развитие процесса (вес еще не прореагировавшего реагента, его поверхность и т. д.), можно измерить непосредственно, используя макеты или графики, изображающие кристалл в различные моменты времени. Однако этот метод может оказаться довольно трудоемким. Во всех случаях, когда разница между скоростями продвижения поверхности раздела в различных направлениях не слишком велика, было бы интересно рассмотреть среднюю скорость реакции на поверхности раздела и предположить твердое вещество приблизительно изотропным. Рассмотренные ниже твердые вещества являются изотропными или считаются изотропными в первом приближении.

Указанные выше трудности связаны с неравномерностью в скоростях продвижения реакционной поверхности раздела. Некоторые дополнительные трудности появляются, когда форма поверхности твердого реагента сильно отличается от формы простой геометрической фигуры: с самого начала и до конца процесса форма поверхности часто слишком сложна, чтобы можно было просто оценить площадь поверхности. Тогда, как и выше, попытаемся использовать графики или макеты. Однако оказывается, что чаще всего образец можно уподобить некоторому телу или же совокупности тел такой геометрической формы, которая легко поддается расчету. Так, реальный кристалл без большой ошибки можно представить параллелепипедом, призмой, опирающейся на многоугольник, или даже эллипсоидом. То же относится и к частицам порошка, если только они не обладают заметной пористостью. В частности, когда порошок приготовлен при высокой температуре, как правило, можно считать, что зерна, из которых он состоит, близки по форме к эллипсоиду.

Если предположить, что твердый образец или составляющие его частицы имеют форму эллипсоида, то размеры твердого реагента или частицы характеризуются значениями a_0 , b_0 и c_0 полуосей эллипсоида; тогда объем выражается соотношением

$$\frac{4}{3} \pi a_0 b_0 c_0.$$

Если речь идет о прямоугольном параллелепипеде, то используются половины длин трех его сторон a_0 , b_0 и c_0 ; объем будет равен

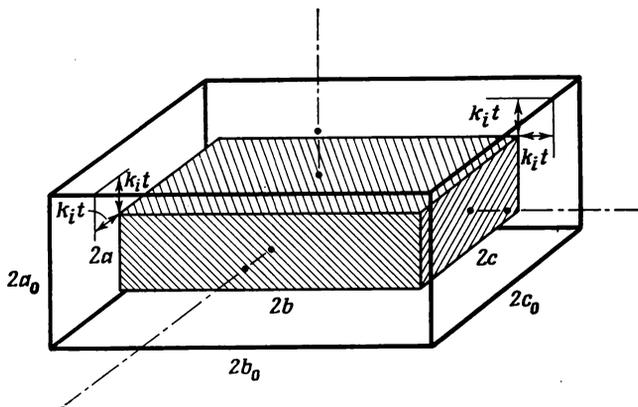
$$8a_0 b_0 c_0.$$

В общем случае зерно какой-либо формы можно характеризовать, по крайней мере в первом приближении, тремя размерами a_0 , b_0 , c_0 , выбранными таким образом, чтобы его объем выражался соотношением

$$v_0 = \varphi_1 a_0 b_0 c_0, \quad (8.3)$$

где φ_f — фактор, характеризующий геометрическую форму частиц рассматриваемого твердого реагента. Эта величина называется *фактором формы* по аналогии с величиной, определенной ранее для характеристики формы зародышей новой фазы и обозначенной тем же символом φ_f . Фактор формы равен $\frac{4}{3}\pi$ для эллипсоида и 8 для прямоугольного параллелепипеда.

В дальнейшем принимается, что объем v реагента, еще не претерпевшего превращения к моменту времени t , определяется уравнением того же вида, что и соотношение (8.3), которое показывает связь начального объема



Р и с. 8.1.

зерна с его размерами. Если a , b и c — характерные размеры еще не прореагировавшей части образца, то можно написать

$$v = \varphi_f abc. \quad (8.4)$$

Предполагая, что твердое вещество изотропно, зависимость характерных размеров a , b и c от времени можно выразить следующим образом (рис. 8.1):

$$a = a_0 - k_i t, \quad (8.5)$$

$$b = b_0 - k_i t, \quad (8.6)$$

$$c = c_0 - k_i t, \quad (8.7)$$

где k_i — скорость продвижения поверхности раздела, т. е. также и скорость, с которой уменьшаются размеры зерна.

Расчеты будут проведены на основании формул (8.4)–(8.7). При использовании этих формул предполагается определенное число упрощений при рассмотрении твердого реагента. Во многих случаях оказывается возможным получить только приближенную модель реакции с участием *одного* зерна. Однако совершаемая при этом ошибка, как правило, незначительна; в частности, приведенные ниже расчеты показывают, что характер кривой, изображающей реакцию одного зерна, слабо зависит от его формы.

Формулы (8.3) — (8.7) достаточно широко применяются, чтобы основанные на них вычисления имели общий характер. Так, например, полученные результаты показывают, что реакция с участием *порошка* намного сильнее зависит от распределения частиц порошка по размерам, чем от их формы. Подтверждающие этот вывод расчеты возможны только при использовании упрощений, сделанных выше относительно изотропного твердого реагента и формы зерен. Эти упрощения *a posteriori* оправдываются важностью полученных результатов.

Расчеты будут проведены в общем случае, соответствующем формулам (8.3) — (8.7). Однако для получения более конкретной модели процесса, происходящего при развитии реакционной поверхности раздела, окружающей

зерно, используется частный пример прямоугольного параллелепипеда, который лучше поддается схематическому рассмотрению. На рис. 8.1 показана реакция с участием такого параллелепипеда. На нем изображены контуры зерна в начальный момент времени и контуры, которые, согласно соотношениям (8.5) — (8.7), соответствуют моменту времени t . Та часть реагента, которая еще не прореагировала к моменту времени t , выделена заштрихованными плоскостями.

8.2.2. Вывод формул

Приведем математическое описание хода реакции с участием *одного* зерна твердого реагента.

Пусть a_0 соответствует половине наименьшей из трех величин $2a_0$, $2b_0$ и $2c_0$, характеризующих размеры зерна. Примем

$$b_0 = a_0 + \lambda a_0, \quad (8.8)$$

$$c_0 = a_0 + \mu a_0. \quad (8.9)$$

Параметры λ и μ характеризуют соотношения между размерами зерна.

Учитывая формулы (8.5) — (8.7), получим соотношения, связывающие размеры a , b и c той части реагента, которая еще не прореагировала к моменту времени t :

$$b = a + \lambda a_0, \quad (8.10)$$

$$c = a + \mu a_0. \quad (8.11)$$

Пусть m — масса реагента, еще не претерпевшего превращение к моменту времени t ; если ρ_S — плотность реагента, то имеем соотношение

$$m = \rho_S v. \quad (8.12)$$

Соотношения (8.4), (8.10) — (8.12) дают

$$m = \rho_S \Phi_f [a^3 + a^2 a_0 (\lambda + \mu) + a a_0^2 \lambda \mu]. \quad (8.13)$$

Необходимо рассчитать долю еще не прореагировавшего зерна с начальной массой m_0 ; она равна разности между единицей и глубиной протекания реакции в зерне:

$$1 - \alpha = \frac{m}{m_0}. \quad (8.14)$$

Учитывая соотношение между m_0 и v_0 , аналогичное выражению (8.12), и используя формулы (8.3), (8.8), (8.9), (8.13) и (8.14), получим

$$1 - \alpha = \frac{\left(\frac{a}{a_0}\right)^3 + \left(\frac{a}{a_0}\right)^2 (\lambda + \mu) + \left(\frac{a}{a_0}\right) \lambda \mu}{1 + (\lambda + \mu) + \lambda \mu}. \quad (8.15)$$

Реакция в зерне прекращается, когда $a = 0$, т. е., согласно соотношению (8.5), в момент времени $t = \frac{a_0}{k_i}$. Введем безразмерную величину

$$\tau = \frac{k_i}{a_0} t, \quad (8.16)$$

которая называется *приведенным временем* и изменяется от 0 до 1 с самого начала и до конца реакции. Учитывая формулу (8.5), имеем

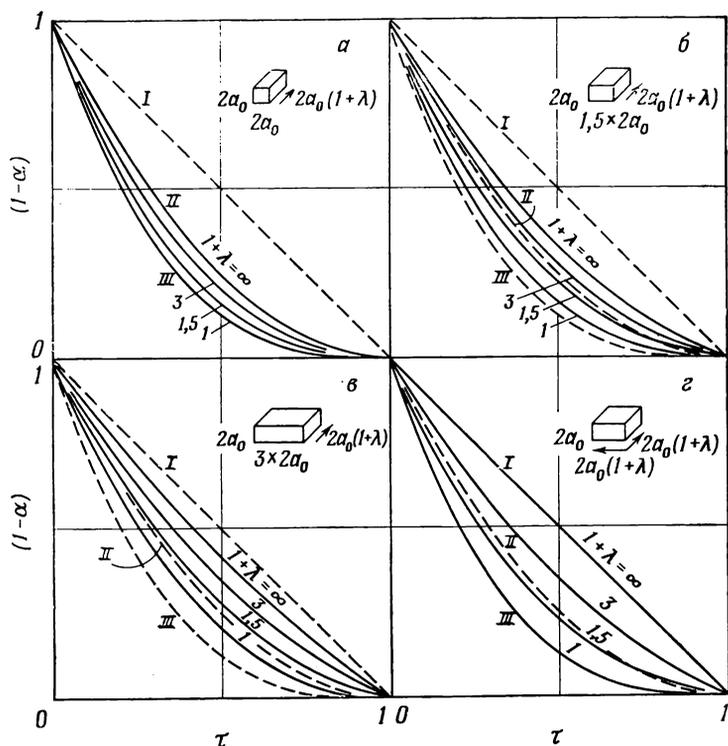
$$1 - \alpha = \frac{(1 - \tau)^3 + (1 - \tau)^2 (\lambda + \mu) + (1 - \tau) \lambda \mu}{1 + (\lambda + \mu) + \lambda \mu}. \quad (8.17)$$

Дифференцируя эту формулу по времени, можно рассчитать также скорость реакции; если отнести ее к начальной скорости, то получим

приведенную скорость ω :

$$\omega = \frac{3(1-\tau)^2 + 2(1-\tau)(\lambda + \mu) + \lambda\mu}{3 + 2(\lambda + \mu) + \lambda\mu}. \quad (8.18)$$

Формула (8.17) позволяет рассчитать теоретические кривые, соответствующие реакции с участием зерен, для которых отношения различных размеров не совпадают. Некоторые из таких кривых указаны на рис. 8.2, причем по оси абсцисс отложено приведенное время, а по оси ординат — доля непрореагировавшего реагента. Если зерна имеют минимальный размер $2a_0$, то время, необходимое для их полного превращения, одно и то же. Оно соответствует времени, требуемому для соединения двух реакционных поверхностей раздела, расположенных наиболее близко друг к другу.

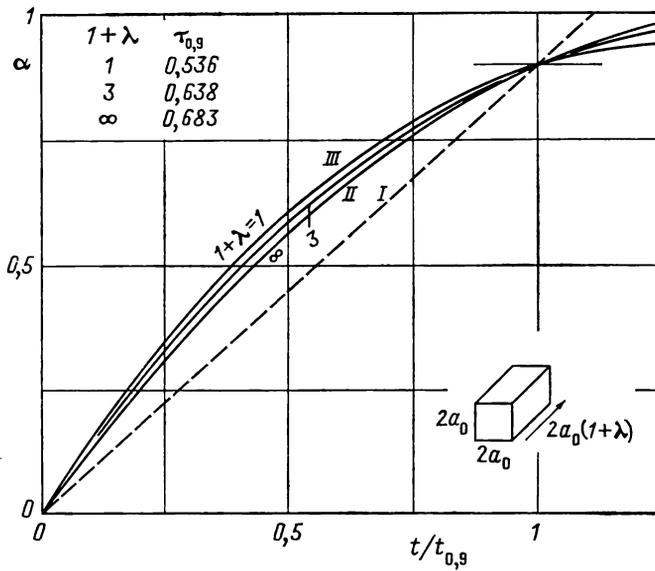


Р и с. 8.2. Влияние соотношения размеров зерна.

Координаты, использованные на рис. 8.2, неудобны для изображения экспериментальных результатов: при вычислении приведенного времени τ фактически предполагается, что точно определена продолжительность реакции, но это может быть связано с трудностями. В последующих разделах рассмотрены возможности более удовлетворительного представления экспериментальных данных.

8.2.3. Расчет графиков, связанных с влиянием относительных размеров зерна

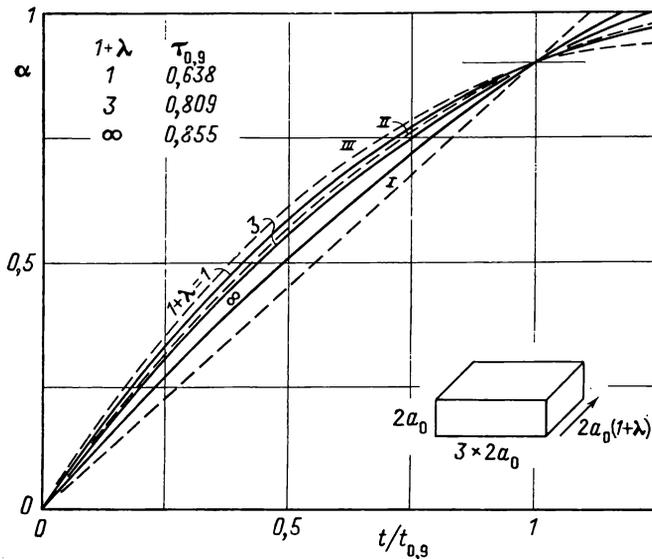
Формулы, полученные в разд. 8.2.2, позволяют рассчитать некоторые графики согласно указанным выше принципам. Эти графики иллюстрируют влияние относительных размеров зерна на ход теоретических кривых, изображающих соответственно зависимость глубины протекания реакции от времени и зависимость скорости реакции от степени превращения.



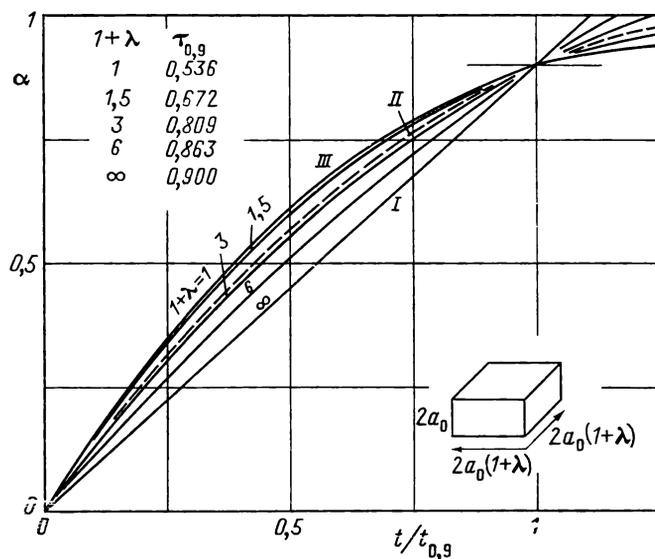
Р и с. 8.3. Влияние соотношения размеров зерна.

На рис. 8.3—8.5 по оси ординат отложена степень превращения α , а по оси абсцисс—отношение $t/t_{0,9}$ текущего времени к времени, необходимому для достижения степени превращения, равной 0,9.

Рис. 8.3 и 8.4 иллюстрируют искажение кривых в случае, когда один из размеров зерна увеличивается по сравнению с другими, которые предполагаются фиксированными. Это искажение слабо выражено даже при очень большом отношении переменного размера к фиксированным. На рис. 8.3 и 8.4 этот факт проявляется гораздо отчетливее, чем на рис. 8.2. Действительно, благодаря использованным координатам на рис. 8.2 большее внимание уделяется последним стадиям реакции, обычно осложняемым много-



Р и с. 8.4. Влияние соотношения размеров зерна.

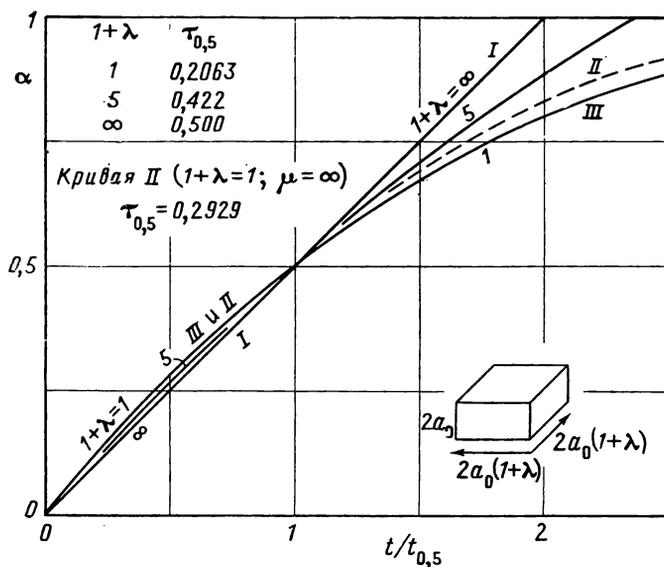


Р и с. 8.5. Влияние соотношения размеров зерна.

численными побочными процессами и весьма часто недоступным экспериментальному исследованию.

Рис. 8.5 демонстрирует эффект, возникающий при одновременном увеличении *двух* размеров. Как видно из рисунка, кривые постепенно выравниваются. Однако в этом случае, как и в предыдущих, эффект относительно невелик. Значительные искажения кривых заметны только при очень сильном изменении отношения размеров.

В каждом исследуемом случае можно с помощью формулы (8.17) определить значение приведенного времени, соответствующего моменту, когда достигается степень превращения 90%; это время обозначается символом $\tau_{0,9}$. Найдем $\tau_{0,9}$ для различных кривых, изображенных на рис. 8.3—8.5. Зная



Р и с. 8.6. Влияние соотношения размеров зерна.

экспериментальные значения a_0 и $t_{0,9}$ и используя соотношение (8.16), можно получить значение удельной скорости реакции k_i на поверхности раздела.

Графики, аналогичные предыдущим, но построенные с использованием отношения $t/t_{0,5}$ вместо $t/t_{0,9}$, дают сетку кривых, очень близко расположенных друг от друга, что связано с незначительным искажением кривых в этих координатах. Таким образом, одного графика (рис. 8.6) достаточно, чтобы показать характер этих искажений. Он соответствует случаю, когда два размера изменяются одновременно. На этом же рисунке изображена кривая II , относящаяся к реакции прямоугольной призмы с квадратным основанием (реакция развивается в направлении двух одинаковых размеров).

Графики, изображенные на рис. 8.7—8.9 и рассчитанные с помощью формулы (8.18), также применяются при анализе экспериментальных результатов. Они соответствуют второму типу графиков, упомянутых в предыдущей главе: здесь по оси абсцисс отложена глубина превращения α , а по оси ординат — приведенная скорость ω . Кривые на этих графиках значительно дальше отстоят друг от друга, чем на рис. 8.6. Таким образом, использование графиков второго типа позволяет глубже и исчерпывающе проанализировать экспериментальные результаты.

Кроме того, отметим, что общая скорость V_i , а также и приведенная скорость ω пропорциональны площади реакционной поверхности раздела S_i ; в случае, если условия эксперимента по крайней мере остаются неизменными. Следовательно, рис. 8.7—8.9 характеризуют и изменение S_i .

8.2.4. Частные случаи

Соотношения (8.17) и (8.18) в общей форме выражают зависимость от двух параметров λ и μ , характеризующих относительные размеры зерен. При некоторых экспериментальных значениях параметров достигается заметное упрощение. Тогда получаются классические уравнения, описывающие развитие гетерогенной реакции для некоторых типичных случаев.

В первом случае речь идет о реакции изотропного твердого реагента, имеющего форму куба или сферы. Параметры λ и μ равны нулю, а соотношения (8.17) и (8.18) преобразуются соответственно к виду

$$1 - \alpha = (1 - \tau)^3 \quad (8.19)$$

и

$$\omega = (1 - \tau)^2,$$

откуда

$$\omega = (1 - \alpha)^{2/3} \quad (\lambda = \mu = 0). \quad (8.20)$$

В кинетике гомогенных реакций последнее соотношение соответствовало бы реакции порядка $2/3$. Но и здесь часто говорят о порядке $2/3$ по твердому реагенту, хотя теперь этот термин имеет совсем иное значение, чем в области гомогенных реакций: речь идет о чисто *формальном* соотношении между скоростью и долей еще не прореагировавшего реагента. Во избежание недоразумений показатель степени при $(1 - \alpha)$ будет обозначать исключительно *формальный порядок* гетерогенной реакции по массе еще не прореагировавшего твердого реагента.

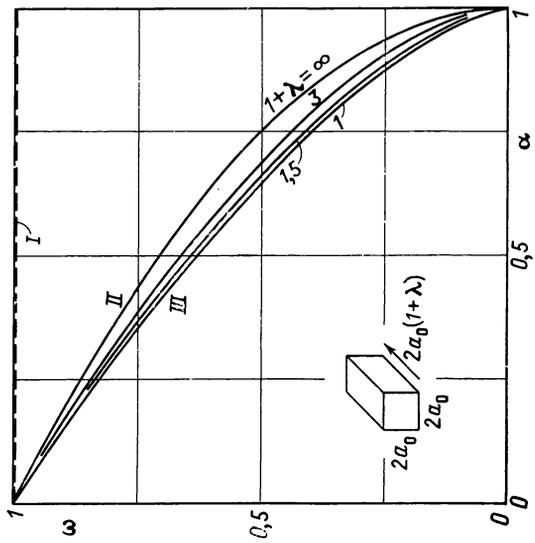
Довольно простое соотношение получается также и в случае, когда твердый реагент имеет форму цилиндра с основанием в виде круга или форму параллелепипеда, опирающегося на квадрат с очень большой стороной. Параметр λ равен бесконечности, а параметр μ — нулю; тогда получим

$$1 - \alpha = (1 - \tau)^2, \quad (8.21)$$

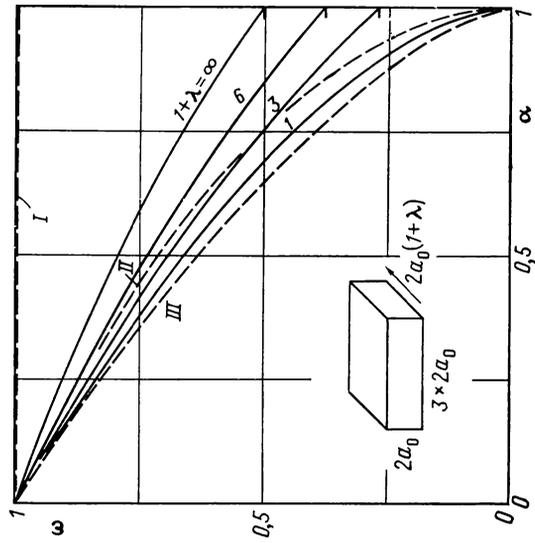
$$\omega = 1 - \tau,$$

откуда

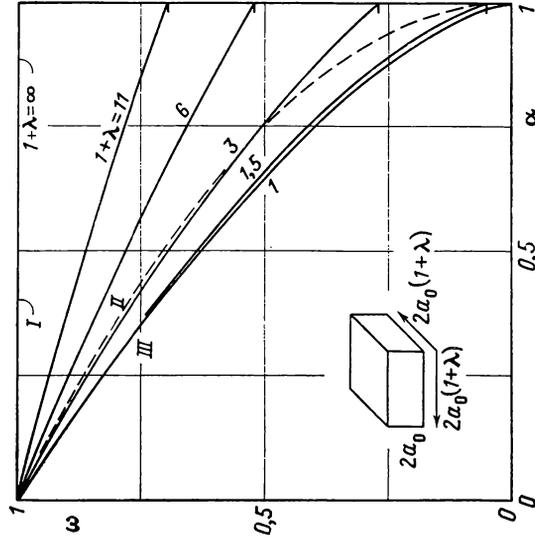
$$\omega = (1 - \alpha)^{1/2} \quad (\lambda = \infty; \mu = 0). \quad (8.22)$$



Р и с. 8.7. Влияние соотношения размеров зерна.



Р и с. 8.8. Влияние соотношения размеров зерна.



Р и с. 8.9. Влияние соотношения размеров зерна.

Последнее соотношение соответствует формальному порядку $1/2$ по массе непрореагировавшего твердого реагента.

Наконец, в случае, когда твердое тело имеет форму пластинок, боковые размеры которых значительно больше высоты, можно предположить, что параметры λ и μ равны бесконечности; тогда соотношения (8.17) и (8.18) преобразуются к виду

$$\alpha = \tau, \quad (8.23)$$

$$\omega = 1. \quad (8.24)$$

Эти соотношения соответствуют нулевому порядку реакции. С учетом сделанного предположения реакционная поверхность раздела представлена в основном двумя сторонами пластинки, площадь которых практически не изменяется: именно это и выражают формулы (8.23) и (8.24).

Кривые, изображенные на рис. 8.2—8.9, соответствуют рассмотренным частным случаям; кривые *I* — формулам (8.23) и (8.24) (формальный порядок равен нулю), кривые *II* — формулам (8.24) и (8.22) (формальный порядок равен $1/2$) и кривые *III* — формулам (8.19) и (8.20) (формальный порядок равен $2/3$). Эти кривые штриховые в отличие от сплошных теоретических кривых.

Для определения кинетических параметров, соответствующих частным случаям, удобнее пользоваться не графиками, а непосредственно формулами. Нулевой формальный порядок не представляет никакой трудности. Для формальных порядков $1/2$ и $2/3$ соотношения (8.19) и (8.21) после замены τ на его выражение через t [формула (8.16)] запишем соответственно в следующем виде:

$$\frac{k_i}{a_0} t = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}, \quad (8.25)$$

$$\frac{k_i}{a_0} t = 1 - (1 - \alpha)^{1/2}. \quad (8.26)$$

С помощью графического построения или расчета, выражающих для каждой экспериментальной точки отношение правых частей этих формул к времени, можно рассчитать скорость реакции на поверхности раздела k_i , зная a_0 .

Значения правых частей соотношений (8.25) и (8.26) легко рассчитать с помощью стандартных таблиц. Для удобства в приложении 2 приведены две такие таблицы, в которых для значений α , изменяющихся через одну тысячную, даны значения функций $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ или $1 - (1 - \alpha)^{1/2}$ с точностью, вполне достаточной для большинства экспериментальных результатов.

Следует отметить, что область применимости формул (8.19) и (8.20) не ограничивается исключительно изотропными твердыми реагентами, имеющими форму сферы или куба. Они справедливы для зерен такой формы, когда противоположные поверхности поверхности находятся на равных расстояниях: это не только правильные многогранники, но также и октаэдр, ограниченный восемью треугольными равнобедренными гранями, или призма, опирающаяся на правильный шестиугольник со стороной $2a_0/\sqrt{3}$ и высотой $2a_0$. В общем случае эти формулы применимы всегда, когда зерно сокращается гомотетично, независимо от того, является ли реагент изотропным или нет.

Действительно, рассмотрим твердый реагент, который можно характеризовать тремя половинными размерами a_0 , b_0 , c_0 и скоростями продвижения поверхности раздела по соответствующим направлениям k_{ia} , k_{ib} , k_{ic} . Условие, при котором превращение твердого реагента происходит гомотетично самому себе, можно записать в виде

$$\frac{k_{ia}}{a_0} = \frac{k_{ib}}{b_0} = \frac{k_{ic}}{c_0} = k_{\text{отн}}. \quad (8.27)$$

Тогда получим

$$a = a_0 - k_{ia}t = a_0(1 - k_{отн}t),$$

$$b = b_0 - k_{ib}t = b_0(1 - k_{отн}t),$$

$$c = c_0 - k_{ic}t = c_0(1 - k_{отн}t),$$

откуда

$$v = \varphi_f abc = \varphi_f a_0 b_0 c_0 (1 - k_{отн}t)^3.$$

В конце концов получается соотношение

$$1 - \alpha = (1 - k_{отн}t)^3, \quad (8.28)$$

которое эквивалентно формуле (8.19), характеризующей реакцию сферы или куба.

Так будет всегда, когда форма непрореагировавшего реагента подобна исходной форме твердого реагента. И наоборот, как было показано [1], формальный порядок реакции $2/3$ говорит в пользу гомотетичности превращения. С практической точки зрения, этот вывод, по-видимому, слишком универсален, так как основан на предположении, что все зерна имеют одинаковые размеры. Совокупность частиц с широким гранулометрическим распределением, реагирующих негомотетично, может дать формальный порядок $2/3$ с любой точностью. Как следует из дальнейшего, искажение кривых, происходящее вследствие расширения гранулометрического распределения, противоположно по смыслу тем искажениям, которые проявлялись на приведенных выше графиках, когда превращение не было гомотетичным.

Отметим, что случай гомотетичного процесса приближенно реализуется при растворении кристаллов каолинита в соляной кислоте; эта реакция детально рассмотрена в разд. 8.5.3.

Аналогично можно рассмотреть случай очень вытянутого параллелепипеда, сечение которого остается гомотетичным самому себе в течение реакции. При этом получаются соотношения, эквивалентные формулам (8.21) и (8.22).

8.2.5. Выводы

Из вида формул (8.17) и (8.18) следует, что лишь в исключительных случаях можно характеризовать реакцию формальным порядком по массе непрореагировавшего твердого вещества.

Несомненно, что большинство кривых зависимости глубины протекания реакции от времени можно было бы достаточно удовлетворительно описать с помощью эмпирических формул типа

$$1 - \alpha = (1 - \tau)^{q'}, \quad (8.29)$$

где

$$1 \leq q' \leq 3.$$

Эти соотношения приводят к выражению

$$\omega = (1 - \alpha)^q, \quad (8.30)$$

которое соответствует формальному порядку q :

$$q = \frac{q' - 1}{q'}. \quad (8.31)$$

Возможны и другие соотношения, как эмпирические, так и строгие; последние идентичны по существу решению, данному выше, и легко выводятся из него. В частности, описание, предложенное Мак-Кеваном [2] и цитированное Риго [3], — лишь формальный способ представления соотношения (8.17). Используемый этими авторами фактор f не что иное, как величина τ , определяемая формулой (8.16), с близким коэффициентом пропорциональности.

Точный расчет ее зависимости от α можно провести только с помощью формулы (8.17) или эквивалентной формулы.

По-видимому, предпочтительнее использовать строгие формулы типа (8.17) и (8.18), чем приближенные соотношения, например приведенного выше типа. Формулы (8.17) и (8.18) в принципе удовлетворительно описывают процесс. Очевидно, что всегда следует по возможности определять параметры λ и μ путем прямых измерений размеров зерна.

Для того чтобы использовать соотношения (8.17) и (8.18) в других случаях, необходимо оценить параметры λ и μ с помощью подходящего метода, например путем сравнения кинетических кривых с кривыми, приведенными на рис. 8.3 и 8.9, а при необходимости и с другими кривыми, специально построенными для получения лучшей точности.

В двух последующих разделах применение формул (8.17) и (8.18) позволяет провести расчет для совокупности зерен с различными размерами. Таким образом, эти формулы всегда полезны, когда речь идет о подобном вычислении. Параметры λ и μ определяются с помощью подходящего косвенного или даже полуэмпирического метода.

8.3. РЕАКЦИЯ СОВОКУПНОСТИ ЗЕРЕН, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХСЯ РАЗЛИЧНЫМИ ОТНОСИТЕЛЬНЫМИ РАЗМЕРАМИ

Сначала рассмотрим реакцию совокупности зерен, характеризующихся одним и тем же минимальным размером $2a_0$, но различными относительными размерами.

Поскольку a_0 одинакова для всех зерен, их реакция закончится одновременно, а приведенное время τ будет общим для всех них. Это значение используется в вычислениях.

Масса зерна с индексом j , относительные размеры которого определяются величинами λ_j и μ_j , не претерпевшая превращения к моменту времени τ , согласно формуле (8.17), равна

$$m_{a_0}(\lambda_j, \mu_j; \tau) = m_{a_0}(\lambda_j, \mu_j; 0) \frac{(1-\tau)^3 + (1-\tau)^2(\lambda_j + \mu_j) + (1-\tau)\lambda_j\mu_j}{1 + (\lambda_j + \mu_j) + \lambda_j\mu_j}. \quad (8.32)$$

Рассмотрим совокупность n_{a_0} зерен, имеющих минимальный размер a_0 . Общая масса реагента, не претерпевшая превращения, представляет собой сумму соответствующих масс для отдельных зерен:

$$m_{a_0}(\tau) = \sum_{j=1}^{n_{a_0}} m_{a_0}(\lambda_j, \mu_j; \tau). \quad (8.33)$$

Если в этом уравнении выразить $m_{a_0}(\lambda_j, \mu_j; \tau)$ с помощью соотношения (8.32), то имеем

$$\begin{aligned} m_{a_0}(\tau) &= (1-\tau)^3 \sum_{j=1}^{n_{a_0}} \frac{1}{1 + (\lambda_j + \mu_j) + \lambda_j\mu_j} m_{a_0}(\lambda_j, \mu_j; 0) + \\ &+ (1-\tau)^2 \sum_{j=1}^{n_{a_0}} \frac{\lambda_j + \mu_j}{1 + (\lambda_j + \mu_j) + \lambda_j\mu_j} m_{a_0}(\lambda_j, \mu_j; 0) + \\ &+ (1-\tau) \sum_{j=1}^{n_{a_0}} \frac{\lambda_j\mu_j}{1 + (\lambda_j + \mu_j) + \lambda_j\mu_j} m_{a_0}(\lambda_j, \mu_j; 0). \end{aligned}$$

Разделив почленно на аналогичное уравнение, полученное для $\tau = 0$, и перегруппировав члены, окончательно получим

$$m_{a_0}(\tau) = m_{a_0}(0) \frac{(1-\tau)^3 + (1-\tau)^2(\lambda_{a_0} + \mu_{a_0}) + (1-\tau)\lambda_{a_0}\mu_{a_0}}{1 + (\lambda_{a_0} + \mu_{a_0}) + \lambda_{a_0}\mu_{a_0}}. \quad (8.34)$$

Величины λ_{a_0} и μ_{a_0} , фигурирующие в этом выражении, определяются соотношениями

$$\lambda_{a_0} + \mu_{a_0} = \frac{\sum_{j=1}^{n_{a_0}} \frac{\lambda_j + \mu_j}{1 + (\lambda_j + \mu_j) + \lambda_j\mu_j} m_{a_0}(\lambda_j, \mu_j; 0)}{\sum_{j=1}^{n_{a_0}} \frac{1}{1 + (\lambda_j + \mu_j) + \lambda_j\mu_j} m_{a_0}(\lambda_j, \mu_j; 0)}, \quad (8.35.1)$$

$$\lambda_{a_0}\mu_{a_0} = \frac{\sum_{j=1}^{n_{a_0}} \frac{\lambda_j\mu_j}{1 + (\lambda_j + \mu_j) + \lambda_j\mu_j} m_{a_0}(\lambda_j, \mu_j; 0)}{\sum_{j=1}^{n_{a_0}} \frac{1}{1 + (\lambda_j + \mu_j) + \lambda_j\mu_j} m_{a_0}(\lambda_j, \mu_j; 0)}. \quad (8.35.2)$$

Формула (8.34) совпадает с формулой, полученной для образца, состоящего из одного зерна или многих идентичных зерен с минимальным размером $2a_0$, относительные размеры которых определяются параметрами λ_{a_0} и μ_{a_0} .

Важность этого результата состоит в том, что с помощью параметров можно определить *среднее отношение* трех размеров зерен образца, имеющих минимальный размер $2a_0$; подобные отношения можно получить, например, при использовании приведенных выше графиков. Если такое определение сделано для каждой из совокупностей зерен, характеризующихся различными минимальными размерами $2a_0$, то возможно рассчитать реакцию всего образца, состоящего из всех этих совокупностей зерен.

Подобный расчет проведен в следующем разделе.

8.4. РЕАКЦИЯ ОБРАЗЦА, СОСТОЯЩЕГО ИЗ ЗЕРЕН РАЗЛИЧНЫХ РАЗМЕРОВ: ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИИ

8.4.1. Определение гранулометрического распределения

Распределение зерен образца по размерам можно охарактеризовать различными способами. Можно использовать соотношения, определяющие число или общую массу зерен, масса или размер которых больше или меньше определенного значения. В этом случае получают *интегральную* кривую гранулометрического распределения. Можно также рассмотреть число или массу зерен, размер (или масса) которых заключен между двумя близкими значениями. Таким образом, для различных значений размера (или массы) получают *дифференциальную* кривую гранулометрического распределения.

Для удобства в последующих расчетах гранулометрии образца характеризуется с помощью *гранулометрической функции* $f_g(a_0)$, определяемой дифференциальным соотношением

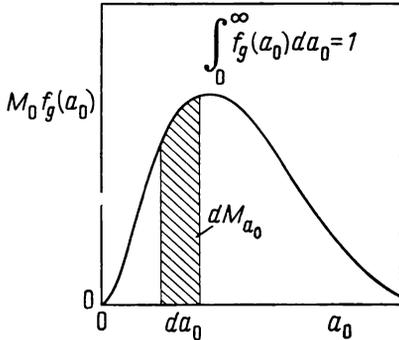
$$f_g(a_0) = \frac{1}{M_0} \frac{dM_{a_0}}{da_0}, \quad (8.36)$$

где M_0 — общая масса образца, а dM_{a_0} — масса зерен, размеры которых a_0 находятся между $a_0 - \frac{da_0}{2}$ и $a_0 + \frac{da_0}{2}$.

Величина $f_g(a_0) da_0$ представляет собой долю общей массы образца, которую составляют зерна с размерами, заключенными между $a_0 - \frac{da_0}{2}$ и $a_0 + \frac{da_0}{2}$. Интегрируя уравнение (8.36), получим

$$\int_{a_0=0}^{a_0=\infty} f_g(a_0) da_0 = 1. \quad (8.37)$$

Если построить график зависимости $M_0 f_g(a_0)$ от a_0 , то величина dM_{a_0} равна площади, ограниченной кривой, осью абсцисс и двумя вертикальными прямыми с абсциссами $a_0 - \frac{da_0}{2}$ и $a_0 + \frac{da_0}{2}$ (рис. 8.10). Общая площадь между осью абсцисс и кривой равна M_0 .



Р и с. 8.10. Гранулометрическая функция $f_g(a_0)$.

Вместо функции $f_g(a_0)$ можно также использовать функцию, определяемую соотношением

$$g_g(a_0) = \frac{1}{N_0} \frac{dN_{a_0}}{da_0}, \quad (8.38)$$

где N_0 — общее число зерен в образце, а dN_{a_0} — число зерен, размеры которых заключены между $a_0 - \frac{da_0}{2}$ и $a_0 + \frac{da_0}{2}$.

Аналогично определяются гранулометрические функции, подобные $f_g(a_0)$ и $g_g(a_0)$, в которых переменной является не размер зерна, а его масса. Все эти функции можно вывести одну из другой. В частности, функция $g_g(a_0)$ пропорциональна $a_0^{-3} f_g(a_0)$ при условии, что зерна имеют аналогичную форму при любых размерах. Кроме того, можно рассмотреть и другие гранулометрические функции. Например, может оказаться удобным использовать функции $a_0^2 g_g(a_0)$ или $a_0^{-1} f_g(a_0)$, которые пропорциональны доле общей поверхности образца, соответствующей зернам различного размера.

Практически с помощью экспериментальных методов определения гранулометрии получают ту или иную из функций $f_g(a_0)$ или $g_g(a_0)$. Можно, например, применять просеивание через сита с различными отверстиями. Полученные фракции затем взвешивают и, учитывая найденные результаты, наносят на график прямоугольники, аналогичные заштрихованной площади на рис. 8.10. Площадь этих прямоугольников соответствует весу полученных фракций, а их положение и длина отвечают соответственно размеру зерен и разности между диаметрами отверстий сит. Таким образом, непосредственно находят функцию $f_g(a_0)$.

8.4.2. Вывод формул

Выведем формулы, описывающие реакцию образца, состоящего из зерен различного размера. Расчет проводится в предположении, что определена гранулометрическая функция $f_g(a_0)$, дающая распределение массы зерен согласно их минимальному размеру $2a_0$. Предполагается также, что известны параметры λ_{a_0} и μ_{a_0} , характеризующие средние относительные размеры для фракции зерен с минимальным размером $2a_0$.

Сначала необходимо преобразовать уравнение (8.34), определяющее массу зерен с начальным размером $2a_0$, еще не прореагировавшую к моменту времени t . Используя для τ уравнение (8.16), получим

$$m_{a_0}(t) = m_{a_0}(0) \left[-A_{a_0} \frac{k_i^3 t^3}{a_0^3} + B_{a_0} \frac{k_i^2 t^2}{a_0^2} - C_{a_0} \frac{k_i t}{a_0} + 1 \right], \quad (8.39)$$

где

$$A_{a_0} = \frac{1}{1 + (\lambda_{a_0} + \mu_{a_0}) + \lambda_{a_0} \mu_{a_0}}, \quad (8.40.1)$$

$$B_{a_0} = \frac{3 + (\lambda_{a_0} + \mu_{a_0})}{1 + (\lambda_{a_0} + \mu_{a_0}) + \lambda_{a_0} \mu_{a_0}}, \quad (8.40.2)$$

$$C_{a_0} = \frac{3 + 2(\lambda_{a_0} + \mu_{a_0}) + \lambda_{a_0} \mu_{a_0}}{1 + (\lambda_{a_0} + \mu_{a_0}) + \lambda_{a_0} \mu_{a_0}}. \quad (8.40.3)$$

Для удобства предположим

$$F(a_0, t) = -A_{a_0} \frac{k_i^3 t^3}{a_0^3} + B_{a_0} \frac{k_i^2 t^2}{a_0^2} - C_{a_0} \frac{k_i t}{a_0} + 1. \quad (8.41)$$

Тогда уравнение (8.39) запишем в виде

$$m_{a_0}(t) = m_{a_0}(0) F(a_0, t). \quad (8.42)$$

Общая масса образца $M(t)$, еще не претерпевшая превращения к моменту времени t , определяется уравнением

$$M(t) = \int m_{a_0}(t) da_0 = \int m_{a_0}(0) F(a_0, t) da_0. \quad (8.43)$$

Согласно данным определениям, величина $m_{a_0}(0) da_0$ идентична dM_{a_0} . Таким образом, учитывая уравнение (8.36), имеем

$$M(t) = M_0 \int f_g(a_0) F(a_0, t) da_0. \quad (8.44)$$

С точки зрения применений, следует уточнить пределы интегрирования. Суммирование, очевидно, распространяется лишь на те зерна, часть которых еще не прореагировала. Если размеры зерен распределены между минимальными (a_{0m}) и максимальными (a_{0M}) размерами, то можно записать

$$M(t) = M_0 \int_{a_{0m}}^{a_{0M}} f_g(a_0) F(a_0, t) da_0 \quad \text{для} \quad t \leq \frac{a_{0m}}{k_i}, \quad (8.45.1)$$

$$M(t) = M_0 \int_{k_i t}^{a_{0M}} f_g(a_0) F(a_0, t) da_0 \quad \text{для} \quad \frac{a_{0m}}{k_i} \leq t \leq \frac{a_{0M}}{k_i}, \quad (8.45.2)$$

$$M(t) = 0 \quad \text{для} \quad t \geq \frac{a_{0M}}{k_i}. \quad (8.45.3)$$

Эти уточнения излишни, когда гранулометрия выражается простой функцией, непрерывной в интервале между $a_0 = 0$ и $a_0 = \infty$: тогда во всех случаях интегрирование проводится в пределах от $k_i t$ до бесконечности. Однако часто приходится описывать гранулометрию функциями, определенными только между двумя значениями a_{0m} и a_{0M} . Например, можно также использовать дуги парабол, что относительно облегчает численный расчет (разд. 8.4.3.1).

Разлагая выражение (8.45) в ряд с учетом соотношения (8.41), окончательно получим рабочие формулы

$$1 - \alpha = \frac{M(t)}{M_0} = -k_i^3 t^3 \int_{a_{0m}}^{a_{0M}} \frac{A_{a_0}}{a_0^3} f_g(a_0) da_0 + k_i^2 t^2 \int_{a_{0m}}^{a_{0M}} \frac{B_{a_0}}{a_0^2} f_g(a_0) da_0 - \\ - k_i t \int_{a_{0m}}^{a_{0M}} \frac{C_{a_0}}{a_0} f_g(a_0) da_0 + \int_{a_{0m}}^{a_{0M}} f_g(a_0) da_0 \quad \text{для} \quad t \leq \frac{a_{0m}}{k_i}, \quad (8.46.1)$$

$$1 - \alpha = \frac{M(t)}{M_0} = -k_i^3 t^3 \int_{k_i t}^{a_{0M}} \frac{A_{a_0}}{a_0^3} f_g(a_0) da_0 + k_i^2 t^2 \int_{k_i t}^{a_{0M}} \frac{B_{a_0}}{a_0^2} f_g(a_0) da_0 - \\ - k_i t \int_{k_i t}^{a_{0M}} \frac{C_{a_0}}{a_0} f_g(a_0) da_0 + \int_{k_i t}^{a_{0M}} f_g(a_0) da_0 \quad \text{для } \frac{a_{0M}}{k_i} \leq t \leq \frac{a_{0M}}{k_i}, \quad (8.46.2)$$

$$\alpha = 1 \quad \text{для } t \geq \frac{a_{0M}}{k_i}. \quad (8.46.3)$$

Дифференцируя эти формулы по времени, легко получить скорость реакции.

Часто не располагают гранулометрической функцией $f_g(a_0)$, выраженной в форме непрерывной функции; дается лишь масса $(m_{a_0})_j$ различных фракций j , характеризующихся определенными размерами $(a_0)_j$. Точнее, эти фракции состоят из зерен, размеры которых охватывают последовательные интервалы с *центрами* на размерах $(a_0)_j$, $(a_0)_{j+1}$ и т. д. Имеем

$$M_0 = \sum_j (m_{a_0})_j.$$

Для этого случая легко использовать приведенные выше рабочие формулы, заменив интегралы суммами, причем $f_g(a_0) da_0$ заменяют на долю $\frac{(m_{a_0})_j}{M_0}$, а величинам a_0 , A_{a_0} , B_{a_0} и C_{a_0} придают значения, соответствующие последовательным значениям j . Для уравнения (8.46.2) суммы ограничены снизу следующими значениями:

$$(a_0)_{j-1} \leq k_i t < (a_0)_j.$$

8.4.3. Применение к некоторым типичным случаям

8.4.3.1. Образцы, состоящие из зерен, сокращающихся гомотетично

Применим полученные выше формулы к образцам, состоящим из зерен, сокращающихся гомотетично. В этом случае можно относительно просто теоретически рассчитать поведение реакции для различных типов гранулометрического распределения.

Выбранные примеры соответствуют следующим гранулометрическим функциям:

1. Зерна одинакового размера a_{0M} .

$$2. \begin{cases} f_g(a_0) = \frac{3a_0^2}{a_{0M}^3} & \text{для } a_0 < a_{0M} \\ f_g(a_0) = 0 & \text{для } a_0 > a_{0M} \end{cases}$$

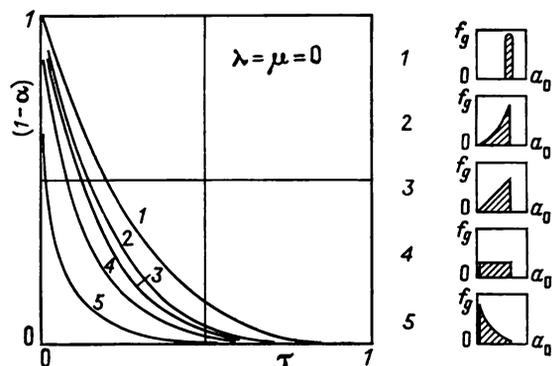
$$3. \begin{cases} f_g(a_0) = \frac{2a_0}{a_{0M}^2} & \text{для } a_0 < a_{0M} \\ f_g(a_0) = 0 & \text{для } a_0 > a_{0M} \end{cases}$$

$$4. \begin{cases} f_g(a_0) = \frac{1}{0,99a_{0M}} & \text{для } 0,01a_{0M} < a_0 < a_{0M} \\ f_g(a_0) = 0 & \text{для } a_0 < 0,01a_{0M} \text{ и } a_0 > a_{0M} \end{cases}$$

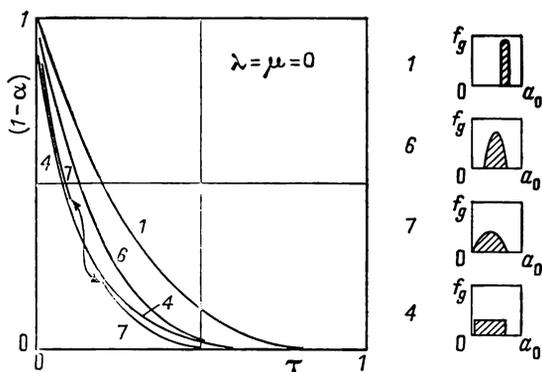
$$5. \begin{cases} f_g(a_0) = \frac{1}{4,605a_0} & \text{для } 0,01a_{0M} < a_0 < a_{0M} \\ f_g(a_0) = 0 & \text{для } a_0 < 0,01a_{0M} \text{ и } a_0 > a_{0M} \end{cases}$$

$$\begin{cases}
 6. \left\{ \begin{aligned} f_g(a_0) &= \frac{27}{a_{0M}} \left[-\frac{3a_0^2}{4a_{0M}^2} + \frac{a_0}{a_{0M}} - \frac{1}{4} \right] && \text{для } \frac{a_{0M}}{3} < a_0 < a_{0M} \\ f_g(a_0) &= 0 && \text{для } a_0 < \frac{a_{0M}}{3} \text{ и } a_0 > a_{0M} \end{aligned} \right. \\
 7. \left\{ \begin{aligned} f_g(a_0) &= \frac{6a_0}{a_{0M}^2} \left[1 - \frac{a_0}{a_{0M}} \right] && \text{для } a_0 < a_{0M} \\ f_g(a_0) &= 0 && \text{для } a_0 > a_{0M} \end{aligned} \right.
 \end{cases}$$

Случай 1 относится к уже рассмотренному примеру зерен одинакового размера (кривые III на рис. 8.2—8.9). Другие случаи соответствуют очень простым гранулометрическим функциям. Кинетическое поведение реакции для каждого из этих случаев схематически изображено на приведенных ниже графиках.



Р и с. 8.11. Гомотетичное сокращение зерен: влияние гранулометрии.



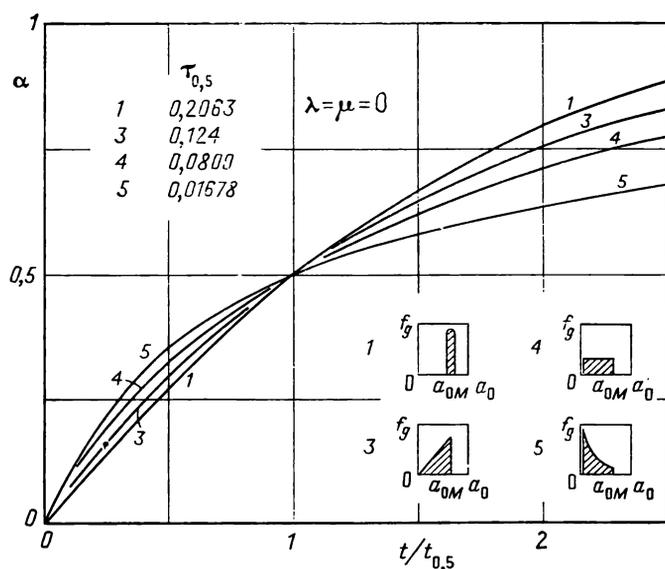
Р и с. 8.12. Гомотетичное сокращение зерен: влияние гранулометрии.

В указанных выше формулах a_{0M} обозначает половину максимального размера зерен образца. Введение этой величины позволяет определить приведенное время τ с помощью соотношения

$$\tau = \frac{k_i t}{a_{0M}} \tag{8.47}$$

Эта величина имеет тот же смысл, что и приведенное время, использованное в предыдущих разделах [формула (8.16)]: как и последнее, она равна отношению текущего времени к общей продолжительности реакции, которое изменяется от 0 до 1 в ходе реакции от начала и до конца.

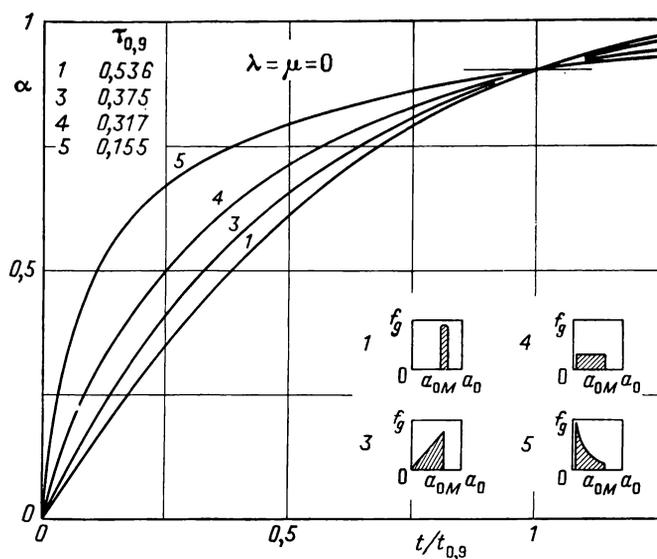
Именно эта величина используется в качестве абсциссы на рис. 8.11 и 8.12, изображающих теоретическое поведение реакции для каждой грану-



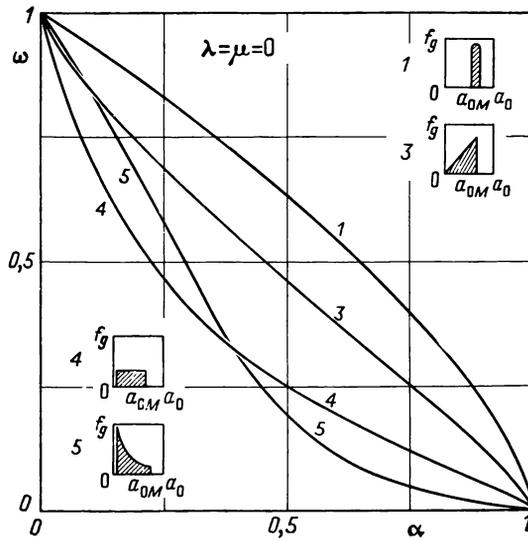
Р и с. 8.13. Гомотетичное сокращение зерен: влияние granulometрии.

лометрии, определенной выше. Те же случаи представлены на рис. 8.13—8.18, которые при необходимости могут служить рабочими графиками.

На рис. 8.13 и 8.16 в качестве абсциссы используется отношение $t/t_{0,5}$ текущего времени к времени, необходимому для достижения степени превращения 50%, а в качестве ординаты — глубина протекания реакции; указано также значение приведенного времени $\tau_{0,5}$, соответствующее моменту, когда степень превращения достигает 50%. Зная это теоретическое значение и определяя экспериментально размер $2a_{0M}$ самых больших зерен и время $t_{0,5}$, можно оценить скорость реакции на поверхности раздела k_i с помощью формулы (8.47). На рис. 8.14 и 8.17 по оси абсцисс отложено приведенное время $t/t_{0,9}$ вместо $t/t_{0,5}$. Учитывая указанные значения $\tau_{0,9}$, эти графики



Р и с. 8.14. Гомотетичное сокращение зерен: влияние granulometрии.

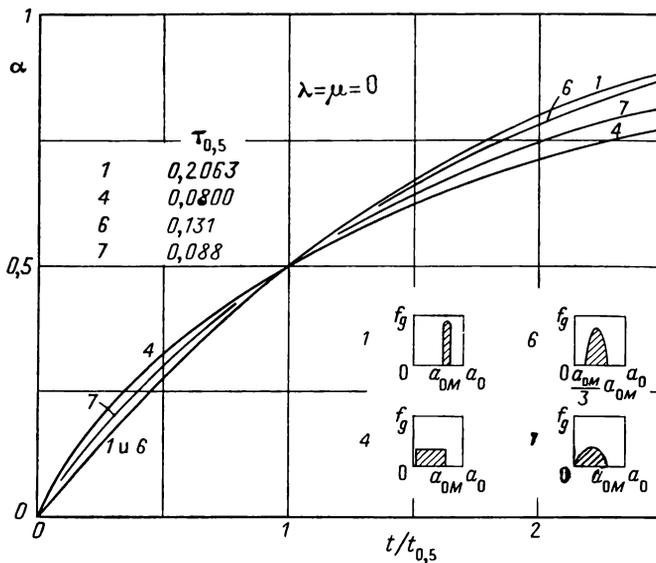


Р и с. 8.15. Гомотетичное сокращение зерен: влияние granulометрии.

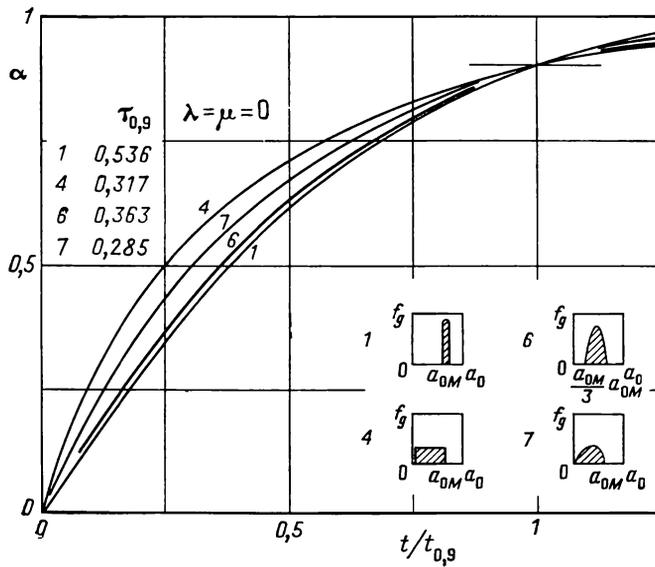
можно использовать так же, как и выше. Рис. 8.15 и 8.18 показывают соотношение между приведенной скоростью ω и глубиной протекания реакции α . Они выражают также зависимость площади реакционной поверхности раздела S_i от α .

Рассмотренные примеры иллюстрируют значительное влияние granulометрического распределения на ход реакции. Чем бoльшую долю составляют зерна малого размера, тем быстрее уменьшается скорость реакции с увеличением степени превращения. Наблюдаемый формальный порядок все более и более возрастает.

Именно широкому granulометрическому распределению и, в частности, наличию многочисленных зерен малого размера следует приписать превышающие $2/3$ формальные порядки, часто проявляющиеся в гетерогенных



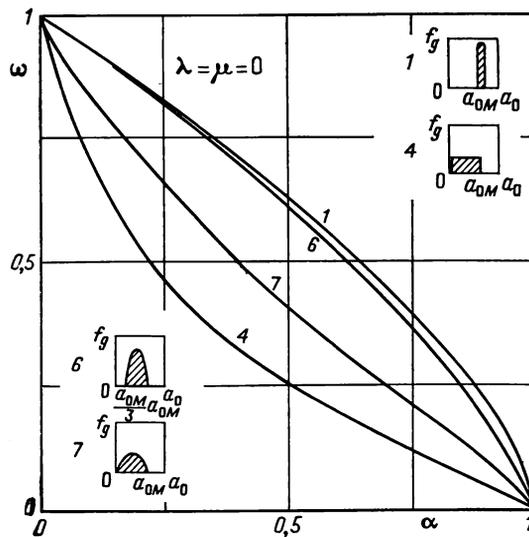
Р и с. 8.16. Гомотетичное сокращение зерен: влияние granulометрии.



Р и с. 8.17. Гомотетичное сокращение зерен: влияние гранулометрии.

реакциях. Действительно, ясно, что никакая простая форма зерен не может привести к формальному порядку, превышающему это значение. Между тем изучение рис. 8.15 показывает, что распределение 3 дает весьма близкий к единице кажущийся формальный порядок (равный единице порядок соответствует прямой, пересекающей график по диагонали); распределения 4 и 5 не соответствуют какому-либо определенному формальному порядку. Однако видно, что в среднем они дают порядок, близкий к двум.

Аналогичное исследование можно провести для многих других типов распределения по размерам зерен. В частности, расчет всегда возможен, если гранулометрическую функцию представить в виде полинома от различных степеней a_0 . Используемые выше соотношения (8.7) и (8.8) относятся к таким функциям.



Р и с. 8.18. Гомотетичное сокращение зерен: влияние гранулометрии.

Эти выражения соответствуют семейству функций второй степени, определяемых следующим образом:

$$f_g(a_0) = \frac{3}{4} \left[\frac{1}{d^*} - \frac{(a_0 - a_0^*)^2}{d^{*3}} \right] \quad \text{для } a_0^* - d^* < a_0 < a_0^* + d^*, \quad (8.48.1)$$

$$f_g(a_0) = 0 \quad \text{для } a_0 < a_0^* - d^* \text{ и } a_0 > a_0^* + d^*. \quad (8.48.2)$$

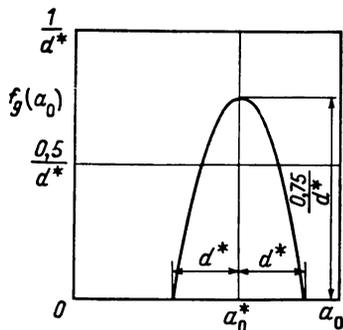
Найденные таким образом функции удовлетворяют уравнению (8.37):

$$\int_{a_0^* - d^*}^{a_0^* + d^*} f_g(a_0) da_0 = 1.$$

На рис. 8.19 схематически изображена форма гранулометрического распределения, соответствующая этим функциям. Кроме того, можно использовать функции вида

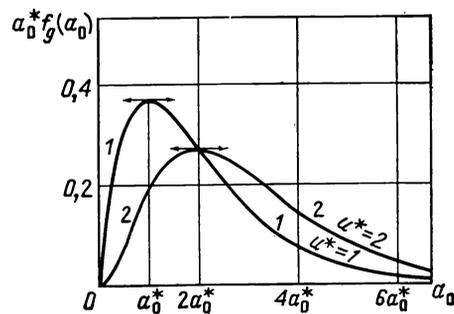
$$f_g(a_0) = \frac{1}{u^*! a_0^{*u^*+1}} a_0^{u^*} e^{-\frac{a_0}{a_0^*}}, \quad (8.49)$$

которые также удовлетворяют уравнению (8.37). Функции подобного вида иногда встречаются в литературе [4]. На рис. 8.20 изображен ход грануло-



Р и с. 8.19. Гранулометрическая функция:

$$\begin{cases} f_g(a_0) = \frac{3}{4} \left[\frac{1}{d^*} - \frac{(a_0 - a_0^*)^2}{d^{*3}} \right] \\ \text{для } a_0^* - d^* < a_0 < a_0^* + d^*, \\ f_g(a_0) = 0 \\ \text{для } a_0 < a_0^* - d^* \text{ и } a_0 > a_0^* + d^*. \end{cases}$$



Р и с. 8.20. Гранулометрическая функция:

$$f_g(a_0) = \frac{1}{u^*! a_0^{*u^*+1}} a_0^{u^*} \cdot e^{-\frac{a_0}{a_0^*}}.$$

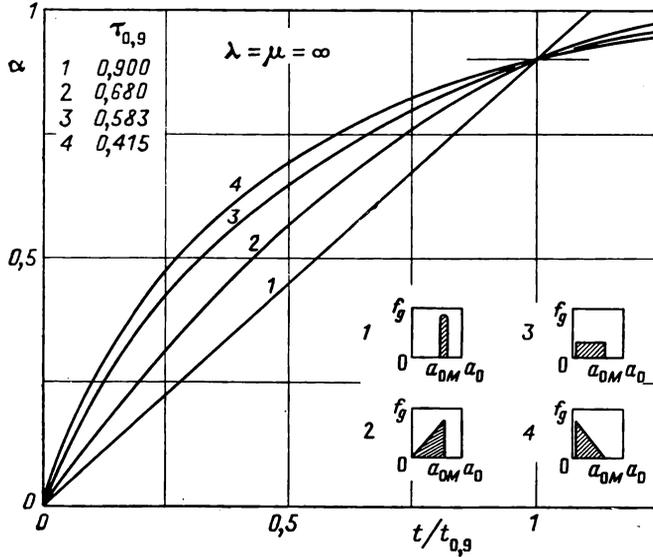
метрических кривых для $u^* = 1$ и $u^* = 2$. Вычисления для функций (8.49) гораздо сложнее, чем для рассмотренных выше, хотя и не представляют особых трудностей. Авторы работы [5] указали, что для гауссова распределения по размерам зерен можно провести расчеты с очень хорошей точностью; с помощью графического интегрирования расчет был сделан также для логарифмического распределения.

Если ни одна из указанных функций не представляет гранулометрию достаточно удовлетворительно, то необходимо использовать сложные соотношения, которые получены путем объединения математических выражений, справедливых для ограниченных интервалов. Эти выражения выбираются так, чтобы возможно точнее представить каждую из соседних дуг гранулометрической кривой. Достигаемая при этом точность зависит только от ширины выбранного интервала и от вида математических выражений, использованных для данного приближения. Теоретически этот способ всегда позволяет достичь желаемой точности.

Отметим, что вычисления, рассмотренные на примере гомотетично сокращающегося образца, выполнимы и в общем случае.

8.4.3.2. Образцы, состоящие из зерен, в которых реакция развивается только в одном направлении

Формулы (8.46) можно применить также к образцам, для которых в течение реакции изменяется только один из трех размеров. В частности, к ним относятся весьма большие пластинки, подвергнутые травлению по всей



Р и с. 8.21. Пластинки: влияние гранулометрии.

поверхности: реакцией на боковой поверхности можно пренебречь по сравнению с процессами на двух плоских гранях. Прогрессивная деполимеризация, происходящая путем последовательного отрыва мономерных единиц от конца полимерных цепей, также относится к реакциям этого типа.

На рис. 8.21 и 8.22 графически представлены следующие гранулометрические функции:

1. Зерна одинакового размера a_{0M} .

$$2. \begin{cases} f_g(a_0) = \frac{2a_0}{a_{0M}^2} & \text{для } 0 < a_0 < a_{0M} \\ f_g(a_0) = 0 & \text{для } a_0 > a_{0M} \end{cases}$$

$$3. \begin{cases} f_g(a_0) = \frac{1}{0,99a_{0M}} & \text{для } 0,01a_{0M} < a_0 < a_{0M} \\ f_g(a_0) = 0 & \text{для } a_0 < 0,01a_{0M} \text{ и } a_0 > a_{0M} \end{cases}$$

$$4. \begin{cases} f_g(a_0) = \frac{1}{0,49} \frac{a_{0M} - a_0}{a_{0M}} & \text{для } 0,01a_{0M} < a_0 < a_{0M} \\ f_g(a_0) = 0 & \text{для } a_0 < 0,01a_{0M} \text{ и } a_0 > a_{0M} \end{cases}$$

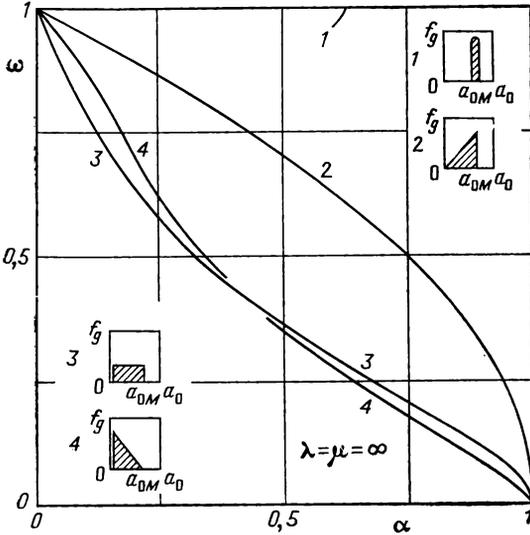
На рис. 8.21 указаны значения приведенного времени $\tau_{0,9}$, соответствующего степени превращения 90%.

Вычисления можно провести и для гранулометрической функции вида

$$f_g(a_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{u^*}{d^*} \frac{a_0}{a_0^*} e^{-u^{*2} \left(\frac{a_0}{a_0^*} - 1 \right)^2}, \tag{8.50}$$

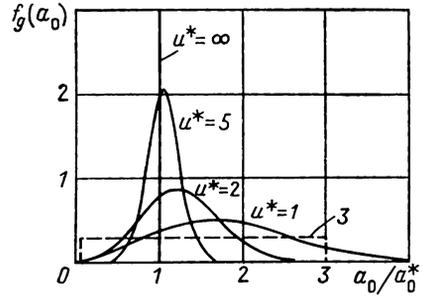
где a_0^* — параметр, характеризующий средний размер зерен, а u^* — другой параметр, характеризующий ширину гранулометрического распределения

(рис. 8.23). Значение d^* выбрано таким образом, чтобы функция $f_g(a_0)$ удовлетворяла соотношению (8.37): оно равно 1,0833 для $u^* = 1$; 1,0043 для $u^* = 2$ и 1,0000 для $u^* = 5$.



Р и с. 8.22. Пластинки: влияние granulometрии.

Рис. 8.24 и 8.25 показывают изменение характера теоретических кривых при изменении параметра u^* ; штриховые кривые соответствуют случаю 3 на рис. 8.21 и 8.22. На рис. 8.24



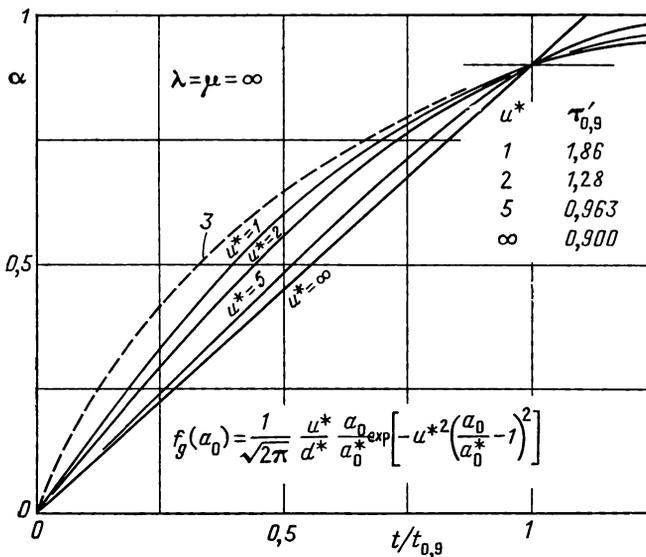
Р и с. 8.23. Гранулометрическая функция:

$$f_g(a_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{u^* a_0}{d^* a_0^*} \times e^{-u^{*2} \left(\frac{a_0}{a_0^*} - 1\right)^2}.$$

указаны также значения приведенного времени $\tau'_{0,9}$, определяемого уравнением

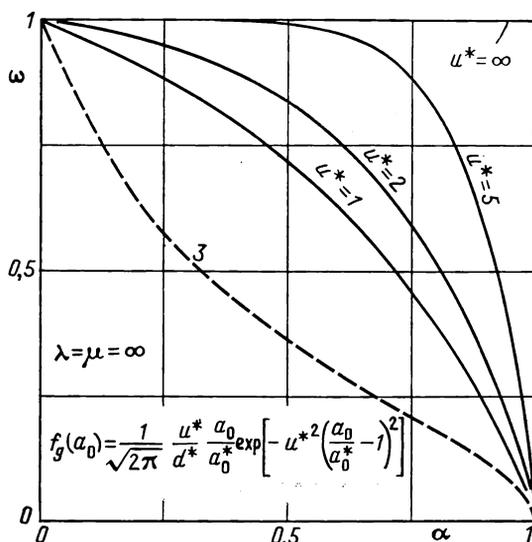
$$\tau'_{0,9} = \frac{k_i}{a_0^*} t_{0,9}. \tag{8.51}$$

Здесь не рассматриваются графики, на которых в качестве абсциссы вместо $t/t_{0,9}$ используется приведенное время $t/t_{0,5}$: кривые будут располагаться



Р и с. 8.24. Пластинки: влияние granulometрии.

слишком близко друг от друга, за исключением случая весьма широкого гранулометрического распределения. Если развитие реакции происходит в одном направлении, то отклонения от идеального поведения в конце реак-



Р и с. 8.25. Пластинки: влияние гранулометрии.

ции значительно меньше, чем в случае трехмерного процесса; поэтому не должны возникать трудности ни при определении времени $t_{0,9}$, ни при изображении экспериментальных данных в соответствующих приведенных координатах.

8.5. ПРИМЕНЕНИЯ

8.5.1. Восстановление окиси цинка: вычисление удельной скорости реакции на поверхности раздела

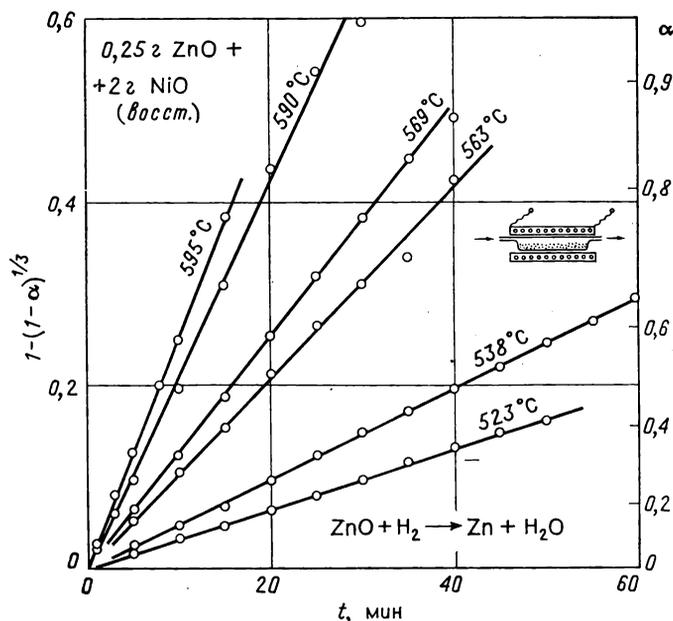
Первый пример относится к восстановлению окиси цинка водородом [6]. В разд. 7.2 были рассмотрены предварительные эксперименты, показывающие возможность удаления металлического цинка с помощью никеля или другого металла, смешанного с порошкообразной окисью цинка. Проведя два эксперимента, позволяющие установить такие условия, при которых процессы переноса не ограничивают суммарную скорость реакции, можно определить условия для количественного исследования химического процесса восстановления, не осложненного побочными эффектами.

Рис. 8.26, на котором изображена зависимость функции $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ от времени, показывает, что восстановление протекает совершенно аналогично гомотетичной реакции с участием зерен одинакового размера [формула (8.25)]. Кинетика реакции соответствует формальному порядку $2/3$ вплоть до глубоких степеней превращения, превышающих 90%. Экспериментальные результаты (рис. 8.26) позволяют оценить энергию активации E_i восстановления окиси цинка (эти данные представлены на рис. 8.27):

$$E_i = 39 \pm 2 \text{ ккал/моль.}$$

Исходя из приведенных результатов, можно, кроме того, получить полное выражение для удельной скорости реакции на поверхности раздела. Единственные данные, которые можно считать точными, относятся к удельной площади поверхности образца ($0,5 \text{ м}^2/\text{г}$), а не к размеру зерен a_0 . Поэтому представляет интерес выразить удельную скорость реакции на поверх-

ности раздела через число молей прореагировавшего вещества в расчете на единицу поверхности, а не через линейную скорость продвижения поверхности раздела; в дальнейшем такую скорость реакции на поверхности раздела будем обозначать символом k_i^* .



Р и с. 8.26. Восстановление окиси цинка водородом [6].

Восстановление проводили на установке, изображенной на рис. 4.5. Согласно данным, скорость восстановления не зависит от давления водорода в экспериментальной области; это позволяет следить за ходом превращения по изменению давления, поскольку образующаяся вода конденсируется. Появившийся цинк удаляется вследствие окисления водой и посредством акцептирования с помощью металлического никеля, полученного восстановлением порошкообразного оксида, предварительно смешанного с окисью цинка. Количество используемого никеля достаточно для полного акцептирования цинка. Данные показывают, что замедленный перенос вещества не оказывает влияния на химический процесс.

Для вычислений удобно рассмотреть общую скорость реакции в начальный момент времени $(V_t)_{нач}$, выраженную в молях твердого реагента, прореагировавших за единицу времени. Имеем

$$(V_t)_{нач} = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{нач} \frac{M_0}{M_M}, \tag{8.52}$$

где M_0 — масса рассматриваемого образца, а M_M — молекулярный вес окиси цинка. Но эту скорость можно выразить также как произведение скорости реакции на поверхности раздела k_i^* на общую площадь поверхности образца, т. е.

$$(V_t)_{нач} = k_i^* M_0 \mathcal{S}_S, \tag{8.53}$$

где \mathcal{S}_S — удельная площадь поверхности образца. Из уравнений (8.52) и (8.53) находим

$$k_i^* = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{нач} \frac{1}{\mathcal{S}_S M_M}. \tag{8.54}$$

Дифференцируя уравнение (8.25), можно получить значение $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{нач}$:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{нач} = 3 \left(\frac{k_i}{a_0}\right). \tag{8.55}$$

Напомним, что фигурирующая в этом уравнении константа выражена через линейную скорость продвижения реакционной поверхности раздела,

а не в молях вещества в расчете на единицу времени и единицу площади поверхности, как k_i^* . Уравнения (8.54) и (8.55) выражают k_i^* в зависимости от величины $\left(\frac{k_i}{a_0}\right)$, что можно вывести из графика на рис. 8.27 и значений

\mathcal{F}_S и M_M :

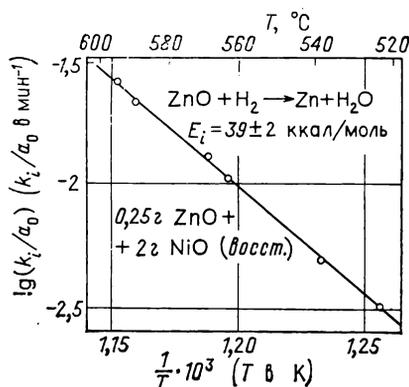
$$k_i^* = 3 \left(\frac{k_i}{a_0}\right) \frac{1}{\mathcal{F}_S M_M}. \quad (8.56)$$

Как видно из рис. 8.27, $\lg \frac{k_i}{a_0} = \bar{3},985$ для $1/T = 1,2 \cdot 10^{-3}$. Согласно расчету,

$$\left(\frac{k_i}{a_0}\right) = 1,6 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{39000}{RT}\right) \text{ мин}^{-1}.$$

Учитывая значения удельной площади поверхности образца ($500 \text{ см}^2/\text{г}$) и молекулярного веса окиси цинка ($M_M = 81,38 \text{ г/моль}$), окончательно получим

$$k_i^* = 1,2 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{39000}{RT}\right) \text{ моль}/(\text{мин} \cdot \text{см}^2).$$



Р и с. 8.27. Восстановление окиси цинка водородом [6].

Проведены те же эксперименты, что и в случае рис. 8.26.

Работа [7] по разложению гидроокиси магния дает превосходный пример аналогичного расчета, относящегося к случаю, когда развитие реакции происходит только по двум измерениям зерна [формула (8.26)].

8.5.2. Восстановление окиси кадмия: использование графиков в приведенных координатах

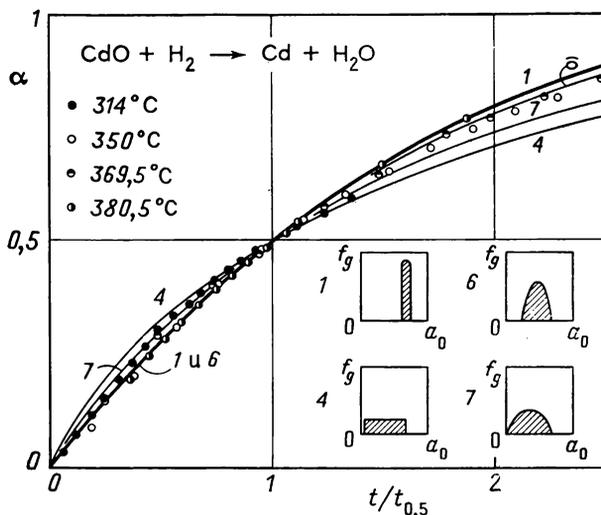
Необходимо отметить, что графики, аналогичные приведенному на рис. 8.26, когда используют некоторую функцию экспериментальных величин, в частности функцию $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ степени превращения, не позволяют со всей строгостью оценить степень соответствия между экспериментом и теорией. Действительно, уже построение анаморфозы, связанное с применением функции вместо самой экспериментальной величины, затрудняет оценку той области, в которой это соответствие наблюдается. В то же время различным частям кривых придается значение, не отвечающее действительности. Нанесение на отдельный график самой переменной вместо ее функции (переменная α по оси ординат на рис. 8.26) дает некоторое представление об области соответствия и иллюстрирует искажение масштаба. Однако трудно выяснить величину отклонения от идеального закона в той области, в которой масштаб изменения переменной сжат в связи с применением анаморфозы. Наоборот, можно преувеличить значение этих отклонений в той области изменения переменной, где масштаб растянут. Все это может привести к значительной ошибке в рассчитываемых константах, даже если качественная интерпретация удовлетворительна.

Таким образом, всегда полезно, даже если возможно построение кривых в простых анаморфозах, проконтролировать результат путем сравнения эксперимента с теоретическими кривыми, которые построены в координатах, соответствующих непосредственно измеряемым экспериментальным величинам.

Применение подобных теоретических кривых можно показать на примере восстановления окиси кадмия. Формальная кинетика этого процесса близка к кинетике, наблюдаемой в случае восстановления окиси цинка. Действительно, приблизительно сферические частицы окиси кадмия не имеют, строго говоря, одинакового размера: их диаметр заключен в пределах от 0,1 до 0,5 мк.

Таким образом, этот пример позволит проиллюстрировать теоретические графики для относительно широкого гранулометрического распределения.

Экспериментальные результаты, выражающие зависимость степени превращения от отношения $t/t_{0,5}$, приведены на рис. 8.28 вместе с совокупностью теоретических кривых, представленных на рис. 8.16. Если пренебречь крайними размерами и принять, что размеры зерен окиси кадмия находятся в интервале от 0,15 до 0,45 мк, то можно отождествить гранулометрическое



Р и с. 8.28. Восстановление окиси кадмия водородом [6].

Точки, соответствующие экспериментам при 350, 369,5 и 380,5 °C, воспроизводят данные рис. 2.4. Эксперимент при 314 °C проведен в реакторе II с перемешиванием (рис. 4.9). Плавные кривые соответствуют теоретическим кривым, изображенным на рис. 8.16.

распределение с распределением 6, схематически изображенным на рис. 8.16 (в рамке) и показанным также на рис. 8.28. Видно, что экспериментальные точки достаточно хорошо согласуются с теоретической кривой. Учитывая соответствующее значение параметра $\tau_{0,5}$ и принимая для a_{0M} значение

Таблица 8.1

РАСЧЕТ СКОРОСТИ ПРОДВИЖЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА
ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКИСИ КАДМИЯ

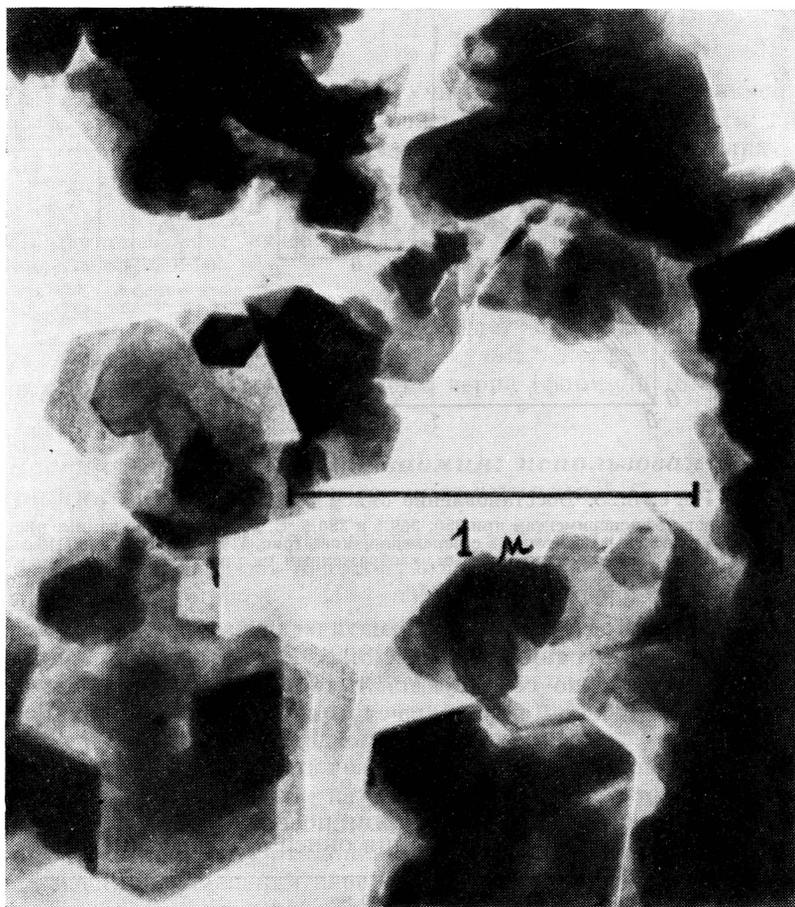
$a_{0M} \approx 0,45 \text{ мк}$ для гранулометрического распределения 6; $\tau_{0,5} = 0,131$		
$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$t_{0,5}, \text{ мин}$	$k_i, \text{ см/мин}$
314	81,2	$0,72 \cdot 10^{-7}$
350	26,3	$2,24 \cdot 10^{-7}$
369,5	20,2	$2,91 \cdot 10^{-7}$
380,5	13,4	$4,4 \cdot 10^{-7}$

0,45 мк, находят приведенные в табл. 8.1 значения удельной скорости реакции на поверхности раздела, выраженные здесь через линейную скорость продвижения поверхности в перпендикулярном ей направлении.

8.5.3. Растворение каолинитов в соляной кислоте: применение теоретических графиков для интерпретации аномальных явлений

Рассмотренный ниже пример относится к растворению различных алюмосиликатных решеток в соляной кислоте. Этот вопрос детально изучен в работе [8].

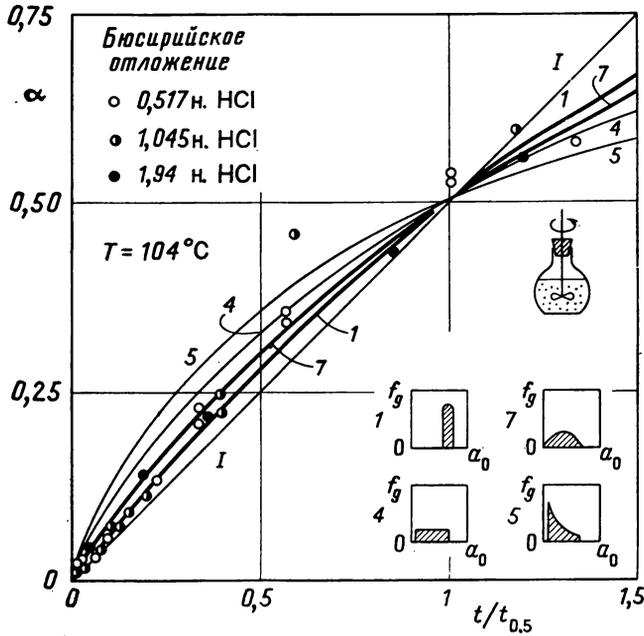
Травление некоторых каолинитов из бусирийских отложений (рис. 8.29) происходит в общем равномерно по всем граням и так, что зерна уменьшают-



Р и с. 8.29. Каолинит из бусирийских отложений (фотография получена на электронном микроскопе) [8].

ся в размерах, оставаясь в грубом приближении гомотетичными себе. Это иллюстрирует рис. 8.30, на котором нанесены экспериментальные точки вместе с теоретическими кривыми, выражающими зависимость степени превращения от отношения текущего времени t к времени $t_{0,5}$. Кривые имеют ту же нумерацию, что и на теоретических графиках, приведенных в предыдущих разделах. Область, заключенная между кривыми I и I , характеризует негомотетичный процесс. Хотя гранулометрические измерения допускают лишь приближенное определение функции f_g (рис. 8.31), ясно, что она занимает промежуточное положение между функциями, описывающими кривые I и 7 . Экспериментальные точки располагаются в соответствующей области.

Другие каолиниты из эоловых отложений (рис. 8.32) приводят к заметно отличающимся по форме кривым (рис. 8.33).



Р и с. 8.30. Травление каолинита из бюсирйских отложений соляной кислотой [8].

Энергичное перемешивание позволяет поддерживать каолинит во взвешенном состоянии. Глубина превращения определяется дозой растворенного алюминия. Каждая точка на рисунке соответствует независимому эксперименту.

Плавные кривые являются теоретическими. Кривая I отвечает модели твердого реагента, состоящего из одинаковых зерен, реагирующих таким образом, что каждый из них остается подобным самому себе; в противоположность этому кривая I соответствует атаке только по одному направлению, а кривые 4, 5 и 7 — гомотетичной реакции образцов, гранулометрические функции которых изображены в рамках в правом нижнем углу рисунка.

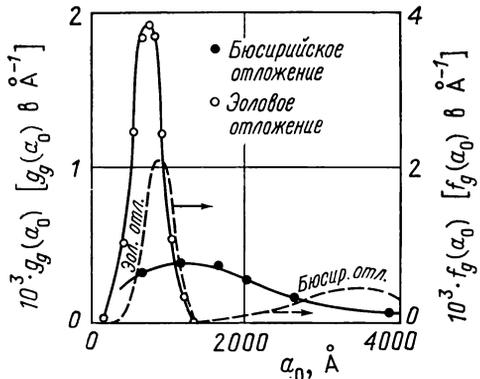
Исследование частично прореагировавших зерен (электронный микроскоп, рентгеновская дифракция [8]) подтверждает мнение, что реакция протекает преимущественно гомотетично, однако на шести боковых гранях растворение несколько более предпочтительно и сопровождается появлением ступенек на краях.

Это различие невозможно объяснить негомтетичным процессом, так как отклонения происходили бы в противоположную сторону (рис. 8.30).

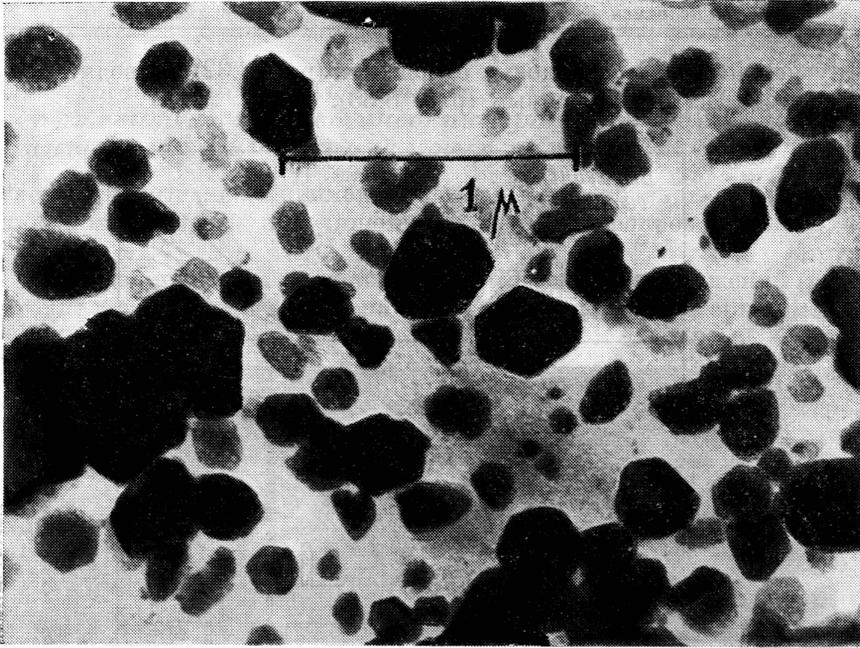
Р и с. 8.31. Гранулометрическое распределение для каолинитов из бюсирйских и эоловых отложений [8].

Измерения под электронным микроскопом дают гранулометрическую функцию $g_g(a_0)$. Эта функция, отнесенная к общему числу зерен, выражает число зерен, размеры которых (сторона шестиугольника, образующего основание призмы) заключены в интервале a_0 и $a_0 + da_0$.

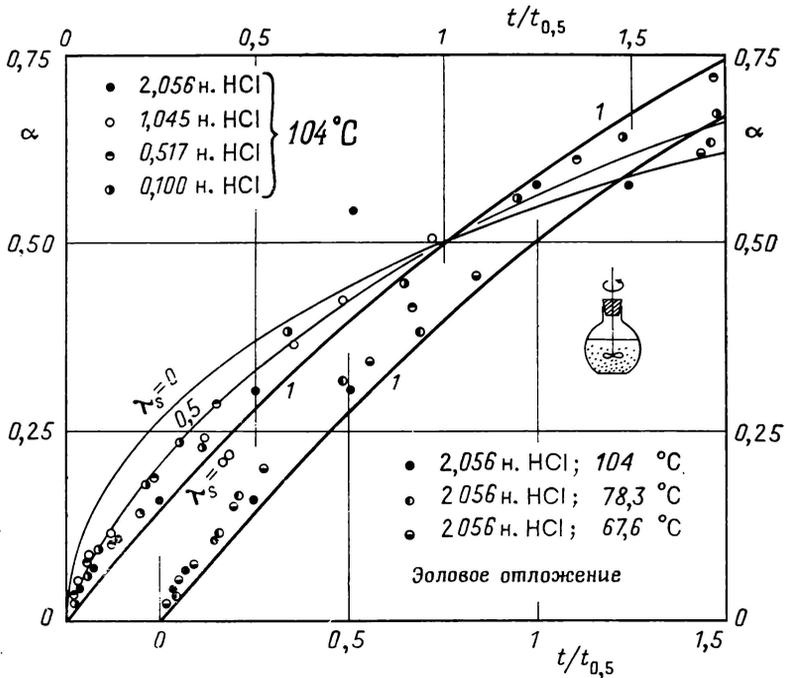
Функция $f_g(a_0)$ представляет собой аналогичную величину, отнесенную к массе зерен. Она изображена пунктирными кривыми. В случае бюсирйских отложений измерения допускают только не очень точную оценку этой функции.



Кроме того, гранулометрическое распределение зерен каолинита из эоловых отложений очень узкое (рис. 8.31), и здесь разницу в поведении нельзя объяснить разными размерами зерен. Можно было бы предположить, что



Р и с. 8.32. Каолинит из золотых отложений (фотография получена на электронном микроскопе) [8].



Р и с. 8.33. Травление каолинита из золотых отложений соляной кислотой [8].
 Эксперименты проведены так же, как и в случае каолинитов из бюсийских отложений (рис. 8.30). Кривые 1 ($\lambda_S = \infty$) соответствуют гомогенной атаке, кривая $\lambda_S = 0$ — реакции, лимитируемой диффузией в твердом продукте реакции, а кривая $\lambda_S = 0,5$ — реакции, зависящей и от диффузии и от процессов, протекающих на поверхности раздела. Значение параметра $\lambda_S = \frac{6D}{a_0 k_{11}}$ характеризует относительное значение двух типов процессов (гл. 13).

какую-то роль играет нерастворимый продукт реакции, покрывающий зерна и затрудняющий диффузию. Теоретический анализ кинетического поведения реакции, осложненной процессами подобного типа, проведен в гл. 13. Некоторые из теоретических кривых воспроизведены на рис. 8.33: видно, что положение экспериментальных точек согласуется и с данным объяснением. Однако ряд аргументов заставляет отказаться от этой интерпретации [8]: главный из них — невозможность доказать образование гипотетического продукта.

Наконец, более детальное исследование позволило обнаружить, что зерна каолинита из эоловых отложений покрыты довольно многочисленными ямками травления (рис. 8.32), которые вызывают указанный эффект. На самом деле они благоприятствуют процессу растворения на первых его стадиях до тех пор, пока не исчезнут. В результате наблюдается более высокая начальная скорость, которая не соответствует идеальной картине, и реакция постепенно замедляется и приближается к случаю равномерного травления. Наблюдения под электронным микроскопом подтверждают этот факт.

При использовании аналогичного кинетического анализа оказалось возможным определить скорость реакции на поверхности раздела для травления двух каолинитов [8], а также изучить травление различных алюмосиликатов гидраргилита или алюмогеля, а также дегидратацию каолинита [9—13].

8.6. ВЫВОДЫ

Результаты различных расчетов, приведенных выше, показывают, что можно достаточно удовлетворительно описать все кинетические аспекты реакций, происходящих по механизму одновременного или почти одновременного вступления в реакцию всей поверхности. Эта возможность — совершенно исключительный случай в кинетике гетерогенных реакций.

Исследование зависимости удельной скорости реакции на поверхности раздела от экспериментальных параметров осуществляется просто благодаря тому, что процессы, связанные с образованием фронта реакции, оказывают лишь незначительное влияние на ход реакции. Если принять, что скорости роста различных частей реакционной зоны остаются пропорциональными друг другу при любых экспериментальных условиях, то оказывается, что реакционная поверхность раздела обязательно сохраняет одну и ту же форму и протяженность при всех степенях превращения твердого реагента. Следовательно, реакция протекает одинаково во всех точках реакционной поверхности раздела, а общая скорость, наиболее доступная экспериментальному измерению, сохраняется пропорциональной скорости реакции на поверхности раздела при всех степенях превращения.

Более того, если образец состоит из зерен относительно простой формы, то можно предсказать развитие реакционной поверхности раздела и математически описать ход реакции во времени. Расчет можно провести даже в случае, когда зерна имеют различные относительные размеры или когда общая площадь зерен изменяется. Если гранулометрическое распределение описывается некоторыми специальными математическими функциями, то применение математических формул не вызывает затруднений. В других случаях необходимо представить гранулометрическую кривую дугами, соответствующими простым функциям. Точность такого приближения зависит от числа и природы выбранных дуг: в принципе всегда возможно получить желаемую точность.

Вывод формул, описывающих развитие реакции во времени, основан, конечно, на некоторых приближениях. Так, следует считать, что скорость реакции на поверхности раздела одна и та же во всех точках поверхности. При этом предполагается, что процесс происходит по существу одинаково во всех точках поверхности раздела не только при иницировании, но также

и на последних стадиях. Кроме того, совершенно строгие вычисления можно провести при условии, что зерна образца имеют простую форму.

Совокупность изложенных результатов позволяет все же обосновать несколько выводов общего характера, на основании которых можно значительно расширить область применимости формул: эта возможность *a posteriori* оправдывает проведенные расчеты.

Так, кривые, описывающие реакцию зерна простой формы (эллипсоид, прямоугольный параллелепипед, гексагональная призма и т. д.), при любых соотношениях размеров твердых частиц все расположены в достаточно узкой области, заключенной между кривыми *I* и *III* на рис. 8.3—8.9. Этот результат применим и к зерну произвольной формы, если только оно ограничено выпуклой поверхностью. Таким образом, *относительные размеры зерна оказывают лишь ограниченное влияние* на форму кривых, описывающих превращение, если зерно по меньшей мере удовлетворяет предыдущему уравнению.

Если экспериментальная кривая выходит за пределы указанной выше области, то можно ввести в рассмотрение дополнительные причины, например диффузию, в качестве лимитирующего фактора, оказывающего переменное влияние на ход процесса от начала и до конца. Если же эту гипотезу не учитывать, то следует приписать наблюдаемое отклонение наличию *широкого гранулометрического распределения* частиц образца или их *сложной форме*. Отметим, что в последнем случае каждое из зерен можно представить совокупностью выпуклых частиц различного размера, частично сросшихся между собой, что позволило бы выявить некоторую определенную аналогию между двумя рассмотренными случаями.

По-видимому, вполне справедливо считать, что теоретическая кривая, описывающая реакцию гомотетично сокращающегося зерна (кривая *III* на рис. 8.3—8.9 или кривая *I* на рис. 8.14—8.18), часто в хорошем приближении соответствует реальному случаю образца, состоящего из зерен одинакового размера при условии, что отношения различных размеров не отличаются слишком сильно от единицы (т. е. при условии, что параметры λ_{a_0} и μ_{a_0} остаются небольшими). Тогда графики, относящиеся к влиянию гранулометрии (рис. 8.14—8.18), можно использовать для приближенного *определения распределения по размерам зерен* образца, участвующего в химической реакции.

Если же, напротив, *рассчитывается ход процесса* при известной гранулометрии, то выведенные формулы оказываются удовлетворительными даже в общем случае зерен более сложной формы. Действительно, при использовании этих формул предполагается, что зерна идентичны частицам с простой геометрией. Связанные с этим ошибки малы по сравнению с эффектами, обусловленными характером не очень узкого гранулометрического распределения. Таковы же ошибки, вызванные упрощающими гипотезами относительно скоростей продвижения различных поверхностей раздела.

Напомним, что предыдущие выводы применимы к исследованию любых процессов, характеризующихся одновременным или почти одновременным началом реакции по всей поверхности образца. Таким образом, они относятся не только к реакциям, протекающим исключительно на *поверхности раздела*, но также и к тем реакциям, которые частично или полностью лимитируются *процессами диффузии* при условии, что скорость от начала и до конца реакции остается постоянной по всей поверхности раздела. В принципе этим требованиям отвечают только процессы, для которых диффузионный барьер расположен на уровне реакционной поверхности раздела, за исключением случая, когда этот барьер изменяется в ходе процесса в связи с накоплением продукта или, например, прогрессивного разрушения поверхности пор.

Отметим, что значимость результатов варьируется от случая к случаю. Если лимитирующая стадия соответствует реакции на поверхности раздела, то можно определить удельную скорость реакции на поверхности k_i , отра-

жающую скорость химического процесса на этой же поверхности. В случае, когда диффузия играет роль, получают лишь скорость роста k_{iD} , не имеющую особого смысла, так как она может зависеть от перемешивания, размеров реактора и даже от размеров частиц. Однако с практической точки зрения расчеты представляют определенный интерес.

Действительно, многочисленные реакции растворения или выщелачивания лимитируются процессами диффузии. По-видимому, полезно точно описать ход этих процессов для получения возможности проводить их более надежно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barret P., de Hartoulari R., Perret R., C.R. Acad. Sci., 248, 2862—2864 (1959).
2. McKewan W. M., Kinetics of Reduction of Iron Ores, communication à: «Physical Chemistry and Technology of Steelmaking Conference», Massachusetts Institute of Technology, June 1962.
3. Rigaud M., Thèse, Ecole Polytechnique, Montréal, 1966.
4. Koch D. F. A., Walkley A., Dans «Trabajos de la tercera reunión internacional sobre la reactividad de los sólidos», Madrid, 2—7 avr. 1956, C. Bermejo, Madrid, 1957, p. 453—463.
5. Trambouze M.-T., Imelik B., J. chim. phys., 57, 656—665 (1960).
6. Verhoeven W., Delmon B., Bull. Soc. chim., 3073—3079 (1966).
7. Anderson P. J., Horlock R. F., Trans. Faraday Soc., 58, 1993—2004 (1962).
8. Gastuche M.-C., Delmen B., Vielvoye L., Bull. Soc. chim., 1960, 60—70.
9. Gastuche M.-C., Vielvoye L., Bull. Soc. chim., 1960, 1216—1222.
10. Gastuche M.-C., Fripiat J. J., Sci. Ceram., 1, 121—138 (1962).
11. Gastuche M.-C., Dans «International Clay Conference, Stockholm, 1963» (ed. Rosenqvist I. Th., Graff-Petersen P.), Pergamon, Oxford, 1963, 77—83.
12. Toussaint F., Thèse, Université de Louvain, 1961.
13. Toussaint F., Fripiat J. J., Gastuche M.-C., J. Phys. Chem., 67, 26—30 (1963).

Глава 9

ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ В ЖИДКОЙ ИЛИ ГАЗООБРАЗНОЙ СРЕДЕ*

9.1. ВВЕДЕНИЕ

Следует учитывать, что процессы, протекающие по механизму одновременного начала реакции по всей поверхности твердого реагента, соответствуют некоторому особому случаю. В общем, образование реакционной поверхности раздела не происходит мгновенно — процесс начинается с более или менее быстрого возникновения зародышей.

Развитие фронта реакции зависит от числа и положения островков новой фазы, образующейся в процессе зародышеобразования. Но само появление зародышей связано с наличием потенциальных центров, которые часто образуются на поверхности частиц или зерен образца. Понятно, что форма реагента часто оказывает сильное влияние на протекание процесса. Подобное влияние не проявляется, когда реакция происходит по механизму *зародышеобразования в объеме реагента*. В этом случае число потенциальных центров зародышеобразования практически не изменяется при дроблении зерна, так как затрагивается лишь минимальная доля химических частиц в образце. Дробление существенно влияет, если только оно вызывает значительное увеличение числа зародышей, рост которых прекращается на поверхности частиц.

Таким образом, реакции, начинающиеся в объеме реагента, являются простыми гетерогенными процессами. Поэтому в главах, относящихся к исследованию различных классов гетерогенных реакций, две первые главы посвящены зародышеобразованию в объеме реагента.

Для того чтобы математическая модель, описывающая протекание процесса, была полезной, необходимо учитывать *исчезновение потенциальных центров зародышеобразования и перекрывание зародышей*. В данной главе рассмотрена модель, которая учитывает только один из этих эффектов — *исчезновение потенциальных центров*. Следующая глава посвящена рассмотрению более сложной модели, в которой принимаются во внимание оба эффекта. Рис. 9.1 иллюстрирует модель процессов, обсуждаемых в настоящей главе; он показывает, каким образом зародыши могут расти, не перекрываясь и отталкиваясь друг от друга. К этому классу реакций относятся такие процессы, в которых *твердый продукт выделяется из жидкой или газообразной среды*. Для того чтобы сталкивающиеся зародыши продолжали свой рост без затруднений, необходимо, чтобы фаза, в которой они образуются, не была жесткой.

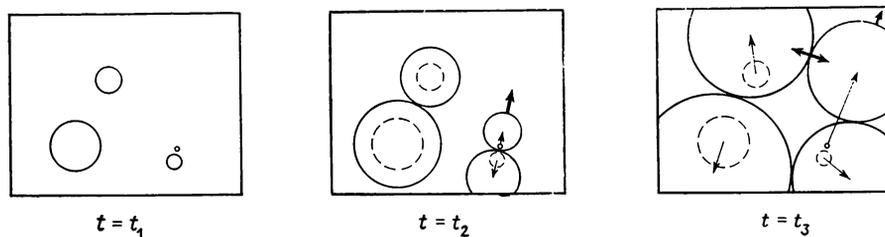
Практическое применение теории, описывающей реакции, которые происходят по механизму зародышеобразования в объеме без перекрывания зародышей, ограничено тем, что она соответствует лишь небольшой группе процессов. К ним относятся, например, образование твердого продукта из

* Глава написана совместно с Ш. Марсилли и А. Роменом.

одного или нескольких газообразных реагентов, кристаллизация из раствора или из чистого жидкого вещества, осаждение.

Во всех этих процессах следует принимать во внимание истощение вещества, из которого образуется частица, дающая начало новой фазе. Именно по этой причине необходимо рассмотреть исчезновение потенциальных центров зародышеобразования (еще не сконденсировавшихся частиц, еще не прореагировавших гетерогенных центров зародышеобразования, состоящих из посторонних атомов или молекул, взвешенной пыли и т. д.).

При математическом описании хода превращения нужно различать две причины, которые определяют истощение потенциальных центров по мере



Р и с. 9.1.

протекания реакции. Потенциальные зародыши могут исчезнуть, превратившись в реальные зародыши; в этом случае зародышеобразование вызывает истощение. Однако ясно, что и сама реакция на поверхности может уничтожить потенциальные центры зародышеобразования: в процессе роста зародыш поглощает некоторое число этих центров.

Если происходит только первый процесс, то математическое описание не вызывает трудностей. Закон зародышеобразования позволяет учесть истощение потенциальных зародышей, связанное с превращением реальных зародышей; эти законы рассмотрены в разд. 3.1.3.3. В отсутствие перекрывания зародышей объем или доля прореагировавшего реагента в функции времени определяется выражением (3.85).

Трудности в математическом описании появляются, когда происходит истощение потенциальных центров зародышеобразования в строгом смысле — их поглощение, связанное с ростом зародышей; этот случай рассмотрен ниже.

Изложенная теория является обобщением теории Гёлера и Сакса [1], которые рассмотрели трехмерный рост зародышей, образующихся с постоянной скоростью.

Следует отметить, что теория Гёлера и Сакса была создана для зародышеобразования в объеме твердого реагента. Как указывалось выше, в этом случае обязательно проявляются процессы перекрывания зародышей, и фактически здесь применимы только теории, изложенные в следующей главе.

В процессе кристаллизации из раствора или из чистой жидкости часто наблюдают аномальное увеличение числа зародышей, обусловленное уже образовавшимися зародышами [2—4]. Причиной этого явления может быть, в частности, раскалывание кристалла или растущих дендритов; это раскалывание приводит к рассредоточению частиц, которые могут играть роль зародышей. Вероятно, подобное увеличение числа зародышей возможно также и при образовании твердого продукта из газообразной фазы, если происходит аналогичное растрескивание. Следовательно, полезно рассмотреть возможность такого увеличения числа зародышей. В этом случае теоретический анализ непосредственно следует из теории Гёлера и Сакса, хотя сами они это явление не рассматривали.

Это размножение зародышей аналогично размножению радикалов в гомогенных реакциях, и его можно назвать *зародышеобразованием по*

цепному разветвленному механизму. Здесь существует также аналогия с процессом зародышеобразования по цепному разветвленному механизму при превращениях некоторых *твердых* реагентов (гл. 12). Частично сходство обнаруживается и с математическими выражениями, полученными для того или иного класса реакций. Однако, как и для зародышеобразования без разветвления, следует четко различать процессы, когда реагент, в котором происходит образование зародышей, представляет собой жидкость или твердое вещество. Поэтому изучение зародышеобразования по механизму цепного разветвленного процесса должно быть рассмотрено в настоящей главе.

При проведении расчетов предполагается, что условия эксперимента остаются неизменными в ходе реакции или, точнее, что основные постоянные, характеризующие процесс (константа скорости зародышеобразования и скорость роста поверхности), фиксированны. В изложенных теориях и при построении соответствующих им графиков предполагается (как и во всех главах, посвященных развитию процессов во времени), что условия эксперимента не изменяются в ходе реакции.

9.2. ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ

Пусть $\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_\theta$ — удельная скорость зародышеобразования в момент времени θ , отнесенная к единице объема жидкой или газообразной фазы. Эффективная скорость зародышеобразования, отнесенная к единице объема общей массы (реагента и продукта), будет равна этой величине, умноженной на долю исходной фазы, которая еще не прореагировала к моменту времени θ ; пусть она равна $1 - \alpha(\theta)$. Если общий объем всей массы реагента обозначить \mathcal{V}_F , то

$$\frac{1}{\mathcal{V}_F} \left(\frac{d\mathcal{G}}{dt}\right)_\theta = \left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_\theta [1 - \alpha(\theta)]. \quad (9.1)$$

Суммируя объемы зародышей в единице объема всей массы, получают степень превращения $\alpha(t)$. Пусть $v_g(t, \theta)$ — объем в момент времени t зародыша, возникшего к моменту времени θ , тогда $\alpha(t)$ выражается соотношением

$$\alpha(t) = \int_0^t \left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_\theta v_g(t, \theta) [1 - \alpha(\theta)] d\theta. \quad (9.2)$$

Согласно довольно общим гипотезам, изложенным в разд. 3.3.1.1 [выражение (3.81)], объем зародыша можно выразить с помощью формулы

$$v_g(t, \theta) = \varphi_f k_i^p (t - \theta)^p, \quad (9.3)$$

где показатель степени p равен 1, 2 или 3 в зависимости от того, является ли рост зародышей одно-, двух- или трехмерным.

9.2.1. Зародышеобразование без разветвления

Рассмотрим сначала случай, когда нет аномального размножения зародышей, т. е., согласно определению из области гомогенных радикальных реакций, *когда в ходе зародышеобразования не происходит цепного разветвления*.

Предположим, что зародышеобразование происходит с одинаковой вероятностью в любой точке исходной фазы. Эта гипотеза согласуется с мнением различных авторов (например, Янга [5]), которые считают, что по теории Гёлера и Сакса зародышеобразование обязательно происходит с одинаковой вероятностью в различных точках объема («гомогенное» зародышеобразование). Действительно, зародышеобразование в жидкой или газообразной

фазе может быть гетерогенным и, в частности, может возникнуть на примесях, находящихся в растворенном или взвешенном состоянии; в результате броуновского движения зародыши появляются с *пространственно равномерным распределением вероятности*. Разница между двумя случаями наблюдается, только когда исчезновение гетерогенных потенциальных центров зародышеобразования не пропорционально объему прореагировавшей жидкости или газа. Здесь будет рассмотрен лишь случай, когда зародышеобразование происходит одновременно во всем объеме.

Математический анализ возможен для зародышеобразования с постоянной скоростью и для зародышеобразования по степенному закону; он сводится к соотношению

$$\frac{d\gamma}{dt} = k'_g t^{q_g}. \quad (9.4)$$

При постоянной скорости показатель степени $q_g = 0$. Случай мгновенного зародышеобразования не представляет интереса: здесь не наблюдается исчезновения потенциальных зародышей и реакция описывается элементарным законом, приведенным в гл. 3 [выражения (3.86) и (3.87)].

Если соотношение (9.4) применимо, то, используя соотношения (9.2) и (9.3), можно получить выражение

$$\alpha(t) = A_{F(p)} \int_0^t \theta^q (t - \theta)^p [1 - \alpha(\theta)] d\theta, \quad (9.5)$$

где для удобства q_g заменили на q и приняли, что

$$A_{F(p)} = \varphi_f k_i^p k'_g. \quad (9.6)$$

9.2.2. Зародышеобразование с разветвлением

Если имеет место размножение зародышей (разветвление процесса зародышеобразования), то считают, что на процесс первичного зародышеобразования, происходящий с удельной скоростью $d\gamma_p/dt$, налагается вторичное зародышеобразование, являющееся возрастающей функцией количества уже прореагировавшего реагента:

$$\frac{1}{\gamma^{\circ F}} \frac{d\mathcal{G}}{dt} = \frac{d\gamma_p}{dt} [1 - \alpha(t)] + \frac{1}{\gamma^{\circ F}} \frac{d\mathcal{G}_s}{dt}. \quad (9.7)$$

В первом приближении можно принять, что скорость вторичного зародышеобразования пропорциональна степени превращения $\alpha(t)$, т. е. объему зародышей, на основе которых по предположению происходит размножение:

$$\frac{1}{\gamma^{\circ F}} \frac{d\mathcal{G}_s}{dt} = g_s(t) \alpha(t). \quad (9.8)$$

Комбинируя соотношения (9.2), (9.3), (9.7) и (9.8), получим выражение для $\alpha(t)$:

$$\alpha(t) = \int_0^t \left\{ \left(\frac{d\gamma_p}{dt} \right)_\theta [1 - \alpha(\theta)] + g_s(\theta) \alpha(\theta) \right\} v_g(t, \theta) d\theta. \quad (9.9)$$

Как и в случае зародышеобразования без разветвления, математический анализ возможен только для некоторых функций $g_s(t)$, соответствующих первичному зародышеобразованию с постоянной скоростью или по степенному закону [формула (9.4)]. Удобно предположить, что

$$B_F(t) = 1 - \frac{g_s(t)}{\frac{d\gamma_p}{dt}}. \quad (9.10)$$

Учитывая это соотношение и считая, что первичное зародышеобразование происходит согласно формуле (9.4), можно записать уравнение (9.9) в виде

$$\alpha(t) = A_{F(p)} \int_0^t \theta^q (t-\theta)^p [1 - B_F(\theta) \alpha(\theta)] d\theta, \quad (9.11)$$

где $A_{F(p)}$ определяется формулой (9.6).

В частном случае мгновенного зародышеобразования, приводящего к возникновению γ_0 зародышей в единице объема жидкости или газа, получим

$$\alpha(t) = \gamma_0 \varphi_f k_i^p t^p + \varphi_f k_i^p \int_0^t g_s(\theta) \alpha(\theta) (t-\theta)^p d\theta. \quad (9.12)$$

9.3. ОБЩЕЕ РЕШЕНИЕ ОСНОВНЫХ УРАВНЕНИЙ

При решении полученных в разд. 9.2.1 и 9.2.2 уравнений используются два разных метода. Ниже рассмотрено применение этих методов для общей формы уравнений, которое позволяет получить решение в случаях зародышеобразования с разветвлением и без разветвления.

9.3.1. Использование преобразования Лапласа

9.3.1.1. Случай первичного зародышеобразования, происходящего с постоянной скоростью или по степенному закону

Рассмотрим следующее уравнение:

$$\alpha(t) = A_{F(p)} \int_0^t \theta^q (t-\theta)^p [1 - B_F \alpha(\theta)] d\theta, \quad (9.13)$$

где B_F — некоторая константа. Это уравнение представляет собой частный случай уравнения (9.11), соответствующий первичному зародышеобразованию с постоянной скоростью или по степенному закону. Тогда B_F не зависит от времени, т. е. скорость первичного зародышеобразования и функция $g_s(t)$, характеризующая зародышеобразование по цепному разветвленному механизму, остаются пропорциональными друг другу.

Уравнение (9.13) можно решить с помощью преобразований Лапласа [6, 7].

Преобразование обозначают символом $\mathfrak{L}[\]$; $\bar{\alpha}(\sigma)$ и σ — соответственно преобразование Лапласа функции $\alpha(t)$ и переменная:

$$\mathfrak{L}[\alpha(t)] = \bar{\alpha}(\sigma). \quad (9.14)$$

Правая часть уравнения (9.13) — сумма двух интегралов. Преобразования Лапласа этих интегралов выражаются соотношениями

$$\mathfrak{L}\left[A_{F(p)} \int_0^t \theta^q (t-\theta)^p d\theta\right] = A_{F(p)} \frac{p! q!}{\sigma^{p+q+2}}, \quad (9.15)$$

$$\mathfrak{L}\left[A_{F(p)} B_F \int_0^t \theta^q (t-\theta)^p \alpha(\theta) d\theta\right] = (-1)^{q+1} A_{F(p)} B_F \frac{p!}{\sigma^{p+1}} \bar{\alpha}^{(q)}(\sigma). \quad (9.16)$$

В выражении (9.16) $\bar{\alpha}^{(q)}(\sigma)$ — производная порядка q от функции $\bar{\alpha}(\sigma)$. Окончательно имеем

$$\bar{\alpha}(\sigma) = A_{F(p)} \frac{p! q!}{\sigma^{p+q+2}} + (-1)^{q+1} A_{F(p)} B_F \frac{p!}{\sigma^{p+1}} \bar{\alpha}^{(q)}(\sigma). \quad (9.17)$$

Это выражение включает производные порядка q от $\bar{\alpha}(\sigma)$, поэтому решение усложняется для случая, когда q отлично от нуля. Рассмотрим только зародышеобразование с постоянной скоростью, когда $q = 0$. Ниже приведены результаты для трех случаев роста зародышей ($p = 1, p = 2, p = 3$):

а) $p = 1$

Преобразование Лапласа записывается в виде

$$\bar{\alpha}(\sigma) = \frac{A_{F(p)} B_F}{B_F \sigma (\sigma^2 + A_{F(p)} B_F)}. \quad (9.18)$$

Используя таблицы [7], получаем выражение для $\alpha(t)$:

$$\alpha(\tau) = \frac{1}{B_F} [1 - \cos \tau], \quad (9.19)$$

где

$$\tau = (A_{F(p)} B_F)^{1/2} t. \quad (9.20)$$

б) $p = 2$

Преобразование Лапласа имеет вид

$$\bar{\alpha}(\sigma) = \frac{2A_{F(p)} B_F}{B_F \sigma (\sigma^3 + 2A_{F(p)} B_F)}. \quad (9.21)$$

Находим рабочие формулы

$$\alpha(\tau) = \frac{1}{3B_F} \left(3 - e^{-\tau} - 2e^{\tau/2} \cos \frac{\sqrt{3}}{2} \tau \right), \quad (9.22)$$

где

$$\tau = (2A_{F(p)} B_F)^{1/3} t. \quad (9.23)$$

в) $p = 3$

Запишем выражение для преобразования Лапласа:

$$\bar{\alpha}(\sigma) = \frac{6A_{F(p)} B_F}{B_F \sigma (\sigma^4 + 6A_{F(p)} B_F)}. \quad (9.24)$$

Расчет весьма сложен. Выражение для исходной функции, соответствующей преобразованию (9.24), можно найти в таблицах [7]. Окончательно имеем

$$\alpha(\tau) = \frac{1}{B_F} \left(1 - \operatorname{ch} \frac{\tau}{\sqrt{2}} \cos \frac{\tau}{\sqrt{2}} \right), \quad (9.25)$$

где

$$\tau = (6A_{F(p)} B_F)^{1/4} t. \quad (9.26)$$

9.3.1.2. Мгновенное первичное зародышеобразование

Для мгновенного первичного зародышеобразования рассмотрим частный случай уравнения (9.12), когда функция $g_s(t)$, характеризующая зародышеобразование по цепному разветвленному механизму, представляет собой константу G_F :

$$\alpha(t) = \gamma_0 \varphi_f k_i^p t^p + \varphi_f k_i^p G_F \int_0^t \alpha(\theta) (t - \theta)^p d\theta. \quad (9.27)$$

Решение этого уравнения с помощью преобразования Лапласа аналогично процедуре, описанной в предыдущем разделе. Результаты расчета приведены ниже:

а) $p = 1$

$$\alpha(\tau) = \frac{\gamma_0 (\varphi_f k_i)^{1/2}}{G_F^{1/2}} \operatorname{sh} \tau, \quad (9.28)$$

где

$$\tau = (\varphi_f k_i G_F)^{1/2} t. \quad (9.29)$$

б) $p = 2$

$$\alpha(\tau) = \frac{\gamma_0 (2\varphi_f k_i^2)^{1/3}}{3G_F^{2/3}} \left[e^\tau - 2e^{-\tau/2} \sin \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \tau + \frac{\pi}{6} \right) \right], \quad (9.30)$$

где

$$\tau = (2\varphi_f k_i^2 G_F)^{1/3} t. \quad (9.31)$$

в) $p = 3$

$$\alpha(\tau) = \frac{\gamma_0 (6\varphi_f k_i^3)^{1/4}}{2G_F^{3/4}} (\operatorname{sh} \tau - \sin \tau), \quad (9.32)$$

где

$$\tau = (6\varphi_f k_i^3 G_F)^{1/4} t. \quad (9.33)$$

9.3.1.3. Общий обзор

Результаты двух предыдущих разделов показывают, что только в некоторых случаях относительно просто решить уравнения, описывающие процессы зародышеобразования по цепному разветвленному механизму. Если первичное зародышеобразование происходит с постоянной скоростью и функция $g_s(t)$, характеризующая вторичное зародышеобразование, также представляет собой константу, то уравнение можно решить [выражения (9.19), (9.22) и (9.25)]. Если первичное зародышеобразование происходит по степенному закону, то расчеты либо очень трудоемки, либо их нельзя провести, даже когда функция $B_F(t)$ — константа.

Для мгновенного первичного зародышеобразования вычисления проще. Хотя здесь рассматривается только случай, когда $g_s(t)$ — константа [выражения (9.28), (9.30) и (9.32)], легко видеть, что расчет возможен для различных простых функций $g_s(t)$.

9.3.2. Применение разложения в ряд

Настоящий раздел посвящен решению уравнения (9.13) путем разложения в ряд. Напомним, что B_F — константа:

$$\alpha(t) = A_{F(p)} \int_0^t \theta^q (t-\theta)^p [1 - B_F \alpha(\theta)] d\theta. \quad (9.13)$$

9.3.2.1. Общее решение

Предположим, что функцию $\alpha(t)$ можно разложить в ряд:

$$\alpha(t) = \sum_0^{\infty} a_j t^j. \quad (9.34)$$

Тогда уравнение (9.13) приобретает вид

$$\sum_0^{\infty} a_j t^j = A_{F(p)} \int_0^t \theta^q (t-\theta)^p \left(1 - \sum_0^{\infty} B_F a_j \theta^j \right) d\theta. \quad (9.35)$$

Приравнявая коэффициенты при различных степенях t в правой и левой частях уравнения, можно определить a_j . Для последующих вычислений

необходимо найти интегралы

$$\mathcal{Y}_j = \int_0^t \theta^q (t - \theta)^p \theta^j d\theta. \quad (9.36)$$

Пусть

$$\vartheta = \frac{\theta}{t}, \quad (9.37)$$

тогда

$$\mathcal{Y}_j = t^{j+p+q+1} \int_0^1 (1 - \vartheta)^p \vartheta^{j+q} d\vartheta. \quad (9.38)$$

Определенный интеграл, фигурирующий в этом выражении, является классическим. Окончательно имеем

$$\mathcal{Y}_j = t^{j+p+q+1} \frac{(j+q)! p!}{(j+p+q+1)!}. \quad (9.39)$$

Отметим, что правая часть уравнения (9.35) не содержит членов, для которых степень по t была бы ниже $(p+q+1)$:

$$a_0 = a_1 = \dots = a_{p+q} = 0.$$

Найдем коэффициент a_{p+q+1} , приравнявая члены, содержащие t^{p+q+1} , в обеих частях уравнения:

$$a_{p+q+1} = A_{F(p)} \mathcal{Y}_0 \quad (9.40)$$

или

$$a_{p+q+1} = A_{F(p)} \frac{q! p!}{(p+q+1)!}. \quad (9.41)$$

Коэффициенты при более высоких степенях t разложения в ряд находятся с помощью рекуррентного соотношения, записываемого в виде

$$a_{j+p+q+1} = -A_{F(p)} B_F \frac{(j+q)! p!}{(j+p+q+1)!} a_j. \quad (9.42)$$

Поскольку коэффициенты a с индексами, меньшими или равными $p+q$, равны нулю, все коэффициенты с большими индексами также равны нулю, если они не умножаются на $(p+q+1)$. Запишем рекуррентную формулу для коэффициентов с индексом, имеющим в качестве делителя $(p+q+1)$, т. е. с индексом nr , где

$$r = p + q + 1. \quad (9.43)$$

Имеем

$$a_{nr} = -A_{F(p)} B_F \frac{[(n-1)r+q]! p!}{(nr)!} a_{(n-1)r}. \quad (9.44)$$

Пусть

$$a_{nr} = -p! A_{F(p)} B_F \frac{[(n-1)r+q]!}{(nr)!} a_{(n-1)r}. \quad (9.45)$$

Представим его в виде

$$a_{nr} = -p! A_{F(p)} B_F \frac{[(n-1)r+1] \dots [(n-1)r+q]}{[(n-1)r+1] \dots [(n-1)r+q+1] \dots [nr]} a_{(n-1)r}. \quad (9.46)$$

Из уравнений (9.41) и (9.46) получим

$$a_{2r} = -B_F (p! A_{F(p)})^2 \frac{q! (r+1) \dots (r+q)}{(2r)!} \quad (9.47)$$

и

$$a_{nr} = (-B_F)^{n-1} (p! A_{F(p)})^n \frac{q! (r+1) \dots (r+q) \dots [(n-1)r+1] \dots [(n-1)r+q]}{(nr)!}. \quad (9.48)$$

Таким образом, для функции $\alpha(t)$ находим следующее выражение:

$$\alpha(t) = \sum_{n=1}^{\infty} (-B_F)^{n-1} (p! A_{F(p)})^n t^{nr} \times \frac{q!(r+1) \dots (r+q) \dots [(n-1)r+1] \dots [(n-1)r+q]}{(nr)!}. \quad (9.49)$$

Удобно считать, что

$$\tau = (p! A_{F(p)} B_F)^{1/r} t, \quad (9.50)$$

тогда

$$\alpha(\tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{B_F} \tau^{nr} \frac{q!(r+1) \dots (r+q) \dots [(n-1)r+1] \dots [(n-1)r+q]}{(nr)!}. \quad (9.51)$$

9.3.2.2. Область сходимости

Вводя новую переменную $x = \tau^r$, запишем разложение в ряд в виде

$$\alpha = \frac{1}{B_F} \sum_{n=1}^{\infty} b_n x^n, \quad (9.52)$$

где

$$b_n = (-1)^{n-1} \frac{q!(r+1) \dots (r+q) \dots [(n-1)r+1] \dots [(n-1)r+q]}{(nr)!}. \quad (9.53)$$

Рассмотрим произведение сомножителей π_n , фигурирующее в этом выражении для b_n :

$$\pi_n = \frac{[(n-1)r+1] \dots [(n-1)r+q]}{[(n-1)r+1] \dots nr}. \quad (9.54)$$

Имеем

$$\pi_n = \frac{1}{[(n-1)r+q+1] \dots nr}. \quad (9.55)$$

Ясно, что

$$\pi_n < \frac{1}{[(n-1)r]^{p+1}}.$$

Таким образом,

$$|b_n| < \frac{1}{r^{p+1}} \frac{1}{[(n-1)!]^{p+1}}. \quad (9.56)$$

Итак, ряд

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2^{p+1}} \frac{1}{[(n-1)!]^{p+1}} x^n$$

сходится, причем радиус сходимости равен бесконечности, как и для ряда, соответствующего разложению экспоненциальной функции. Отсюда следует, что ряд, представляющий функцию $\alpha(\tau)$ [выражение (9.51)], сходится абсолютно, а радиус сходимости равен бесконечности.

9.3.2.3. Общий обзор

Как было показано, применение разложения в ряд позволяет найти решение для всех случаев первичного зародышеобразования, происходящего с постоянной скоростью или по степенному закону, при условии, что $B_F(t)$ — константа. Легко видеть, что решение еще возможно для простых функций

$B_F(t)$, например, вида t^q , где показатель — положительное или отрицательное целое число. Решение для мгновенного первичного зародышеобразования также не вызывает особых затруднений.

Практическая ценность решения уравнения (9.13) связана с тем, чтобы были получены выражения для зародышеобразования по степенному закону, когда нельзя применить преобразования Лапласа. Другие упомянутые выше случаи, когда решение возможно, либо являются менее общими, либо, как, например, для мгновенного первичного зародышеобразования, имеют простое решение с помощью преобразования Лапласа.

9.4. РАБОЧИЕ ФОРМУЛЫ

В настоящем разделе приведены расчетные формулы, вытекающие из общих выражений, полученных выше. Выбранные формулы соответствуют тем вариантам кинетики, которые можно считать важнейшими.

9.4.1. Зародышеобразование без разветвления

Если зародышеобразование происходит без разветвления, то функция $g_s(t)$ равна нулю, а B_F — константа, равная единице.

9.4.1.1. Мгновенное зародышеобразование

Соотношения для мгновенного зародышеобразования непосредственно следуют из элементарных формул, приведенных в гл. 3 [формула (3.86)].

а) $p = 1$

$$\alpha(t) = \gamma_0 \Phi_f k_i t \quad (9.57)$$

или

$$\alpha(\tau) = \tau, \quad (9.58)$$

где

$$\tau = A'_{F(1)} t = \gamma_0 \Phi_f k_i t. \quad (9.59)$$

б) $p = 2$

$$\alpha(t) = \gamma_0 \Phi_f k_i^2 t^2 \quad (9.60)$$

или

$$\alpha(\tau) = \tau^2, \quad (9.61)$$

где

$$\tau = A'^{1/2}_{F(2)} t = (\gamma_0 \Phi_f k_i^2)^{1/2} t. \quad (9.62)$$

в) $p = 3$

$$\alpha(t) = \gamma_0 \Phi_f k_i^3 t^3 \quad (9.63)$$

или

$$\alpha(\tau) = \tau^3, \quad (9.64)$$

где

$$\tau = A'^{1/3}_{F(3)} t = (\gamma_0 \Phi_f k_i^3)^{1/3} t. \quad (9.65)$$

9.4.1.2. Зародышеобразование с постоянной скоростью ($q = 0$)

Для зародышеобразования с постоянной скоростью применимы оба решения, приведенные в разд. 9.3. За исключением простого случая, соответствующего одномерному росту зародышей ($p = 1$), представляет интерес

использование кинетических выражений, вытекающих из того или другого решения. Ниже приведены формулы обоих типов.

а) $p = 1$

В рассматриваемом частном случае, когда $B_F = 1$, уравнение (9.19) приобретает вид

$$\alpha(\tau) = 1 - \cos \tau, \quad (9.66)$$

где

$$\tau = \sqrt{A_{F(1)}} t \quad (9.67)$$

или

$$\tau = (\varphi_f k_i k'_{g0})^{1/2} t. \quad (9.68)$$

Когда необходимо разложение функции $\alpha(\tau)$ в ряд, оно достигается с помощью классического разложения функции $\cos \tau$.

б) $p = 2$

Уравнение (9.22) приобретает вид

$$\alpha(\tau) = 1 - \frac{1}{3} e^{-\tau} - \frac{2}{3} e^{\tau/2} \cos \frac{\sqrt{3}}{2} \tau, \quad (9.69)$$

где

$$\tau = (2A_{F(2)})^{1/3} t \quad (9.70)$$

или

$$\tau = (2\varphi_f k_i^2 k'_{g0})^{1/3} t. \quad (9.71)$$

При разложении в ряд [выражение (9.51)] получаем

$$\alpha(\tau) = \sum_1^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{\tau^{3n}}{(3n)!}. \quad (9.72)$$

Для практических целей в этом разложении можно ограничиться тремя членами, причем полученная формула гарантирует ошибку меньше 0,001 в определении степени превращения α для используемых значений α ($\alpha \leq 1$):

$$\alpha(\tau) = 0,16667 \cdot \tau^3 - 0,1389 \cdot 10^{-2} \cdot \tau^6 + 0,28 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^9. \quad (9.73)$$

в) $p = 3$

В случае трехмерного роста зародышей из уравнения (9.25) получаем

$$\alpha(\tau) = 1 - \operatorname{ch} \frac{\tau}{\sqrt{2}} \cos \frac{\tau}{\sqrt{2}}, \quad (9.74)$$

где

$$\tau = (6A_{F(3)})^{1/4} t \quad (9.75)$$

или

$$\tau = (6\varphi_f k_i^3 k'_{g0})^{1/4} t. \quad (9.76)$$

Выражение (9.74) представляет собой модифицированную формулу Гёлера и Сакса [1], в которой была исправлена небольшая ошибка в константах.

Разложение в ряд приводит к выражению

$$\alpha(\tau) = \sum_1^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{\tau^{4n}}{(4n)!}. \quad (9.77)$$

Следующее разложение, в котором оставлены лишь два первых члена, обеспечивает ошибку меньше 0,001:

$$\alpha(\tau) = 0,41667 \cdot 10^{-1} \cdot \tau^4 - 0,248 \cdot 10^{-4} \cdot \tau^8. \quad (9.78)$$

9.4.1.3. Зародышеобразование по степенному закону ($q = 1$)

По-видимому, нет необходимости приводить полное выражение для разложения в ряд, рассматриваемое как закон для $\alpha(\tau)$. При необходимости его можно вывести из уравнения (9.51), приняв $B_F = 1$. Ниже представлены разложения в ряд с ограниченным числом членов, используемые в практических расчетах:

а) $p = 1$

Для одномерного роста зародышей следующее трехчленное выражение гарантирует ошибку меньше 0,001 для используемых значений α ($\alpha \leq 1$):

$$\alpha(\tau) = 0,16667\tau^3 - 0,5556 \cdot 10^{-2}\tau^6 + 0,772 \cdot 10^{-4}\tau^9, \quad (9.79)$$

где τ определяется выражениями (9.67) и (9.68).

б) $p = 2$

Для двумерного роста зародышей разложение включает члены, гарантирующие необходимую точность:

$$\alpha(\tau) = 0,41667 \cdot 10^{-1}\tau^4 - 0,1240 \cdot 10^{-3}\tau^8 + 0,94 \cdot 10^{-7}\tau^{12}, \quad (9.80)$$

где τ определяется выражениями (9.70) и (9.71).

в) $p = 3$

Для трехмерного роста зародышей при тех же условиях

$$\alpha(\tau) = 0,83333 \cdot 10^{-2}\tau^5 - 0,1653 \cdot 10^{-5}\tau^{10}, \quad (9.81)$$

где переменная τ определяется соотношениями (9.75) и (9.76).

9.4.1.4. Зародышеобразование по степенному закону ($q = 2$)

При тех же условиях, налагаемых на точность, для зародышеобразования по степенному закону с показателем 2 можно использовать следующие выражения:

а) $p = 1$

$$\alpha(\tau) = 0,83333 \cdot 10^{-1}\tau^4 - 0,14881 \cdot 10^{-2}\tau^8 + 0,1127 \cdot 10^{-4}\tau^{12} - 0,470 \cdot 10^{-7}\tau^{16} + 0,12 \cdot 10^{-9}\tau^{20}. \quad (9.82)$$

б) $p = 2$

$$\alpha(\tau) = 0,16667 \cdot 10^{-1}\tau^5 - 0,2315 \cdot 10^{-4}\tau^{10} + 0,85 \cdot 10^{-8}\tau^{15}. \quad (9.83)$$

в) $p = 3$

$$\alpha(\tau) = 0,27778 \cdot 10^{-3}\tau^6 - 0,2338 \cdot 10^{-6}\tau^{12} + 0,3 \cdot 10^{-11}\tau^{18}. \quad (9.84)$$

9.4.1.5. Таблицы и графики

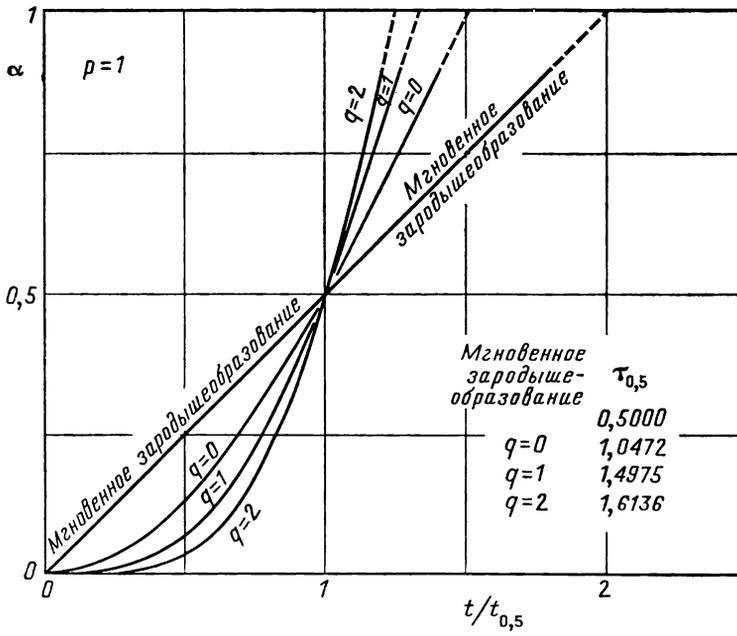
Численные значения различных функций $\alpha(\tau)$ даны в одной таблице (табл. 9.1). На рис. 9.2—9.7 изображены теоретические кривые, соответствующие этим функциям, причем графики построены в приведенных координатах (α — функция отношений $t/t_{0,5}$ или $t/t_{0,9}$). Теоретические кривые сгруппированы по типу роста зародышей; одномерный ($p = 1$), двумерный ($p = 2$) или трехмерный ($p = 3$).

Для интерпретации результатов следует отыскать теоретическую кривую, совпадающую с экспериментальными точками. В принципе данная кривая соответствует определенному типу роста зародышей (параметр p) и закону зародышеобразования (мгновенное зародышеобразование или зародышеобразование, характеризующееся параметром q). Зная, кроме того, экспериментальные значения $t_{0,5}$ или $t_{0,9}$ и учитывая величины $\tau_{0,5}$ или $\tau_{0,9}$, получают константы $A'_{F(p)}$ или $A_{F(p)}$.

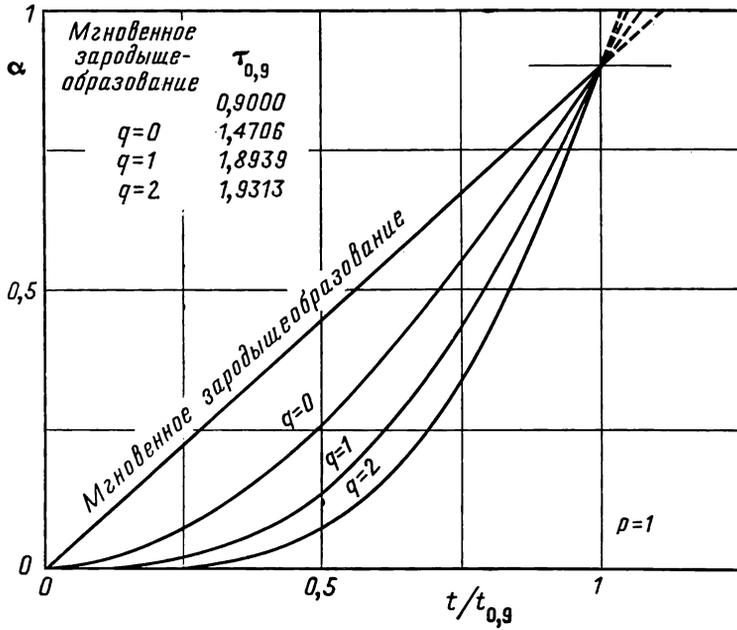
Таблица 9.1

ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ БЕЗ РАЗВЕТВЛЕНИЯ
ТАБЛИЦА ЗНАЧЕНИЙ α

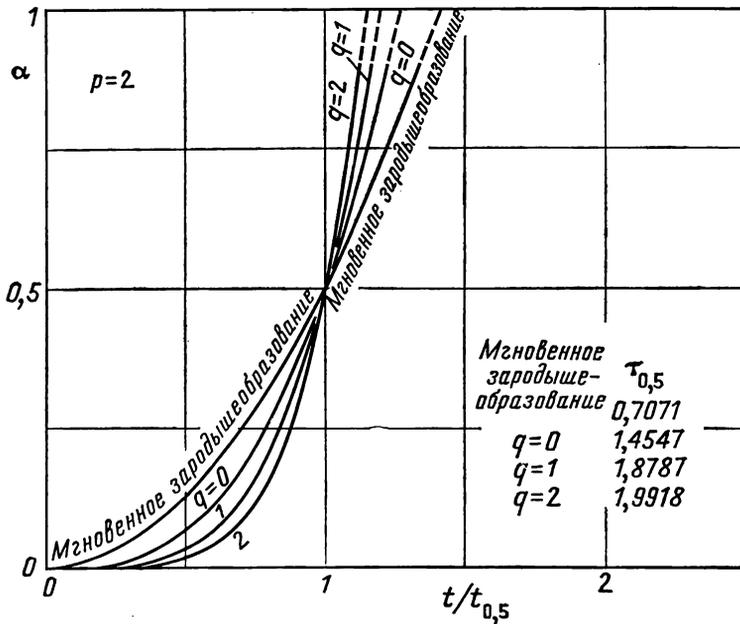
Кинетика	Одномерная $p = 1$			Двухмерная $p = 2$			Трёхмерная $p = 3$		
	$q = 0$	$q = 1$	$q = 2$	$q = 0$	$q = 1$	$q = 2$	$q = 0$	$q = 1$	$q = 2$
Формула	(9.66)	(9.79)	(9.82)	(9.73)	(9.80)	(9.83)	(9.78)	(9.81)	(9.84)
t	α	α	α	α	α	α	α	α	α
0,05	$\alpha(\tau) = 1 - \cos \tau$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,10		0,0002	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,15		0,0006	0,0000	0,0006	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,20		0,0013	0,0001	0,0013	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000
0,25		0,0026	0,0003	0,0026	0,0002	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000
0,30		0,0045	0,0007	0,0045	0,0003	0,0000	0,0003	0,0000	0,0000
0,35		0,0071	0,0012	0,0071	0,0006	0,0001	0,0006	0,0000	0,0000
0,40		0,0106	0,0021	0,0107	0,0011	0,0002	0,0011	0,0001	0,0000
0,45		0,0151	0,0034	0,0152	0,0017	0,0003	0,0017	0,0002	0,0000
0,50		0,0207	0,0052	0,0208	0,0026	0,0005	0,0026	0,0003	0,0000
0,55		0,0276	0,0076	0,0277	0,0038	0,0008	0,0038	0,0004	0,0001
0,60		0,0357	0,0108	0,0359	0,0054	0,0013	0,0054	0,0006	0,0001
0,65		0,0454	0,0148	0,0457	0,0074	0,0019	0,0074	0,0010	0,0002
0,70		0,0565	0,0199	0,0570	0,0100	0,0028	0,0100	0,0014	0,0003
0,75		0,0693	0,0262	0,0701	0,0132	0,0040	0,0132	0,0020	0,0005
0,80		0,0839	0,0339	0,0850	0,0170	0,0055	0,0171	0,0027	0,0007
0,85		0,1003	0,0431	0,1018	0,0217	0,0074	0,0217	0,0037	0,0010
0,90		0,1186	0,0540	0,1208	0,0273	0,0098	0,0273	0,0049	0,0015
0,95		0,1389	0,0669	0,1419	0,0339	0,0129	0,0339	0,0064	0,0020
1,00		0,1612	0,0819	0,1653	0,0415	0,0166	0,0416	0,0083	0,0028
1,05		0,1856	0,0991	0,1911	0,0505	0,0212	0,0506	0,0106	0,0037
1,10		0,2122	0,1189	0,2194	0,0607	0,0268	0,0610	0,0134	0,0049
1,15		0,2409	0,1413	0,2503	0,0725	0,0334	0,0728	0,0168	0,0064
1,20		0,2718	0,1665	0,2839	0,0859	0,0413	0,0863	0,0207	0,0083
1,25		0,3049	0,1947	0,3202	0,1010	0,0506	0,1016	0,0254	0,0106
1,30		0,3402	0,2261	0,3595	0,1180	0,0616	0,1188	0,0309	0,0134
1,35		0,3776	0,2608	0,4017	0,1370	0,0743	0,1381	0,0373	0,0168
1,40		0,4171	0,2988	0,4469	0,1582	0,0890	0,1597	0,0448	0,0209



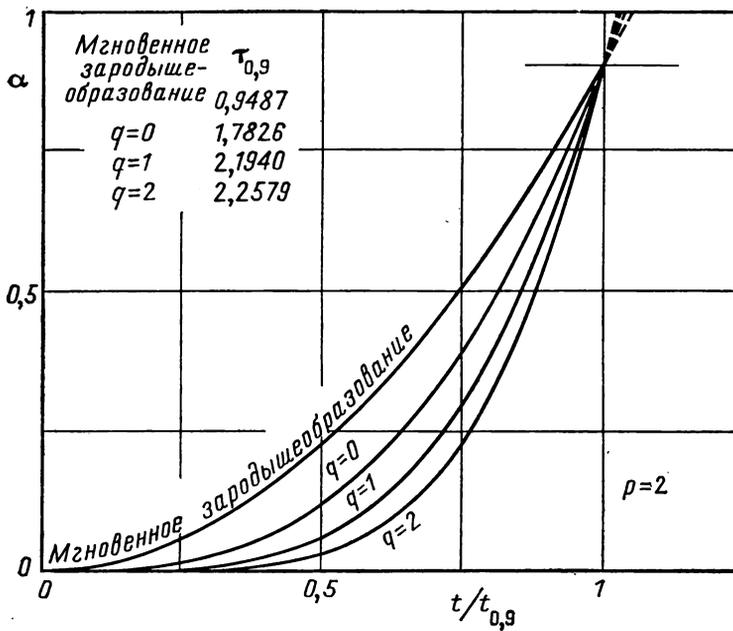
Р и с. 9.2. Случай одномерного роста зародышей.



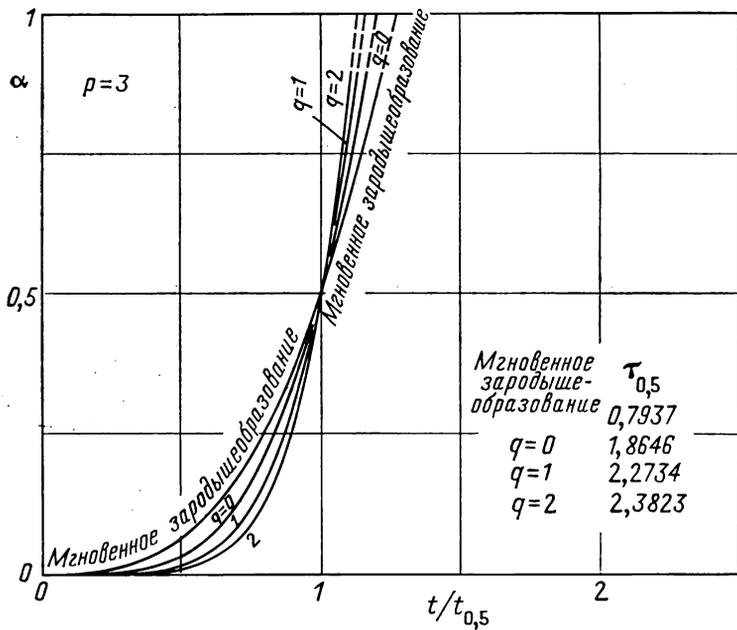
Р и с. 9.3. Случай одномерного роста зародышей.



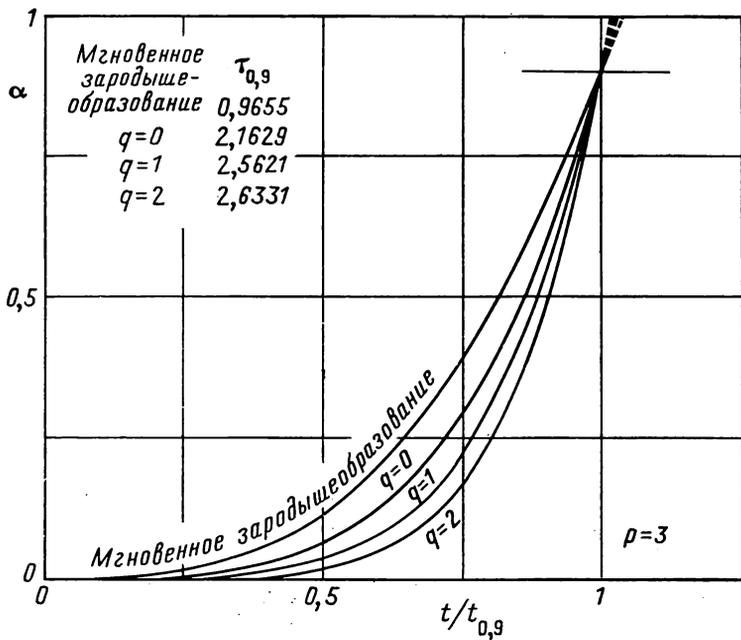
Р и с. 9.4. Случай двухмерного роста зародышей.



Р и с. 9.5. Случай двухмерного роста зародышей.



Р и с. 9.6. Случай трехмерного роста зародышей.



Р и с. 9.7. Случай трехмерного роста зародышей.

9.4.2. Зародышеобразование с разветвлением

Табл. 9.2 содержит математические выражения, описывающие различные типы кинетики для зародышеобразования по цепному разветвленному механизму (решение см. в предыдущих разделах).

Таблица 9.2

ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ С РАЗВЕТВЛЕНИЕМ
МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ВЫРАЖЕНИЯ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ
РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ КИНЕТИКИ

Кинетические характеристики реакции			Математические выражения			
первичное зародышеобразование	вторичное зародышеобразование		рост зародышей	буквенные выражения	разложение в ряд [уравнение (9.51)]	
	$g_s(t)$	$B_F(t)$	p	формулы	q	r
Мгновенное	Const G_F		1	(9.28)		
			2	(9.30)		
			3	(9.32)		
С постоянной скоростью ($q=0$)	Const	Const B_F	1	(9.19)	0	2
			2	(9.22)	0	3
			3	(9.25)	0	4
По степенному закону $q=1$	Const· t	Const B_F	1		1	3
			2		1	4
			3		1	5
По степенному закону $q=2$	Const· t^2	Const B_F	1		2	4
			2		2	5
			3		2	6

В большинстве случаев довольно легко рассчитать совокупность кривых, соответствующих одному и тому же значению p или q , при переменном параметре B_F . Значения, приведенные в табл. 9.1, можно использовать при подобном расчете.

9.5. ВЫВОДЫ

Выше было показано, что можно разработать математические модели, описывающие ход гетерогенных реакций, когда имеет место истощение потенциальных центров зародышеобразования, но не происходит перекрывания зародышей. Случаи, когда возможен математический анализ, довольно многочисленны, так как они включают не только многие варианты закона первичного зародышеобразования, но и возможность размножения зародышей по цепному разветвленному механизму.

Рассмотренные математические модели кажутся относительно примитивными. Их очевидный недостаток состоит в том, что не учитывается ограничение для роста зародышей, возникающее в конце реакции в результате расходования реагента и в связи с неизбежным контактом между зародышами. Последний процесс, даже если и приводит к пренебрежимо малому перекрыванию зародышей в начале реакции, обязательно вызывает значительные искажения по меньшей мере на последних стадиях процесса. Таким образом, математические формулы уже нельзя применять для описания конечного периода реакции: именно на это указывает штриховая часть кривых на рис. 9.2—9.7.

Для того чтобы иметь более полное представление об осложнениях, которые могут способствовать изменению кинетики процессов, можно рекомендовать книги, посвященные кинетике процессов осаждения [8], процессам затвердевания [9, 10] или конденсации [11, 12], а также многочисленные работы по выращиванию и росту кристаллов.

В книге [8] приведены различные результаты, причем некоторые из них даны в приведенных координатах (α — функция $t/t_{0,5}$). Теорию, изложенную в настоящей главе, можно с успехом использовать для интерпретации этих результатов.

По мере использования рассмотренных выше частных законов при интерпретации экспериментальных данных будет относительно легко на основе результатов настоящей главы разработать более совершенные приемы математического анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Göler, von, Sachs G., Z. Phys. (Leipzig), 77, 281—286 (1932).
2. Heubel J., Devrainne P., C.R. Acad. Sci., 254, 116—118 (1962).
3. Devrainne P., Heubel J., C.R. Acad. Sci., 256, 2393—2395 (1963).
4. Mason R. E. A., Strickland-Constable R. F., Trans. Faraday Soc., 62, 455—461 (1966).
5. Янг Д. А., Кинетика разложения твердых веществ, изд-во «Мир», М., 1969.
6. Mickley H. S., Sherwood T. K., Reed C. E., Applied Mathematics in Chemical Engineering, 2nd edition, McGraw-Hill, New York, 1947.
7. Nizon F. E., Transformation de Laplace, Dunod, Paris, 1964.
8. Nielsen A. E., Kinetics of Precipitation, Pergamon, Oxford, 1964.
9. Hurler D. T. J., Mechanisms of Growth of Metal Single Crystals from the Melt, Pergamon, Oxford, 1962.
10. Чалмерс Б., Теория затвердевания, изд-во «Металлургия», 1968.
11. Хирс Д., Паунд Г., Испарение и конденсация, Metallurgizdat, М., 1966.
12. Rutner E., Goldfinger P., Hirth J. P., ed., Condensation and Evaporation of Solids, Gordon and Breach, New York, 1964.

ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ В ОБЪЕМЕ ТВЕРДОГО РЕАГЕНТА

10.1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящая глава примыкает к главе, посвященной реакциям, происходящим по механизму зародышеобразования в объеме реагента без перекрытия зародышей; в ней рассмотрен более распространенный случай, когда зародыши мешают друг другу в процессе роста.

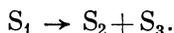
Все реакции, начинающиеся в объеме твердого реагента, в ходе которых происходит перекрытие зародышей, относятся к сходным типам реакций. Если исключить специальный случай, когда реагент диффундирует в твердой фазе, так что образование зародышей происходит при столкновениях, или же случай, когда продукт образуется из жидкой или газообразной фазы, но зародыши мешают друг другу в процессе роста, то к рассматриваемому классу реакций можно отнести только реакции *одного твердого реагента*, в объеме которого происходит зародышеобразование: в основном *фазовые превращения и процессы перекристаллизации**.

Среди этих процессов наиболее простыми являются аллотропные или полиморфные переходы и, конечно, превращения, которые называются фазовыми переходами второго рода. Эти процессы изображают символически с помощью уравнения



В этом случае реагент и продукт имеют один и тот же химический состав (например, γ - и β -железо, желтая и красная иодистая ртуть HgI_2). К этой группе простых реакций необходимо еще присоединить процессы изомеризации и полимеризации в твердой фазе, которые в большинстве случаев относятся к области органической химии.

Однако другие реакции с участием одного твердого реагента, особенно фазовые превращения и процессы перекристаллизации, зачастую сложнее. Они связаны с появлением многих фаз, каждая из которых имеет химический состав, отличный от состава образующего ее реагента. Именно это происходит при разделении твердого раствора на компоненты и в более общем случае во всех реакциях типа



Превращение аустенита в феррит и перлит или в перлит и цементит — пример подобных реакций.

Разделение химических частиц в ходе этих превращений возможно только за счет диффузионных процессов в твердой фазе, наличие которых оказывает заметное влияние и на инициирование, и на протекание всего процесса. В частности, по-видимому, доказано, что зародыши иногда образуются в результате предварительного зародышеобразования, т. е. прогрес-

* Подробное рассмотрение механизма и кинетики этих процессов дано Б. Я. Любковым в его книге «Кинетическая теория фазовых превращений» («Металлургия», М., 1969).—Прим. ред.

сивного нарастания неоднородности состава в твердом растворе, представляющем собой образец. До настоящего времени все эти процессы слабо изучены.

В приведенных ниже расчетах дается по возможности более точное описание наиболее простых процессов, т. е. преимущественно *аллотропных* и *полиморфных переходов*, а также *переходов второго рода*. При современном состоянии знаний невозможно точно учесть особенности более сложных фазовых превращений. Аллотропные и полиморфные переходы, а также фазовые переходы второго рода — почти идеальные примеры реакций, когда именно скорость реакции на поверхности раздела определяет скорость превращения, инициированного возникновением зародышей. В этом случае реакционной поверхностью раздела является поверхность, разделяющая две разновидности вещества: все перегруппировки связей происходят на этом уровне. Для объяснения реакций нет необходимости привлекать диффузионные процессы, так как перемещение поверхности раздела не связано с переносом вещества. Теоретически перемещение поверхности происходит с постоянной скоростью при фиксированных экспериментальных условиях.

Следует отметить, что математические закономерности, управляющие элементарными стадиями этих процессов, могут также формально описать различные стадии некоторых более сложных реакций. Следовательно, можно значительно расширить область применимости полученных результатов.

Аналогично большинство законов, используемых для описания возникновения новой фазы, можно распространить на случай, когда зародышеобразование обусловлено диффузионными процессами. Что же касается роста новой фазы, то для обеспечения возможности проведения математического анализа снова необходимо предположить, что скорость продвижения фронта реакции остается постоянной, если условия эксперимента фиксированы. Это постоянство скорости отнюдь не является исключительной особенностью только таких реакций, которые протекают на поверхности раздела. В принципе подобное явление можно наблюдать и в некоторых превращениях, в которых играют роль диффузионные процессы. Таким образом, полученные выводы можно применить к *разделению* твердого реагента на два продукта различного состава, если размеры каждой области увеличиваются с постоянной скоростью. Можно также представить себе некоторую реакцию (разложения, травления жидкостью или газом), протекающую в порошкообразной массе и распространяющуюся от зерна к зерну при простом контакте. Каждый зародыш в результате зародышеобразования на поверхности или в глубине зерна через некоторое время будет окружен сплошной реакционной зоной, состоящей из различных зерен, косвенно инициированных зародышем. Реакционная зона ограничена приблизительно сферическим фронтом реакции с центром в месте нахождения данного зародыша. Эта модель формально соответствует известной модели полиморфного превращения компактного образца, когда процесс начинается в точке объема реагента. Следовательно, процесс можно описать аналогичными формулами.

Отметим просто, что от случая к случаю интерпретация результатов различна. Если речь идет о реакции, скорость которой определяется исключительно процессами на поверхности раздела, то скорость распространения фронта реакции совпадает со скоростью продвижения поверхности k_i . В других случаях из-за одновременного участия более сложных процессов получают лишь общую скорость процесса.

Вычисления, проводимые в настоящей главе, относительно сложны, хотя их результатом должно быть описание протекания таких простых процессов, как аллотропные или полиморфные переходы, а также реакций, формально сходных с ними. Для более сложных процессов аналогичные расчеты, вероятно, почти нереальны при современном уровне знаний. По этой причине приведенные ниже формулы и графики очень редко употребляются для интерпретации реакций, начинающихся в объеме реагента.

10.2. ОСНОВЫ РАСЧЕТА

Расчеты представляют собой обобщение формул, обычно приписываемых Аврами [1], хотя фактически они получены Джонсоном и Мелем [2].

10.2.1. Возникновение и рост зародышей

Вычисления проводятся для некоторых законов зародышеобразования, выбранных из уже упомянутых в гл. 3. Предположим, что в процессе роста зародыши сохраняют форму, гомотетичную исходной, и что объем зародышей пропорционален p -й степени их линейного размера. Таким образом, расчеты основаны на формуле (3.81):

$$v_g(t, \theta) = \varphi_f k_i^p (t - \theta)^p. \quad (10.1)$$

Область применимости этой формулы широка, так как она относится к зародышам произвольной формы, ограниченным реакционными поверхностями раздела, продвигающимися с различными скоростями. При использовании этого уравнения предполагается, что все зародыши растут одинаково, т. е. соответствующие им параметры φ_f , k_i и p идентичны.

Формула (10.1) неприменима, когда скорость роста зародышей изменяется по мере их роста. Именно поэтому здесь не рассматриваются некоторые реакции, скорость которых определяется диффузией. Целый ряд расчетов можно провести, когда объем $v_g(t, \theta)$ определяется выражением произвольного вида. Однако в большинстве случаев задача заметно усложняется.

В последующих вычислениях учитывается перекрывание зародышей, возникающее при их взаимном росте. Однако, когда поверхность зародышей достигает поверхности реагента, их рост может прекратиться ввиду отсутствия вещества, необходимого для роста. В расчетах этим эффектом пренебрегают. Такое упрощение оправдано лишь в том случае, если реагент имеет форму *достаточно больших компактных блоков*. Укажем вкратце способ, с помощью которого можно подойти к решению задачи для мелкодисперсного образца.

10.2.2. Понятие о фиктивной степени превращения

Формула, описывающая наложение процессов образования и роста зародышей на первой стадии процесса, проста [формула (3.85)]. Поэтому вполне естественно попытаться использовать ее и на последних стадиях. Однако необходимо найти способы расчета, которые позволили бы расширить область применимости этой формулы.

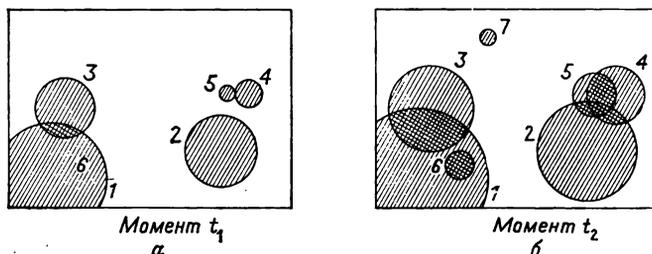
Такой прием был предложен Джонсоном и Мелем [2], а Аврами [1] стремился его обобщить. Эти авторы вводят в рассмотрение идеальную реакцию, не осложненную ни истощением потенциальных центров зародышеобразования, ни перекрыванием зародышей, и ищут соотношение между протеканием этой реакции и развитием реального процесса. Цель последующих разделов — определить этот воображаемый процесс; затем приводятся доводы, позволяющие перейти от воображаемого случая к реальному.

10.2.2.1. Определение фиктивной степени превращения

Для того чтобы облегчить понимание последующего материала, на рис. 10.1 приведено двухмерное изображение зародышей, заключенных в объеме твердого реагента в моменты t_1 и t_2 . Каждый зародыш изображен кружком, радиус которого увеличивается пропорционально времени. Нумерация зародышей соответствует последовательности их появления.

Чтобы отвлечься от истощения потенциальных центров зародышеобразования до момента, когда этот эффект начинает оказывать существенное

влияние на зародышеобразование, необходимо при подсчете зародышей учитывать как *реальные зародыши* (например, зародыш 2 на рис. 10.1), так и *воображаемые зародыши* (зародыш 6); последние возникли бы в некоторых точках, если бы рост других зародышей (зародыш 1) не разрушил вещество, которое могло бы послужить материалом для их образования. Таким образом, получают ряд фиктивных зародышей, которым соответствует фиктивная концентрация γ_f . Для описания процесса зародышеобразования можно применить формулы из разд. 3.1.3.3, заменяя фигурирующие в них реальные



Р и с. 10.1. Перекрывание зародышей и истощение потенциальных центров зародышеобразования.

величины на фиктивные: концентрацию γ зародышей на фиктивную концентрацию γ_f , а скорость зародышеобразования $d\gamma/dt$ на фиктивную скорость $d\gamma_f/dt$. Следует также ввести фиктивную концентрацию v_f потенциальных зародышей, которая должна учитывать, с одной стороны, еще имеющиеся потенциальные зародыши, за вычетом тех, что привели к возникновению реальных зародышей, и, с другой стороны, потенциальные зародыши, разрушенные в ходе реакции, за вычетом тех, активация которых в будущем приведет к образованию воображаемых зародышей; последние учтены фиктивной концентрацией γ_f .

Можно отвлечься от прекращения роста зародышей в те моменты, когда они вступают в контакт друг с другом. Для каждого из них рассчитывают фиктивный объем $v_{gf}(t, \theta)$. Если блоки, из которых состоит образец, достаточно большого объема, так что лишь незначительное число зародышей прекращает рост при достижении поверхности реагента, то этот фиктивный объем определяется формулой (10.1).

Можно также определить общий *фиктивный объем* \mathcal{V}_f разложившегося вещества. Он равен сумме всех фиктивных объемов реальных и воображаемых зародышей и соответствует сумме площадей всех кружков, рассчитанной без учета их взаимного перекрывания (рис. 10.1). Таким образом, некоторые элементы этого объема учитываются много раз.

Аналогично определяется *фиктивная степень превращения*, которая получается из разложившегося фиктивного объема с помощью формулы

$$\alpha_f = \frac{\mathcal{V}_f}{\mathcal{V}_S}, \quad (10.2)$$

где \mathcal{V}_S — начальный объем твердого реагента. Значение α_f в отличие от реальной степени превращения может превышать единицу, так как в связи с перекрыванием зародышей \mathcal{V}_f может быть больше \mathcal{V}_S .

Фиктивная степень превращения рассчитывается на основе определенных выше фиктивных величин точно так же, как и реальная степень превращения на основе реальных величин. Тогда получают формулу, которая легко выводится из формулы (3.85):

$$\alpha_f = \int_0^t \left(\frac{d\gamma_f}{dt} \right)_\theta v_{gf}(t, \theta) d\theta. \quad (10.3)$$

Это соотношение используется в дальнейшем.

10.2.2.2. Соотношение между реальной и фиктивной степенями превращения

Речь идет о том, чтобы связать развитие определенного выше процесса с развитием реального явления. Точнее, необходимо найти соотношение между реальной и фиктивной степенями превращения:

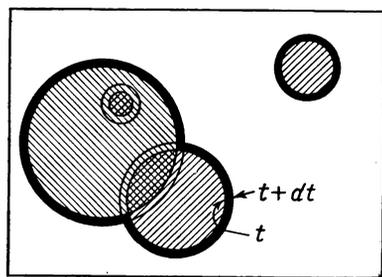
$$\alpha_f = f(\alpha). \quad (10.4)$$

Вместе с выражением (10.3) эта формула дает соотношение между реальной степенью превращения и временем, что позволяет описать протекание реакции.

а. Зародышеобразование в точках, произвольно распределенных в объеме реагента

Соотношение (10.4) можно пояснить на примере, когда зародышеобразование происходит в точках, произвольно распределенных в объеме достаточно большого блока твердого реагента. Точнее, центр зародыша с одинаковой вероятностью можно найти в любой точке объема реагента. В этом случае можно применить вывод Джонсона и Меля [2], а также Аврами [1].

Сравним увеличение реального объема $d\mathcal{V}$, претерпевшего превращение за время dt , с соответствующим приращением фиктивного объема $d\mathcal{V}_f$. На рис. 10.2 первый объем соответствует зачерненным участкам, а второй равен сумме площадей, заключенных между concentрическими окружностями, схематически изображающими фиктивный контур зародышей в моменты времени t



Р и с. 10.2.

и $t + dt$. В тех областях, где реагент еще не претерпел превращения, наблюдается лишь часть приращения фиктивного объема: она выражается отношением $d\mathcal{V}/d\mathcal{V}_f$. Остальная часть относится к областям, уже занятым другими зародышами. Эта доля соответствует вероятности, с которой происходит увеличение зародыша за счет еще не прореагировавшего вещества. Если предположить, что зародыши произвольно распределены по достаточно большому образцу, то эта вероятность равна доле еще не прореагировавшего твердого реагента $1 - \alpha$. Таким образом, запишем

$$\frac{d\mathcal{V}}{d\mathcal{V}_f} = 1 - \alpha. \quad (10.5)$$

Учитывая выражение

$$\frac{d\alpha}{d\alpha_f} = \frac{d\mathcal{V}}{d\mathcal{V}_f}, \quad (10.6)$$

которое следует из самого определения величин α и α_f , получим

$$\frac{d\alpha}{d\alpha_f} = 1 - \alpha. \quad (10.7)$$

Интегрирование последнего уравнения приводит к искомому соотношению

$$\alpha_f = -\ln(1 - \alpha). \quad (10.8)$$

Эти соотношения объясняют результаты Джонсона, а также Аврами; их можно получить различными способами. Наиболее строгий из них — применение формулы Пуассона для вычисления вероятности того, что зародыши не закроют данную точку. Эта вероятность равна $1 - \alpha$ (см. работы по теории вероятности) [3, 4].

Поскольку формула (10.8) важна, необходимо точнее определить условия, при которых она справедлива. Сначала отметим, что в приведенном выше выводе не использовались предположения относительно формы зародышей и типа их роста. Формула (10.8) применима во всех без исключения случаях.

С другой стороны, необходимо предположить, что зародыши произвольно распределены в объеме твердого реагента. Зародышеобразование с равномерным по объему распределением вероятности, согласно определению, соответствует этому случаю. Совсем необязательно, чтобы зародышеобразование было связано с присутствием потенциальных зародышей, если только они не распределены произвольно. Таким образом, формула (10.8) применима только в последнем случае и для зародышеобразования с равномерным по объему распределением вероятности.

Следует в каждом конкретном исследовании убедиться, что гипотеза, согласно которой зародыши распределены произвольно, выполняется. Несомненно, можно легко исключить те реакции, в которых зародыши распределены по определенному закону (например, когда зародышеобразование происходит на уровне межгранулярных контактов или же вдоль некоторых линий дислокаций). Однако распределение может соответствовать и более сложному закону. Тогда следует прибегнуть к статистическим критериям. Необходимо пересчитать зародыши, заключенные в областях равного объема, вырезанных в различных точках реагента: если зародыши распределены произвольно, найденные значения должны быть одинаковыми и отвечать средней концентрации зародышей. Иначе говоря, полученные значения должны быть распределены по закону, соответствующему теории вероятности (биномиальному закону). Практически аналогичную проверку можно осуществить, подсчитывая зародыши, пересекаемые плоскостями, которые рассекают твердый реагент в различных направлениях.

Необходимо также предположить, что образец состоит из достаточно больших блоков. Когда реагент раздроблен на более мелкие частицы, фиктивный объем зародышей должен рассчитываться с учетом прекращения их роста на уровне поверхности. Предыдущие рассуждения уже не будут строгими, так как вероятность роста фиктивного объема за счет непрореагировавшего вещества зависит от положения зародыша в зерне, даже если предполагается, что центры зародышей распределены произвольно: она больше вблизи поверхности, чем около центра, так как каждый из зародышей независимо от его положения обязательно достигает центра раньше, чем зоны, расположенной вблизи поверхности. Можно принять, что формула (10.8) приближенна; в разд. 10.3.3 коротко рассматриваются те выводы, которые можно сделать на основе этого приближения.

Наконец, отметим, что выводы на основе формулы (10.8) позволяют уточнить, каким образом глубина протекания процесса поглощения потенциальных центров зародышеобразования и перекрытия зародышей оказывает влияние на ход реакции, начинающейся в объеме реагента. Искажение, связанное с этим процессом, соответствует разнице между значениями α_f и α . Эти два значения совпадают с точностью до 1%, когда $\alpha < 0,02$. Таким образом, эффектами искажения можно пренебречь до тех пор, пока степень превращения реагента не достигнет 2%: это область, в которой формула (3.85) справедлива. С другой стороны, если не принимать во внимание поглощение потенциальных центров и перекрытие зародышей, то при $\alpha = 0,039$ совершается ошибка до 2%, а при $\alpha = 0,092$ она составляет около 5%. Эти значения относятся только к случаю, когда зародыши произвольно распределены в объеме реагента. Однако можно считать, что они дают порядок величины ошибки, совершаемой при наличии некоторой регулярности распределения.

6. Зародышеобразование в точках, распределенных в объеме реагента по некоторому закону

Если зародыши не распределены в объеме твердого реагента произвольно, то соотношение между реальной и фиктивной степенями превращения усложняется. Тогда это соотношение можно найти только с помощью статистических критериев, учитывающих расположение зародышей [1]. По-видимому, в большинстве случаев расчеты невыполнимы.

Отметим, что в соотношении (10.7), выражающее зависимость отношения $d\alpha/d\alpha_f$ от степени превращения, можно внести некоторые коррективы эмпирическим или полуэмпирическим путем. Так, можно считать, что вероятность перекрывания увеличивается быстрее, чем следует из этой формулы. Предположим, например, следующее соотношение:

$$\frac{d\alpha}{d\alpha_f} = (1 - \alpha)^2, \quad (10.9)$$

откуда для α_f можно получить выражение

$$\alpha_f = \frac{\alpha}{1 - \alpha}. \quad (10.10)$$

Выполняется также ряд кинетических соотношений [5], левая часть которых содержит $\frac{\alpha}{1 - \alpha}$, а правая — функцию времени [напоминающую те формулы, которые приводят к соотношению (10.3)].

В дальнейшем рассматривается только случай, когда зародыши распределены произвольно, фиктивная степень превращения α_f заменяется на ее значение $-\ln(1 - \alpha)$ согласно формуле (10.8). Однако полученные соотношения можно распространить и на другие случаи при условии, что вместо выражения $-\ln(1 - \alpha)$ можно подставить функцию $f(\alpha)$, соответствующую исследуемому типу зародышеобразования.

10.3. КИНЕТИКА ПРОЦЕССА

Применяя изложенные выше выводы к различным возможным типам зародышеобразования и роста зародышей, можно найти соотношения, выражающие зависимость степени превращения от времени, если предположить, что кинетика различных стадий процесса известна. Полученные результаты позволят затем изучить методы определения основных констант или некоторых их функций по данным суммарной кинетики процесса.

10.3.1. Зародышеобразование с равномерным распределением вероятности в объеме реагента

10.3.1.1. Зародышеобразование с постоянной скоростью и зародышеобразование по степенному закону

Сначала рассмотрим равномерное по объему зародышеобразование, происходящее по следующему закону:

$$\frac{dy_f}{dt} = k'_g t^q. \quad (10.11)$$

Напомним, что эта формула справедлива для зародышеобразования по степенному закону, когда показатель q равен показателю q_g из формулы (3.26), и для зародышеобразования с постоянной скоростью, когда $q = 0$. Реакции, инициируемые подобными процессами зародышеобразования, поддаются весьма простому математическому анализу.

а. Развитие процесса

Соотношение (10.3) позволяет выразить фиктивную степень превращения с учетом формул (10.11) и (10.1), выражающих зависимость фиктивного объема разложившегося вещества от времени. Если затем заменить величину α_f ее выражением через реальную степень превращения [формула (10.8)], то после перегруппировки членов окончательно получим

$$-\ln(1-\alpha) = \varphi_f k_i^p k_g' \int_0^t (t-\theta)^{p+q} d\theta, \quad (10.12)$$

где показатель p равен 1, 2 или 3 для одно-, двух- или трехмерного роста зародыша.

Интегрирование дает

$$-\ln(1-\alpha) = A_{p(q)} \varphi_f k_i^p k_g' t^{p+q+1}. \quad (10.13)$$

Постоянная $A_{p(q)}$ зависит от показателей p и q ; она равна для $p=1$

$$A_{1(q)} = \frac{1}{(q+1)(q+2)}, \quad (10.14)$$

для $p=2$

$$A_{2(q)} = \frac{2}{(q+1)(q+2)(q+3)}, \quad (10.15)$$

для $p=3$

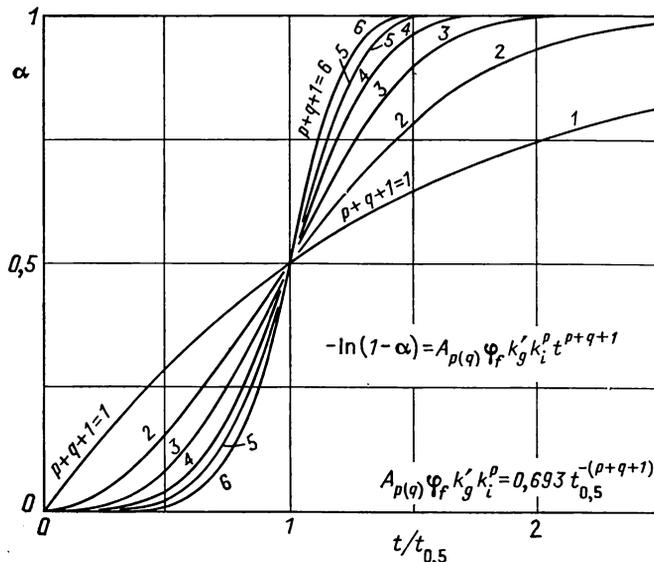
$$A_{3(q)} = \frac{6}{(q+1)(q+2)(q+3)(q+4)}. \quad (10.16)$$

Дифференцируя по времени обе части уравнения (10.13), получим

$$\frac{d\alpha}{dt} \frac{1}{1-\alpha} = (p+q+1) A_{p(q)} \varphi_f k_i^p k_g' t^{p+q}. \quad (10.17)$$

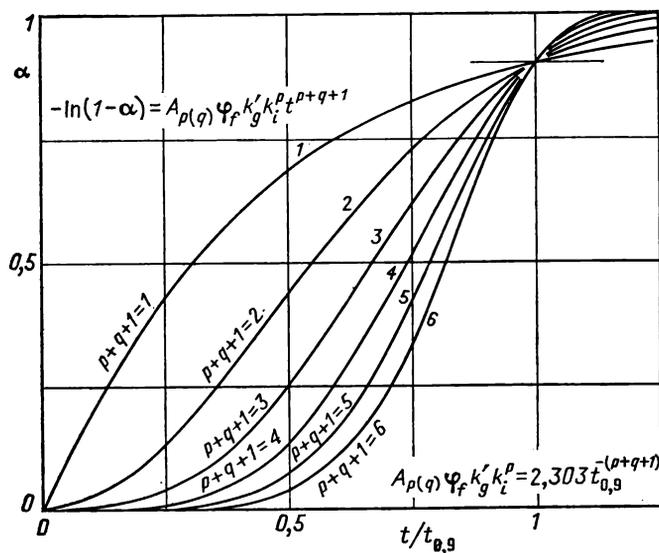
Это выражение позволяет рассчитать скорость реакции $d\alpha/dt$.

Соотношение типа (10.13) получено Джонсоном и Мелем [2] (для случая $p=3, q=0$). Аналогичные соотношения, соответствующие различным гипотезам, предложены и другими авторами [4, 6].



Р и с. 10.3. Реакции, протекающие по механизму равновероятного зародышеобразования, происходящего с постоянной скоростью или по степенному закону.

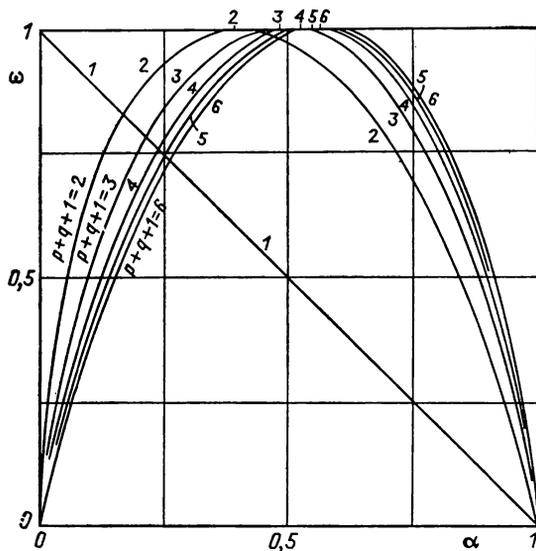
Зависимость степени превращения от приведенной величины $t/t_{0,5}$.



Р и с. 10.4. Реакции, протекающие по механизму равновероятного зародышеобразования, происходящего с постоянной скоростью или по степенному закону. Зав. симость степени превращения от приведенной величины $t/t_{0,9}$.

Рис. 10.3—10.5 основаны на соотношениях (10.13) и (10.17). Используемые системы приведенных координат определены выше (гл. 7). На рис. 10.3 и 10.4 по оси абсцисс отложены соответственно отношения $t/t_{0,5}$ и $t/t_{0,9}$, а по оси ординат — степень превращения. На рис. 10.5 по оси абсцисс отложена степень превращения α , по оси ординат — приведенная скорость ω .

На каждом графике изображены шесть кривых, соответствующих значениям показателя $(p + q + 1)$, заключенным между 1 и 6. Отметим, что одна и та же кривая может соответствовать различным типам кинетики зародышеобразования (например, $q = 0$ и $q = 1$), связанным с типами роста зародышей ($p = 3$ и $p = 2$).



Р и с. 10.5. Реакции, протекающие по механизму равновероятного зародышеобразования, происходящего с постоянной скоростью или по степенному закону. Зависимость приведенной скорости от степени превращения.

Кривая I относится к нулевым значениям параметров p и q и характеризует реакцию, протекающую по механизму зародышеобразования с постоянной во времени и равномерной в пространстве вероятностью, причем зародыши совершенно не растут. Формально это реакция *первого* порядка: происходящее с постоянной вероятностью превращение элементов объема, приводящее к возникновению зародышей, играет роль, аналогичную элементарному превращению одной молекулы в гомогенных реакциях первого порядка. Следовательно, тип реакции, соответствующий кривой I , представляет совершенно особый случай для кинетики гетерогенных реакций.

Формулу (10.13) легко упростить, если ограничиться применением к ее начальным стадиям реакции: в этом случае степень превращения α мала и выражение $-\ln(1 - \alpha)$ совпадает с α ; тогда имеем

$$\alpha \simeq A_{p(q)} \varphi_f k_i^p k_g' t^{p+q+1}. \quad (10.18)$$

Таким образом, глубина протекания реакции пропорциональна времени в степени $(p + q + 1)$. Этот результат вытекает из уравнения (3.86), которое не учитывает перекрывания зародышей.

Соотношение (10.18) встречается иногда в работах, посвященных гетерогенным реакциям [5]. Согласно замечанию, сделанному в разд. 10.2.2.2, это соотношение описывает результаты с точностью выше 1% только для $\alpha < 2\%$. Если же допускается ошибка 2 или 5%, то формула справедлива для $\alpha = 3,9$ или 9,2% соответственно.

6. Применение результатов

Если реакция удовлетворяет рассматриваемой модели и экспериментально установлено развитие реакции во времени, то легко определить показатель $(p + q + 1)$ и произведение $A_{p(q)} \varphi_f k_i^p k_g'$. Использование рис. 10.3 и 10.4 позволяет оценить эти константы. Например, в случае рис. 10.4 совпадение экспериментальной кривой с одной из теоретических дает возможность определить $(p + q + 1)$. Зная время $t_{0,9}$ и используя соотношение (10.13), можно рассчитать произведение $A_{p(q)} \varphi_f k_i^p k_g'$:

$$A_{p(q)} \varphi_f k_i^p k_g' = 2,303 t_{0,9}^{-(p+q+1)}. \quad (10.19)$$

Значение $(p + q + 1)$ можно определить также другим способом. Величина этой суммы соответствует наклону прямой, полученной при построении графика зависимости логарифма степени превращения (если α мала) или логарифма выражения $-\ln(1 - \alpha)$ от логарифма времени. Тогда произведение $A_{p(q)} \varphi_f k_i^p k_g'$ рассчитывается непосредственно из экспериментальных значений $-\ln(1 - \alpha)$ и t^{p+q+1} [формула (10.13)].

Во всех случаях получают только значения комбинаций констант $(p + q + 1)$ и $A_{p(q)} \varphi_f k_i^p k_g'$, а не самих основных констант. Вообще для кинетики гетерогенных реакций анализ явления в целом дает лишь ограниченные сведения о кинетике составляющих его процессов. Таким образом, для завершения описания явления следует осуществить ряд дополнительных экспериментов.

Так, необходимо определить тип роста зародышей, что дает параметр p (иногда и фактор формы φ_f). Зная $(p + q + 1)$, находят q , а затем $A_{p(q)}$. Для того чтобы разделить константу зародышеобразования k_g' и скорость реакции на поверхности раздела k_i , следует применить общие методы выделения (гл. 7). Отметим, что в принципе достаточно изучить кинетику процесса продвижения поверхности: зная k_i , можно найти k_g' . Следовательно, применение результатов настоящего раздела делает излишним исследование зародышеобразования, которое часто довольно трудоемко.

10.3.1.2. Другие типы зародышеобразования с равномерным распределением вероятности по объему

По-видимому, всегда можно описать протекание реакции по механизму зародышеобразования с равномерным распределением вероятности по объему, если зародышеобразование происходит по законам, отличным от использованных в предыдущем разделе. В самом деле, учитывая соотношения (10.1), (10.3) и (10.8), имеем

$$-\ln(1 - \alpha) = \varphi_i k_i^p \int_0^t \left(\frac{d\gamma_f}{dt} \right)_\theta (t - \theta)^p d\theta. \quad (10.20)$$

Вычисления сильно упрощаются, если интегрирование проводить с помощью элементарных способов. В качестве примера можно указать реакции с зародышеобразованием по первому порядку (разд. 3.1.3.3), если по крайней мере предполагается известной точная кинетика процесса появления зародышей. Однако число рассматриваемых случаев слишком велико для того, чтобы представилась возможность изучить некоторые особенности с помощью исследования суммарной кинетики.

10.3.2. Зародышеобразование в присутствии потенциальных зародышей

Вычисления не вызывают принципиальных трудностей, если речь идет о реакциях, происходящих по механизму зародышеобразования с равномерным по объему распределением вероятности. Другое дело, если зародышеобразование связано с присутствием распределенных в объеме реагента потенциальных зародышей. Действительно, математические приемы, основанные на понятии о фиктивной степени превращения, справедливы только в случае, если зародыши распределены по случайным законам. Кроме того, формулы, относящиеся к этому типу зародышеобразования, сложнее, так как они должны учитывать исчезновение потенциальных центров не только в результате поглощения, но и вследствие активации: для зародышеобразования с равномерным по объему распределением вероятности этим эффектом можно пренебречь.

Изучим различные случаи, которые поддаются достаточно полному математическому анализу. Речь идет о реакциях, в которых зародышеобразование происходит по закону первого порядка — вырожденного [формулы (3.33) или (3.41)] или нет [формула (3.38)] — или же по степенному закону [формула (3.44)]. Этим вычислениям уделено значительное внимание: фактически они приводят к соотношениям, которые можно с успехом применять для определения некоторых кинетических характеристик. Учитывая современный уровень знаний, можно считать, что значение, придаваемое различным реакциям этого типа, не преувеличено. Рассматриваемые типы кинетики зародышеобразования встречаются чаще всего. Соответствующие им простые законы могут с хорошей точностью описывать и другие типы зародышеобразования. Полученные результаты можно распространить даже на случай, когда потенциальные зародыши распределены в объеме реагента с некоторой регулярностью. Однако следует предположить, что лишь малая доля их подвергается эффективной активации в течение реакции. В этом случае регулярность не проявляется ни при визуальном наблюдении, ни при наблюдении под микроскопом. По-видимому, влияние подобного рода распределения на протекание реакции невелико.

10.3.2.1. Зародышеобразование по закону первого порядка или по степенному закону; общая формула

Как видно из гл. 3, процессы зародышеобразования по закону первого порядка и по степенному закону соответствуют одной и той же формуле [формула (3.44)]. Приведем здесь эту формулу, подставив в качестве левой части фиктивную скорость зародышеобразования

$$\frac{d\gamma_t}{dt} = k_g v_0 t^{q_g} \exp\left(-\frac{k_g}{q_g + 1} t^{q_g + 1}\right). \quad (10.21)$$

Зародышеобразование по первому порядку соответствует нулевому значению показателя q_g .

С помощью соотношения (10.1), которое дает величину фиктивного объема разложившегося вещества в расчете на один зародыш, и соотношения (10.21) можно получить выражение для фиктивной степени превращения [формула (10.3)]. После перегруппировки членов соотношение (10.8) между реальной и фиктивной степенями превращения приводит к уравнению

$$-\ln(1 - \alpha) = \varphi_f k_i^p k_g v_0 \int_0^t (t - \theta)^p \theta^{q_g} \exp\left(-\frac{k_g}{q_g + 1} \theta^{q_g + 1}\right) d\theta. \quad (10.22)$$

Дифференцируя по времени обе части уравнения, найдем соотношение, которое позволяет рассчитать скорость процесса $d\alpha/dt$:

$$\frac{d\alpha}{dt} \frac{1}{1 - \alpha} = p \varphi_f k_i^p k_g v_0 \int_0^t (t - \theta)^{(p-1)} \theta^{q_g} \exp\left(-\frac{k_g}{q_g + 1} \theta^{q_g + 1}\right) d\theta. \quad (10.23)$$

Интеграл в формулах (10.22) и (10.23) берется элементарно, если $q_g = 0$, т. е. если зародышеобразование происходит по закону первого порядка.

Аналогично можно провести расчет для зародышеобразования по определенному степенному закону, например когда $q_g = 1$. Оба случая рассмотрены в двух последующих разделах.

10.3.2.2. Зародышеобразование по закону первого порядка

а. Развитие процесса

Для зародышеобразования по закону первого порядка интеграл из соотношения (10.22) записывается в виде

$$I_0(t) = \int_0^t (t - \theta)^p e^{-k_{g1}\theta} d\theta. \quad (10.24)$$

Для вычисления этого выражения введем величину τ , равную произведению текущего времени t на константу зародышеобразования первого порядка k_{g1} :

$$\tau = k_{g1}t. \quad (10.25)$$

Находим

$$I_0(t) = \frac{p!}{k_{g1}^{p+1}} (-1)^{p+1} \left[e^{-\tau} - 1 + \tau \dots (-1)^{p+1} \frac{\tau^p}{p!} \right]. \quad (10.26)$$

Окончательно соотношение (10.22) преобразуется к виду

$$-\ln(1 - \alpha) = B_{p(0)} F_{p(0)}(\tau), \quad (10.27)$$

где безразмерная константа $B_{p(0)}$ и функция $F_{p(0)}(\tau)$ определяются формулами

$$B_{p(0)} = p! \frac{\varphi_f k_i^p v_0}{k_{g1}^p} \quad (10.28)$$

и

$$F_{p(0)}(\tau) = (-1)^{p+1} \left[e^{-\tau} - 1 + \tau \dots (-1)^{p+1} \frac{\tau^p}{p!} \right]. \quad (10.29)$$

Два индекса у символов B и F соответствуют: первый — закону роста зародышей, второй — условной величине, приписываемой показателю q_g в формуле (10.22) для зародышеобразования по закону первого порядка ($q_g = 0$). Соотношение (10.27) получено Аврами [1].

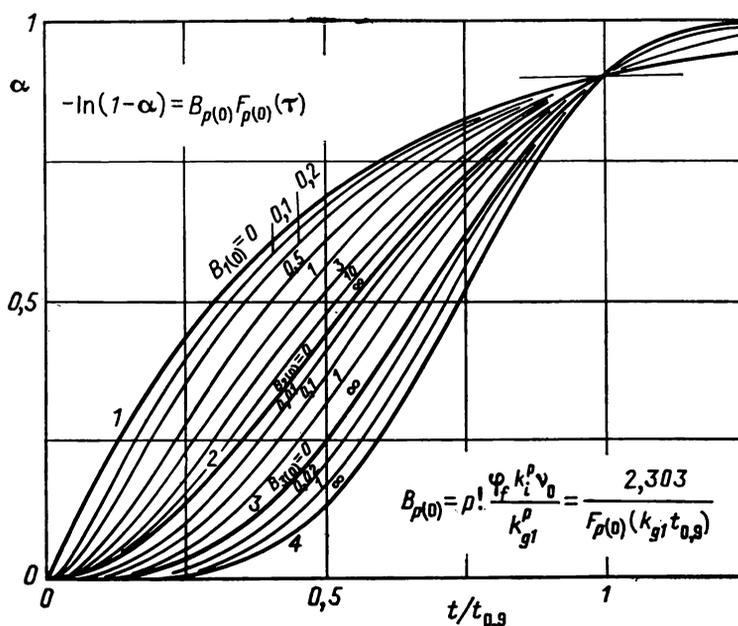


Рис. 10.6. Реакции, протекающие по механизму зародышеобразования первого порядка: одномерный, двухмерный и трехмерный рост зародышей.

В табл. 10.1 приведены значения функций $F_{p(0)}(\tau)$, соответствующих различным законам роста зародышей ($p = 1$, $p = 2$ и $p = 3$). Указаны некоторые значения, найденные Аврами, а также значения функции $F_{0(0)}(\tau)$, являющейся результатом дифференцирования $F_{1(0)}(\tau)$.

Действительно,

$$\frac{d}{d\tau} F_{p(0)}(\tau) = F_{p-1(0)}(\tau). \quad (10.30)$$

Это соотношение позволяет рассчитать выражение для скорости реакции $d\alpha/dt$ путем дифференцирования обеих частей уравнения (10.27).

Анализ уравнения (10.27) показывает, что общий характер протекания процесса определяется значением константы $B_{p(0)}$. На рис. 10.6 изображено развитие реакции для различных значений $B_{p(0)}$; использование приведенных координат $t/t_{0,9}$ и α позволяет показать искажение кривых, наблюдаемое при изменении $B_{p(0)}$.

Важно отметить, что рис. 10.6 суммирует результаты, относящиеся к трем типам роста зародышей: совокупность кривых, заключенных между кривыми 1 и 2, соответствует одномерному росту, между кривыми 2 и 3 — двухмерному и, наконец, между кривыми 3 и 4 — трехмерному.

Таблица 10.1

$$\text{Функция } F_{p(0)}(\tau) = (-1)^{p+1} \left[e^{-\tau} - 1 + \tau \dots + (-1)^{p+1} \frac{\tau^p}{p!} \right]$$

Следующая формула дает $F_{p(0)}(\tau)$ с точностью, большей чем 0,5%, для τ меньше 0,01:

$$F_{p(0)}(\tau) = \frac{\tau^{p+1}}{(p+1)!} \text{ при } \tau < 0,01 \text{ (для } p = 0, 1, 2 \text{ или } 3)$$

Если $\tau > 1000$, то можно получить $F_{p(0)}(\tau)$ с точностью, большей чем 0,3%, с помощью следующей формулы:

$$F_{p(0)}(\tau) = \frac{\tau^p}{p!} \text{ при } \tau > 1000 \text{ (для } p = 0, 1, 2 \text{ или } 3)$$

τ	$F_{0(0)}$	$F_{1(0)}$	$F_{2(0)}$	$F_{3(0)}$	τ	$F_{0(0)}$	$F_{1(0)}$	$F_{2(0)}$	$F_{3(0)}$
0	τ	$\frac{\tau^2}{2}$	$\frac{\tau^3}{6}$	$\frac{\tau^4}{24}$					
↑	↑	↑	↑	↑					
0,010	$9,950 \cdot 10^{-3}$	$4,983 \cdot 10^{-5}$	$1,662 \cdot 10^{-7}$	$4,158 \cdot 10^{-10}$	10	1,000	9,000	$4,100 \cdot 10$	$1,257 \cdot 10^2$
0,012	$1,193 \cdot 10^{-2}$	$7,171 \cdot 10^{-5}$	$2,871 \cdot 10^{-7}$	$8,619 \cdot 10^{-10}$	12	1,000	$1,100 \cdot 10$	$6,100 \cdot 10$	$2,270 \cdot 10^2$
0,014	$1,390 \cdot 10^{-2}$	$9,754 \cdot 10^{-5}$	$4,567 \cdot 10^{-7}$	$1,596 \cdot 10^{-9}$	14	1,000	$1,300 \cdot 10$	$8,500 \cdot 10$	$3,723 \cdot 10^2$
0,017	$1,686 \cdot 10^{-2}$	$1,437 \cdot 10^{-4}$	$8,154 \cdot 10^{-7}$	$3,468 \cdot 10^{-9}$	17	1,000	$1,600 \cdot 10$	$1,285 \cdot 10^2$	$6,903 \cdot 10^2$
0,020	$1,980 \cdot 10^{-2}$	$1,987 \cdot 10^{-4}$	$1,327 \cdot 10^{-6}$	$6,640 \cdot 10^{-9}$	20	1,000	$1,900 \cdot 10$	$1,810 \cdot 10^2$	$1,152 \cdot 10^3$
0,025	$2,469 \cdot 10^{-2}$	$3,099 \cdot 10^{-4}$	$2,588 \cdot 10^{-6}$	$1,619 \cdot 10^{-8}$	25	1,000	$2,400 \cdot 10$	$2,885 \cdot 10^2$	$2,316 \cdot 10^3$
0,030	$2,955 \cdot 10^{-2}$	$4,455 \cdot 10^{-4}$	$4,466 \cdot 10^{-6}$	$3,355 \cdot 10^{-8}$	30	1,000	$2,900 \cdot 10$	$4,210 \cdot 10^2$	$4,079 \cdot 10^3$
0,035	$3,439 \cdot 10^{-2}$	$6,054 \cdot 10^{-4}$	$7,084 \cdot 10^{-6}$	$6,208 \cdot 10^{-8}$	35	1,000	$3,400 \cdot 10$	$5,785 \cdot 10^2$	$6,567 \cdot 10^3$
0,040	$3,921 \cdot 10^{-2}$	$7,894 \cdot 10^{-4}$	$1,056 \cdot 10^{-5}$	$1,058 \cdot 10^{-7}$	40	1,000	$3,900 \cdot 10$	$7,610 \cdot 10^2$	$9,906 \cdot 10^3$

0,050	4,877 · 10 ⁻²	1,229 · 10 ⁻³	2,057 · 10 ⁻⁵	2,578 · 10 ⁻⁷	50	1,000	4,900 · 10	1,201 · 10 ³	1,963 · 10 ⁴
0,060	5,824 · 10 ⁻²	1,765 · 10 ⁻³	3,547 · 10 ⁻⁵	5,335 · 10 ⁻⁷	60	1,000	5,900 · 10	1,741 · 10 ³	3,426 · 10 ⁴
0,070	6,761 · 10 ⁻²	2,394 · 10 ⁻³	5,618 · 10 ⁻⁵	9,364 · 10 ⁻⁷	70	1,000	6,900 · 10	2,381 · 10 ³	5,479 · 10 ⁴
0,080	7,688 · 10 ⁻²	3,116 · 10 ⁻³	8,365 · 10 ⁻⁵	1,678 · 10 ⁻⁶	80	1,000	7,900 · 10	3,121 · 10 ³	8,221 · 10 ⁴
0,10	9,516 · 10 ⁻²	4,837 · 10 ⁻³	1,626 · 10 ⁻⁴	4,085 · 10 ⁻⁶	100	1,000	9,900 · 10	4,901 · 10 ³	1,618 · 10 ⁵
0,12	1,131 · 10 ⁻¹	6,920 · 10 ⁻³	2,796 · 10 ⁻⁴	8,437 · 10 ⁻⁶	120	1,000	1,190 · 10 ²	7,081 · 10 ³	2,809 · 10 ⁵
0,14	1,306 · 10 ⁻¹	9,358 · 10 ⁻³	4,418 · 10 ⁻⁴	1,557 · 10 ⁻⁵	140	1,000	1,390 · 10 ²	9,661 · 10 ³	4,477 · 10 ⁵
0,17	1,563 · 10 ⁻¹	1,366 · 10 ⁻²	7,852 · 10 ⁻⁴	3,365 · 10 ⁻⁵	170	1,000	1,690 · 10 ²	1,428 · 10 ⁴	8,045 · 10 ⁵
0,20	1,813 · 10 ⁻¹	1,873 · 10 ⁻²	1,269 · 10 ⁻³	6,409 · 10 ⁻⁵	200	1,000	1,990 · 10 ²	1,980 · 10 ⁴	1,313 · 10 ⁶
0,25	2,212 · 10 ⁻¹	2,880 · 10 ⁻²	2,449 · 10 ⁻³	1,550 · 10 ⁻⁴	250	1,000	2,490 · 10 ²	3,100 · 10 ⁴	2,573 · 10 ⁶
0,30	2,592 · 10 ⁻¹	4,082 · 10 ⁻²	4,182 · 10 ⁻³	3,183 · 10 ⁻⁴	300	1,000	2,990 · 10 ²	4,470 · 10 ⁴	4,455 · 10 ⁶
0,35	2,953 · 10 ⁻¹	5,469 · 10 ⁻²	6,562 · 10 ⁻³	5,840 · 10 ⁻⁴	350	1,000	3,490 · 10 ²	6,090 · 10 ⁴	7,083 · 10 ⁶
0,40	3,297 · 10 ⁻¹	7,032 · 10 ⁻²	9,680 · 10 ⁻³	9,870 · 10 ⁻⁴	400	1,000	3,990 · 10 ²	7,960 · 10 ⁴	1,059 · 10 ⁷
0,50	3,935 · 10 ⁻¹	1,065 · 10 ⁻¹	1,847 · 10 ⁻²	2,365 · 10 ⁻³	500	1,000	4,990 · 10 ²	1,245 · 10 ⁵	2,071 · 10 ⁷
0,60	4,512 · 10 ⁻¹	1,488 · 10 ⁻¹	3,119 · 10 ⁻²	4,812 · 10 ⁻³	600	1,000	5,990 · 10 ²	1,794 · 10 ⁵	3,582 · 10 ⁷
0,70	5,034 · 10 ⁻¹	1,966 · 10 ⁻¹	4,841 · 10 ⁻²	8,752 · 10 ⁻³	700	1,000	6,990 · 10 ²	2,443 · 10 ⁵	5,692 · 10 ⁷
0,80	5,507 · 10 ⁻¹	2,493 · 10 ⁻¹	7,067 · 10 ⁻²	1,466 · 10 ⁻²	800	1,000	7,990 · 10 ²	3,192 · 10 ⁵	8,501 · 10 ⁷
1,0	6,321 · 10 ⁻¹	3,679 · 10 ⁻¹	1,321 · 10 ⁻¹	3,455 · 10 ⁻²	1 000	1,000	9 990 · 10 ²	4,990 · 10 ⁵	1,662 · 10 ⁸
1,2	6,988 · 10 ⁻¹	5,012 · 10 ⁻¹	2,188 · 10 ⁻¹	6,919 · 10 ⁻²	↓	↓	↓	↓	↓
1,4	7,534 · 10 ⁻¹	6,466 · 10 ⁻¹	3,334 · 10 ⁻¹	1,239 · 10 ⁻¹	∞	1	τ	$\frac{\tau^2}{2}$	$\frac{\tau^3}{6}$
1,7	8,173 · 10 ⁻¹	8,827 · 10 ⁻¹	5,623 · 10 ⁻¹	2,565 · 10 ⁻¹					
2,0	8,647 · 10 ⁻¹	1,135	8,647 · 10 ⁻¹	1,687 · 10 ⁻¹					
2,5	9,179 · 10 ⁻¹	1,582	1,543	1,061					
3,0	9,502 · 10 ⁻¹	2,049	2,450	2,050					
3,5	9,698 · 10 ⁻¹	2,530	3,595	3,551					
4,0	9,817 · 10 ⁻¹	3,018	4,982	5,685					
5,0	9,933 · 10 ⁻¹	4,007	8,493	1,234 · 10					
6,0	9,975 · 10 ⁻¹	5,002	1,300 · 10	2,300 · 10					
7,0	9,991 · 10 ⁻¹	6,001	1,850 · 10	3,867 · 10					
8,0	9,997 · 10 ⁻¹	7,000	2,500 · 10	6,033 · 10					

Графики в приведенных координатах α и ω не были построены, так как подобный график имеет смысл только для одномерного роста зародышей. В других случаях рассчитанные кривые расположены слишком близко друг от друга и едва ли могут быть полезными в кинетическом исследовании. Например, при трехмерном росте зародышей вся сетка кривых заключена между кривыми 3 и 4 (рис. 10.5).

б. Предельные случаи: мгновенное зародышеобразование и зародышеобразование с постоянной скоростью

Уравнение процесса значительно упрощается, если зародышеобразование происходит почти мгновенно или, наоборот, настолько медленно, что его скорость можно считать существенно постоянной.

Случай *почти мгновенного* зародышеобразования характеризуется высоким значением константы зародышеобразования k_{g1} , т. е. низким значением константы $B_{p(0)}$. Во всей экспериментальной области значение τ , рассчитанное по формуле (10.25), велико; используя приближения, сделанные при составлении табл. 10.1, можно записать

$$-\ln(1 - \alpha) = B_{p(0)} \frac{\tau^p}{p!} \quad (10.31)$$

или, подставляя значения констант,

$$-\ln(1 - \alpha) = v_0 \Phi_j k_i^p t^p. \quad (10.32)$$

Эту формулу следует рассматривать как вырожденную форму соотношения, описывающего процессы с зародышеобразованием по закону первого порядка. Однако его можно получить и непосредственно, что дает преимущество, связанное с уточнением смысла. Для мгновенного зародышеобразования все зародыши имеют одинаковый возраст t и в силу этого одни и те же размеры и объем $\Phi_j k_i^p t^p$. Фиктивная степень превращения, равная фиктивному объему разложившегося вещества в расчете на v_0 зародышей, заключенных в единице объема, определяется выражением $\gamma_0 \Phi_j k_i^p t^p$: оно соответствует соотношению (10.32).

Надо отметить, что этот тип зародышеобразования ввиду его быстроты не оказывает влияния на протекание процесса. Здесь играет роль только число зародышей в единице объема v_0 .

Кривые 1, 2 и 3 на рис. 10.6 соответствуют тем частным типам кинетики, когда наблюдается соответственно одно-, двух- и трехмерный рост зародышей. Эти кривые совпадают с кривыми на рис. 10.4, имеющими те же номера, но относящимися к различным процессам.

Зародышеобразование с *существенно постоянной* скоростью характеризуется, наоборот, низким значением k_{g1} и повышенным значением $B_{p(0)}$. Значение τ мало; учитывая приближенную формулу функции $F_{p(0)}(\tau)$ для этих условий, можно записать

$$-\ln(1 - \alpha) = B_{p(0)} \frac{\tau^{p+1}}{(p+1)!} \quad (10.33)$$

или

$$-\ln(1 - \alpha) = \frac{\Phi_j k_i^p k_{g1} v_0}{p+1} t^{p+1}. \quad (10.34)$$

Рассмотренный случай очень напоминает зародышеобразование с равномерным распределением вероятности по объему, происходящее с постоянной скоростью (разд. 10.3.1.1). Поскольку константа k_{g1} мала, лишь незначительная доля потенциальных зародышей активируется в ходе реакции. Их концентрация остается постоянной, если не учитывать эффекта поглощения;

неизменна и скорость зародышеобразования, которая пропорциональна концентрации потенциальных зародышей. Процесс протекает точно так же, как если бы он происходил по механизму одновременного начала зародышеобразования по всей поверхности, происходящего с постоянной скоростью, определяемой параметром $k'_{g0} = k_{g1}v_0$.

Кривые 2, 3 и 4 на рис. 10.6 изображают ход реакций, которые описываются формулой (10.34). Эти кривые совпадают с кривыми, приведенными на рис. 10.4.

в. Применение результатов

Из уравнения (10.27) следует, что протекание реакций с зародышеобразованием по закону первого порядка зависит от трех параметров: показателя p , соответствующего закону роста зародышей, константы $B_{p(0)}$ и константы зародышеобразования k_{g1} , устанавливающей соответствие между истинным временем и величиной τ [формула (10.25)].

В принципе показатель p определяется просто: прямое наблюдение зародышей показывает, является ли их рост одно-, двух- или трехмерным. Несомненно, что положение экспериментальной кривой относительно совокупности кривых на рис. 10.6 также определяет значение p , однако, по-видимому, предпочтительнее использовать прямые методы во избежание любых неясностей, связанных с истинной природой изучаемой реакции: различные способы роста зародышей могут привести к весьма близким кривым (например, кривая с $B_{2(p1)} = 10$ ($p = 2$) на рис. 10.13 почти целиком расположена в пределах совокупности кривых на рис. 10.6, соответствующих $p = 3$).

Рассмотрим, каким образом из данных, относящихся к характеру протекания процесса, можно определить другие параметры.

Если имеют дело с одним из вырожденных случаев, описываемых формулами (10.32) или (10.34), то задача полностью аналогична той, которая возникает, когда зародышеобразование происходит с равномерным по объему распределением вероятности. Кривая, описывающая общий характер протекания процесса во времени, позволяет определить только произведения констант $v_0\phi k_i^p$ или $\phi k_i^p k_{g1}v_0/(p+1)$. Для выделения кинетических констант следует использовать уже упомянутые общие методы.

В общем случае можно определить константу $B_{p(0)}$, нанося экспериментальную кривую на рис. 10.6: совпадение с одной из теоретических кривых совокупности дает значение $B_{p(0)}$. Для нахождения k_{g1} нужно использовать следующее соотношение, выводимое из уравнения (10.27):

$$F_{p(0)}(k_{g1}t_{\alpha^*}) = \frac{-\ln(1-\alpha^*)}{B_{p(0)}} \quad (10.35)$$

Зная значение $F_{p(0)}$ для данной степени превращения α^* , получают соответствующее значение произведения $k_{g1}t_{\alpha^*}$; поскольку время t_{α^*} , необходимое для достижения степени превращения α^* , известно, находим k_{g1} . Кривые на рис. 10.6 расположены близко друг от друга, поэтому трудно определить $B_{p(0)}$ с хорошей точностью, что значительно ограничивает область применимости метода.

Можно было бы также попытаться использовать упрощение для крайних стадий реакции, когда t достаточно мало или достаточно велико, так что становятся применимыми формулы (10.33) и (10.31). Эта возможность упоминается иногда в работах по кинетике гетерогенных реакций. Однако следует подчеркнуть, что эта экспериментальная область, в которой эти выражения справедливы, вообще говоря, недоступна измерениям. Например, когда константа $B_{p(0)}$ равна единице, формула (10.33) выполняется только до степеней превращения порядка десяти тысячных. Что же касается формулы (10.31), то она применима к временам, в 100 раз большим времени,

необходимого для достижения степени превращения 90%, т. е. когда реакция фактически закончилась.

Изучение функций $F_{p(0)}(\tau)$ показывает, что почти невозможно наблюдать упрощение кинетических соотношений в конце реакции. Лишь в исключительных случаях для описания начала реакции можно использовать формулу (10.33): чтобы получить точность 1 или 5%, τ должно быть меньше 0,03 и 0,15 для одномерного, меньше 0,04 или 0,20 для двухмерного и меньше 0,05 или 0,25 для трехмерного роста зародышей.

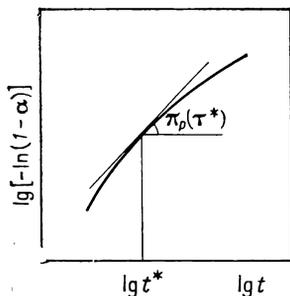


Рис. 10.7.

Таким образом, для изучения кинетики реакции необходимо прибегнуть к специальным методам.

В общем случае кинетическое поведение процесса следует закону, промежуточному между законами для малого τ [формула (10.33)] и большого τ [формула (10.31)]. Можно думать, что в этом случае выражение $-\ln(1-\alpha)$ изменяется пропорционально некоторой степени τ , заключенной между $(p+1)$ и p . Значение этого показателя степени определяет область изменения параметра τ и, как следствие этого, константы зародышеобразования k_{g1} .

Можно также рассчитать наклон кривой, изображающей зависимость логарифма $-\ln(1-\alpha)$ от логарифма времени (рис. 10.7). Этот результат получают путем дифференцирования следующего уравнения, вытекающего из соотношения (10.27):

$$\lg[-\ln(1-\alpha)] = \lg B_{p(0)} + \lg F_{p(0)}(\tau). \quad (10.36)$$

Разделив обе части полученного уравнения на $d \lg t$, равное $d \lg \tau$, находим

$$\frac{d \lg[-\ln(1-\alpha)]}{d \lg t} = \frac{\tau F_{p-1(0)}(\tau)}{F_{p(0)}(\tau)}. \quad (10.37)$$

В этом соотношении можно использовать и натуральные, и десятичные логарифмы: выражение $-\ln(1-\alpha)$ можно заменить на $-\lg(1-\alpha)$. Предположим

$$\pi_{p(0)}(\tau) = \frac{\tau F_{p-1(0)}(\tau)}{F_{p(0)}(\tau)}. \quad (10.38)$$

Изобразив экспериментальную кривую в координатах, использованных при построении рис. 10.7, измеряют наклон в точке, соответствующей произвольно выбранному моменту времени t^* . Полученная величина равна $\pi_{p(0)}(\tau^*)$, где τ^* — параметр, связанный с t^* соотношением (10.25). Зная величину функции $\pi_{p(0)}(\tau)$, определяемой соотношением (10.38), можно рассчитать параметр τ^* и найти константу зародышеобразования k_{g1} :

$$k_{g1} = \frac{\tau^*}{t^*} \quad (10.39)$$

Для определения τ^* удобнее использовать графическое представление функции $\pi_{p(0)}(\tau)$, чем таблицы. Подобный график изображен на рис. 10.8 для трех типов роста зародышей.

Другой метод, основанный на тех же самых выводах, позволяет точнее определить k_{g1} . Если разделить почленно уравнение (10.27) на уравнение

$$k_{g1}^p t^p = \tau^p,$$

полученное из выражения (10.25), то найдем

$$\frac{-\ln(1-\alpha)}{k_{g1}^p t^p} = B_{p(0)} \frac{F_{p(0)}(\tau)}{\tau^p}. \quad (10.40)$$

Снова разделив почленно это уравнение на аналогичное уравнение, записанное для некоторого конкретного времени t^* , получим

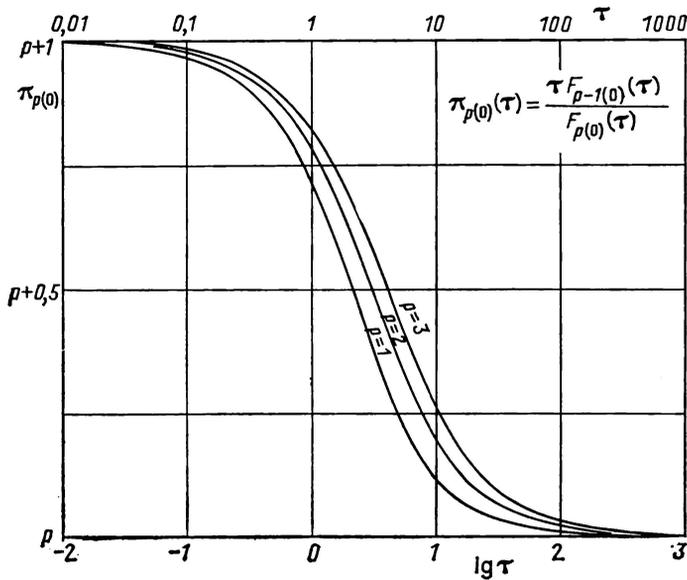
$$\frac{\lg(1-\alpha)}{\lg(1-\alpha_{t^*})} \left(\frac{t^*}{t}\right)^p = \frac{F_{p(0)}(\tau)}{F_{p(0)}(\tau^*)} \left(\frac{\tau^*}{\tau}\right)^p \quad (10.41)$$

(в этом выражении можно использовать и натуральные, и десятичные логарифмы).

Рассмотрим функцию

$$f_{p(0)}(\tau, \tau^*) = \frac{F_{p(0)}(\tau)}{F_{p(0)}(\tau^*)} \left(\frac{\tau^*}{\tau}\right)^p \quad (10.42)$$

Можно построить совокупность кривых, соответствующих зависимости функции $f_{p(0)}(\tau, \tau^*)$ от отношения τ/τ^* для различных значений τ^* . Это было



Р и с. 10.8. Функции $\pi_{p(0)}(\tau)$.

сделано для случая трехмерного роста зародышей, совокупность кривых приведена на рис. 10.9.

Введем теперь экспериментальную величину

$$G_p(t) = \frac{\lg(1-\alpha)}{t^p} \quad (10.43)$$

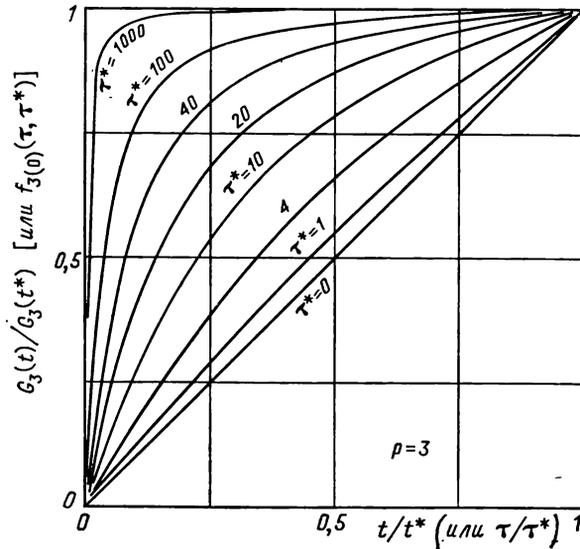
Если изобразить графически зависимость отношения $G_p(t)/G_p(t^*)$ от t/t^* (т. е. от τ/τ^*), то экспериментальные точки должны попасть на одну из теоретических кривых, определяемых соотношением (10.42), — на кривую, соответствующую τ^* . Найдя таким образом τ^* , определяют k_{g1} по формуле (10.39).

Поскольку константа k_{g1} определена с помощью одного из двух описанных методов, можно рассчитать сложную константу $B_{p(0)}$ из соотношения

$$B_{p(0)} = \frac{-\ln(1-\alpha_{t^*})}{F_{p(0)}(\tau^*)} \quad (10.44)$$

Используя формулу (10.28), характеризующую эту константу, получают значение произведения $\varphi_f k_f^p v_0$.

Отметим, что ни один из приведенных расчетов не позволяет определить отдельно все кинетические константы; это обусловлено тем, что математическая функция, описывающая процесс, зависит только от трех параметров, тогда как с кинетической точки зрения можно выделить пять основных констант. Как и в случае зародышеобразования с равномерным распределением вероятности по объему, для определения основных констант следует



Р и с. 10.9. Функция $f_{3(0)}$ (τ , τ^*) (трехмерный рост).

прибегнуть к общим методам выделения (гл. 7). Исследуя суммарную кинетику процесса, можно оценить константу зародышеобразования k_{g1} и найти соотношение между другими основными константами.

10.3.2.3. Зародышеобразование по степенному закону ($q_g = 1$)

Рассмотрим зародышеобразование, происходящее по определенному степенному закону, когда $q_g = 1$:

$$\frac{d\gamma_f}{dt} = k_g v_0 t \exp\left(-\frac{k_g}{2} t^2\right).$$

Вычисления совершенно аналогичны расчетам, проведенным для зародышеобразования по закону первого порядка. Поэтому здесь они подробно не обсуждаются.

а. Кинетика процесса

Как и в предыдущем разделе, определяем приведенную величину τ :

$$\tau = \sqrt{\frac{k_g}{2}} t \quad (10.45)$$

и находим, что кинетика процесса описывается выражением вида

$$-\ln(1 - \alpha) = B_{p(p1)} F_{p(p1)}(\tau). \quad (10.46)$$

Безразмерная постоянная $B_{p(p1)}$ определяется соотношением

$$B_{p(p1)} = p! \varphi_i k_i^p v_0 \left(\frac{2}{k_g}\right)^{p/2}. \quad (10.47)$$

Что касается функций $F_{p(p1)}$, то их можно выразить двумя разными способами — или путем разложения в ряд, или с помощью следующих функций:

$$\mathcal{E}(\tau) = e^{-\tau^2}, \quad (10.48)$$

$$\mathcal{J}(\tau) = \int_0^\tau e^{-\xi^2} d\xi. \quad (10.49)$$

Находим

$$F_{0(p1)}(\tau) = \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} \frac{\tau^{2j}}{j!}, \quad (10.50)$$

$$F_{1(p1)}(\tau) = \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} \frac{\tau^{2j+1}}{j!(2j+1)}, \quad (10.51)$$

$$F_{2(p1)}(\tau) = \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} \frac{\tau^{2j+2}}{j!(2j+1)(2j+2)}, \quad (10.52)$$

$$F_{3(p1)}(\tau) = \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} \frac{\tau^{2j+3}}{j!(2j+1)(2j+2)(2j+3)} \quad (10.53)$$

и

$$F_{0(p1)}(\tau) = 1 - \mathcal{E}(\tau), \quad (10.54)$$

$$F_{1(p1)}(\tau) = \tau - \mathcal{J}(\tau), \quad (10.55)$$

$$F_{2(p1)}(\tau) = \frac{1}{2} [\tau^2 + 1 - \mathcal{E}(\tau) - 2\tau\mathcal{J}(\tau)], \quad (10.56)$$

$$F_{3(p1)}(\tau) = \frac{1}{12} [2\tau^3 + 6\tau - 6\tau^2\mathcal{J}(\tau) - 3\mathcal{J}(\tau) - 3\tau\mathcal{E}(\tau)]. \quad (10.57)$$

Функции $F_{p(p1)}$ удовлетворяют соотношению, аналогичному соотношению, найденному в предыдущем разделе для функций $F_{p(0)}$:

$$\frac{d}{d\tau} F_{p(p1)}(\tau) = F_{p-1(p1)}(\tau). \quad (10.58)$$

В табл. 10.2 приведены различные значения функции $F_{p(p1)}(\tau)$.

Рис. 10.10—10.15 иллюстрируют кинетическое поведение реакций, описываемых уравнением (10.46). Эти графики характеризуют одномерный (рис. 10.10 и 10.11), двухмерный (рис. 10.12 и 10.13) и трехмерный (рис. 10.14 и 10.15) рост зародышей. Кривые рассчитаны для различных значений сложных констант $B_{p(p1)}$.

6. Предельные случаи

Если константа зародышеобразования k_g велика (что соответствует малому значению константы $B_{p(p1)}$), то значение τ также велико в экспериментальной области. Тогда функции $F_{p(p1)}$ допускают простое приближение (табл. 10.2); можно записать

$$-\ln(1 - \alpha) = B_{p(p1)} \frac{\tau^p}{p!}. \quad (10.59)$$

Эта формула, аналогичная соотношению (10.31), характеризует почти мгновенную активацию v_0 зародышей, заключенных в единице объема; подставляя в нее значения параметров $B_{p(p1)}$ и τ , снова приходим к соотношению (10.32). Кривые 1, 2 и 3 на рис. 10.10—10.15 соответствуют этому частному варианту кинетики процесса.

Таблица 10.2

ФУНКЦИИ $F_{p(p1)}(\tau)$

В указанных ниже областях следующие формулы представляют функции $F_{p(p1)}(\tau)$ с точностью, большей чем значение, указанное в скобках:
 для $\tau < 0,01$

$$F_{0(p1)}(\tau) = \tau^2 \quad (0,5\%)$$

$$F_{1(p1)}(\tau) = \frac{\tau^3}{3} \quad (0,4\%)$$

$$F_{2(p1)}(\tau) = \frac{\tau^4}{12} \quad (0,2\%)$$

$$F_{3(p1)}(\tau) = \frac{\tau^5}{60} \quad (0,2\%)$$

для $\tau < 1000$

$$F_{0(p1)}(\tau) = 1 \quad (\sim 0,1\% \text{ для } \tau > 3)$$

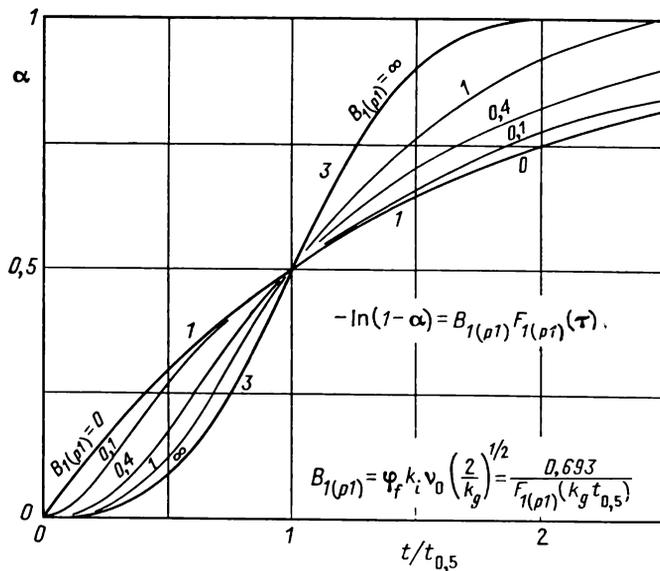
$$F_{1(p1)}(\tau) = \tau \quad (0,1\%)$$

$$F_{2(p1)}(\tau) = \frac{\tau^2}{2} \quad (0,2\%)$$

$$F_{3(p1)}(\tau) = \frac{\tau^3}{6} \quad (0,3\%)$$

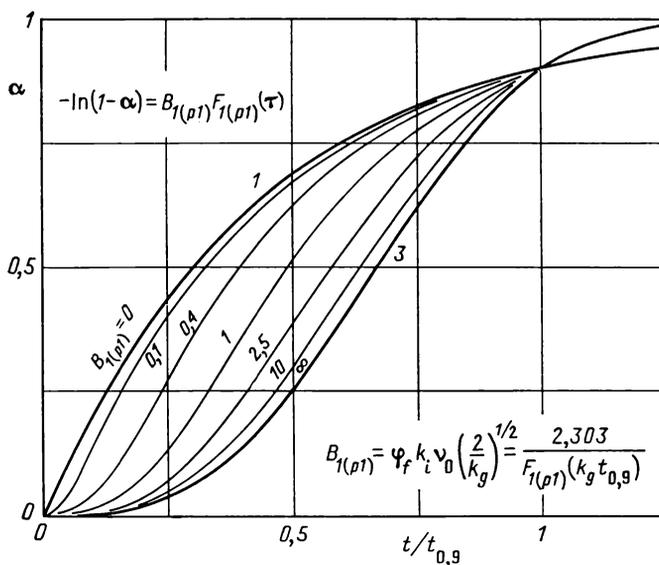
τ	$F_{0(p1)}$	$F_{1(p1)}$	$F_{2(p1)}$	$F_{3(p1)}$	τ	$F_{0(p1)}$	$F_{1(p1)}$	$F_{2(p1)}$	$F_{3(p1)}$
0	τ^2	$\frac{\tau^3}{3}$	$\frac{\tau^4}{12}$	$\frac{\tau^5}{60}$					
\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow					
0,010	$1,000 \cdot 10^{-4}$	$3,333 \cdot 10^{-7}$	$8,333 \cdot 10^{-10}$	$1,667 \cdot 10^{-12}$	10	1,000	9,114	$4,164 \cdot 10$	$1,271 \cdot 10^2$
0,012	$1,440 \cdot 10^{-4}$	$5,760 \cdot 10^{-7}$	$1,728 \cdot 10^{-9}$	$4,147 \cdot 10^{-12}$	12	1,000	1,111 · 10	$6,186 \cdot 10$	$2,300 \cdot 10^2$
0,014	$1,960 \cdot 10^{-4}$	$9,146 \cdot 10^{-7}$	$3,201 \cdot 10^{-9}$	$8,964 \cdot 10^{-12}$	14	1,000	1,311 · 10	$8,609 \cdot 10$	$3,773 \cdot 10^2$
0,017	$2,890 \cdot 10^{-4}$	$1,638 \cdot 10^{-6}$	$6,960 \cdot 10^{-9}$	$2,366 \cdot 10^{-11}$	17	1,000	1,611 · 10	$1,299 \cdot 10^2$	$6,990 \cdot 10^2$
0,020	$3,999 \cdot 10^{-4}$	$2,667 \cdot 10^{-6}$	$1,333 \cdot 10^{-8}$	$5,333 \cdot 10^{-11}$	20	1,000	1,911 · 10	$1,828 \cdot 10^2$	$1,166 \cdot 10^3$
0,025	$6,248 \cdot 10^{-4}$	$5,207 \cdot 10^{-6}$	$3,255 \cdot 10^{-8}$	$1,628 \cdot 10^{-10}$	25	1,000	2,411 · 10	$2,908 \cdot 10^2$	$2,340 \cdot 10^3$

0,030	8,996 · 10 ⁻⁴	8,998 · 10 ⁻⁶	6,749 · 10 ⁻⁸	4,050 · 10 ⁻¹⁰	30	1,000	2,911 · 10	4,239 · 10 ²	4,116 · 10 ³
0,035	1,218 · 10 ⁻³	1,429 · 10 ⁻⁵	1,250 · 10 ⁻⁷	8,753 · 10 ⁻¹⁰	35	1,000	3,411 · 10	5,820 · 10 ²	6,620 · 10 ³
0,040	1,599 · 10 ⁻³	2,132 · 10 ⁻⁵	2,133 · 10 ⁻⁷	1,706 · 10 ⁻⁹	40	1,000	3,911 · 10	7,650 · 10 ²	9,977 · 10 ³
0,050	2,497 · 10 ⁻³	4,164 · 10 ⁻⁵	5,206 · 10 ⁻⁷	5,206 · 10 ⁻⁹	50	1,000	4,911 · 10	1,206 · 10 ³	1,975 · 10 ⁴
0,060	3,594 · 10 ⁻³	7,192 · 10 ⁻⁵	1,079 · 10 ⁻⁶	1,295 · 10 ⁻⁸	60	1,000	5,911 · 10	1,747 · 10 ³	3,443 · 10 ⁴
0,070	4,888 · 10 ⁻³	1,142 · 10 ⁻⁴	1,999 · 10 ⁻⁶	2,799 · 10 ⁻⁸	70	1,000	6,911 · 10	2,388 · 10 ³	5,503 · 10 ⁴
0,080	6,380 · 10 ⁻³	1,703 · 10 ⁻⁴	3,409 · 10 ⁻⁶	5,456 · 10 ⁻⁸	80	1,000	7,911 · 10	3,130 · 10 ³	8,254 · 10 ⁴
0,10	9,950 · 10 ⁻³	3,323 · 10 ⁻⁴	8,317 · 10 ⁻⁶	1,664 · 10 ⁻⁷	100	1,000	9,911 · 10	4,912 · 10 ³	1,623 · 10 ⁵
0,12	1,427 · 10 ⁻²	5,735 · 10 ⁻⁴	1,723 · 10 ⁻⁵	4,139 · 10 ⁻⁷	120	1,000	1,191 · 10 ²	7,094 · 10 ³	2,817 · 10 ⁵
0,14	1,941 · 10 ⁻²	9,093 · 10 ⁻⁴	3,189 · 10 ⁻⁵	8,939 · 10 ⁻⁷	140	1,000	1,391 · 10 ²	9,676 · 10 ³	4,487 · 10 ⁵
0,17	2,848 · 10 ⁻²	1,624 · 10 ⁻³	6,920 · 10 ⁻⁵	2,357 · 10 ⁻⁶	170	1,000	1,691 · 10 ²	1,430 · 10 ⁴	8,061 · 10 ⁵
0,20	3,921 · 10 ⁻²	2,635 · 10 ⁻³	1,323 · 10 ⁻⁴	5,303 · 10 ⁻⁶	200	1,000	1,991 · 10 ²	1,982 · 10 ⁴	1,316 · 10 ⁶
0,25	6,068 · 10 ⁻²	5,112 · 10 ⁻³	3,215 · 10 ⁻⁴	1,613 · 10 ⁻⁵	250	1,000	2,491 · 10 ²	3,103 · 10 ⁴	2,577 · 10 ⁶
0,30	8,607 · 10 ⁻²	8,762 · 10 ⁻³	6,630 · 10 ⁻⁴	3,999 · 10 ⁻⁵	300	1,000	2,991 · 10 ²	4,473 · 10 ⁴	4,460 · 10 ⁶
0,35	1,153 · 10 ⁻¹	1,378 · 10 ⁻²	1,221 · 10 ⁻³	8,603 · 10 ⁻⁵	350	1,000	3,491 · 10 ²	6,094 · 10 ⁴	7,092 · 10 ⁶
0,40	1,479 · 10 ⁻¹	2,035 · 10 ⁻²	2,117 · 10 ⁻³	1,669 · 10 ⁻⁴	400	1,000	3,991 · 10 ²	7,965 · 10 ⁴	1,060 · 10 ⁷
0,50	2,212 · 10 ⁻¹	3,872 · 10 ⁻²	4,959 · 10 ⁻³	5,029 · 10 ⁻⁴	500	1,000	4,991 · 10 ²	1,246 · 10 ⁵	2,072 · 10 ⁷
0,60	3,023 · 10 ⁻¹	6,485 · 10 ⁻²	1,007 · 10 ⁻²	1,233 · 10 ⁻³	600	1,000	5,991 · 10 ²	1,795 · 10 ⁵	3,559 · 10 ⁷
0,70	3,874 · 10 ⁻¹	9,931 · 10 ⁻²	1,821 · 10 ⁻²	2,618 · 10 ⁻³	700	1,000	6,991 · 10 ²	2,444 · 10 ⁵	5,695 · 10 ⁷
0,80	4,727 · 10 ⁻¹	1,423 · 10 ⁻¹	3,037 · 10 ⁻²	5,005 · 10 ⁻³	800	1,000	7,991 · 10 ²	3,193 · 10 ⁵	8,505 · 10 ⁷
1,0	6,321 · 10 ⁻¹	2,532 · 10 ⁻¹	6,924 · 10 ⁻²	1,458 · 10 ⁻²	1 000	1,000	9,991 · 10 ²	4,991 · 10 ⁵	1,662 · 10 ⁸
1,2	7,631 · 10 ⁻¹	3,933 · 10 ⁻¹	1,335 · 10 ⁻¹	3,439 · 10 ⁻²	↓	↓	↓	↓	↓
1,4	8,591 · 10 ⁻¹	5,560 · 10 ⁻¹	2,281 · 10 ⁻¹	7,000 · 10 ⁻²	∞	∞	τ	$\frac{\tau^2}{2}$	$\frac{\tau^3}{6}$
1,7	9,444 · 10 ⁻¹	8,281 · 10 ⁻¹	4,349 · 10 ⁻¹	1,673 · 10 ⁻¹					
2,0	9,817 · 10 ⁻¹	1,118	7,266 · 10 ⁻¹	3,395 · 10 ⁻¹					
2,5	9,981 · 10 ⁻¹	1,614	1,409	8,631 · 10 ⁻¹					
3,0	9,999 · 10 ⁻¹	2,114	2,341	1,790					
3,5	1,000	2,614	3,523	3,246					
4,0	1,000	3,114	4,955	5,356					
5,0	1,000	4,114	8,569	1,203 · 10					
6,0	1,000	5,114	1,318 · 10	2,283 · 10					
7,0	1,000	6,114	1,880 · 10	3,873 · 10					
8,0	1,000	7,114	2,541 · 10	6,075 · 10					



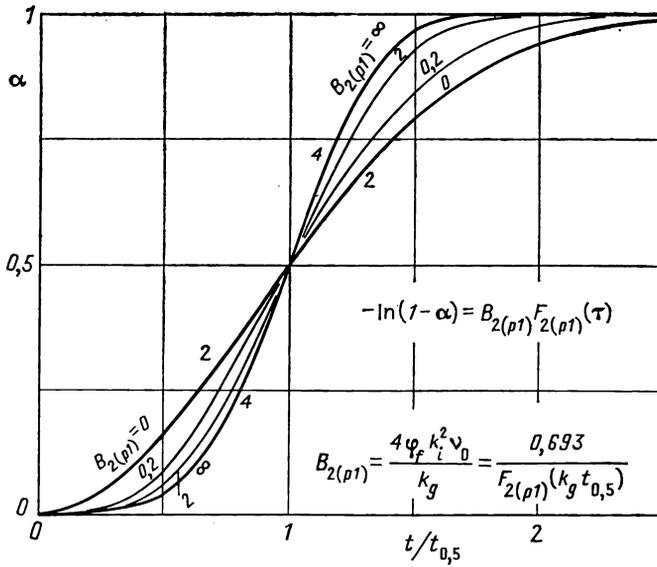
Р и с. 10.10. Реакции, протекающие по механизму зародышеобразования путем активации потенциальных зародышей, происходящей по степенному закону с $q_g = 1$. Одномерный рост.

Зависимость степени превращения от величины $t/t_{0,5}$.

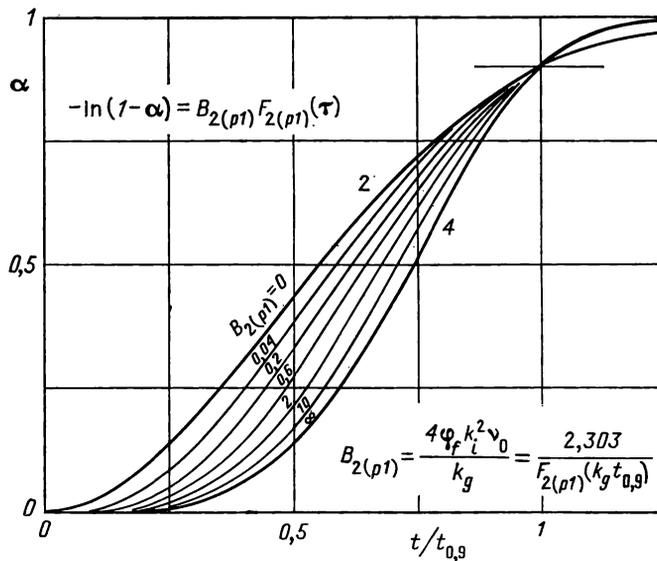


Р и с. 10.11. Реакции, протекающие по механизму зародышеобразования путем активации потенциальных зародышей, происходящей по степенному закону с $q_g = 1$. Одномерный рост.

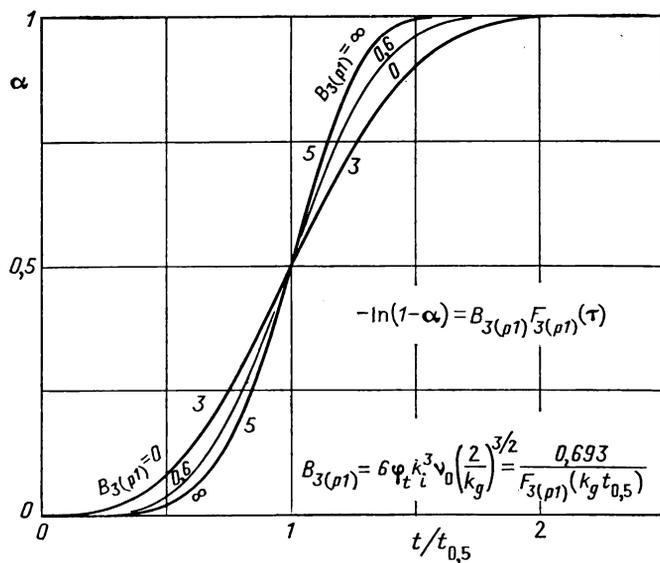
Зависимость степени превращения от величины $t/t_{0,9}$.



Р и с. 10.12. Реакции, протекающие по механизму зародышеобразования путем активации потенциальных зародышей, происходящей по степенному закону с $q_g = 1$. Двухмерный рост.
 Зависимость степени превращения от величины $t/t_{0,5}$.

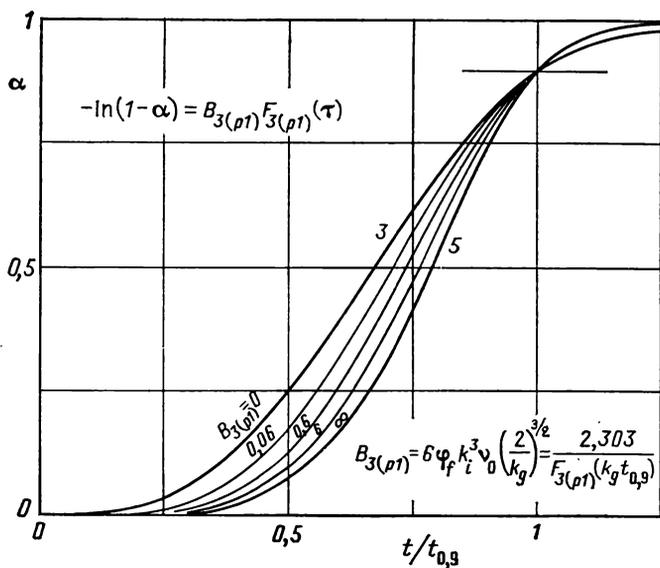


Р и с. 10.13. Реакции, протекающие по механизму зародышеобразования путем активации потенциальных зародышей, происходящей по степенному закону с $q_g = 1$. Двухмерный рост.
 Зависимость степени превращения от величины $t/t_{0,9}$.



Р и с. 10.14. Реакции, протекающие по механизму зародышеобразования путем активации потенциальных зародышей, происходящей по степенному закону с $q_g = 1$. Трехмерный рост.

Зависимость степени превращения от величины $t/t_{0,5}$.



Р и с. 10.15. Реакции, протекающие по механизму зародышеобразования путем активации потенциальных зародышей, происходящей по степенному закону с $q_g = 1$. Трехмерный рост.

Зависимость степени превращения от величины $t/t_{0,9}$.

Если же, наоборот, константа k_g мала (что соответствует повышенному значению $B_{p(p1)}$), то значение τ также остается очень небольшим; тогда получим следующие приближенные кинетические выражения:

$$-\ln(1-\alpha) = B_{1(p1)} \frac{\tau^3}{3}, \quad (10.60)$$

$$-\ln(1-\alpha) = B_{2(p1)} \frac{\tau^4}{12}, \quad (10.61)$$

$$-\ln(1-\alpha) = B_{3(p1)} \frac{\tau^5}{60}, \quad (10.62)$$

Заменяя константы их выражениями через кинетические параметры, находим

$$-\ln(1-\alpha) = \frac{\varphi_f k_i k_g v_0}{6} t^3, \quad (10.63)$$

$$-\ln(1-\alpha) = \frac{\varphi_f k_i^2 k_g v_0}{12} t^4, \quad (10.64)$$

$$-\ln(1-\alpha) = \frac{\varphi_f k_i^3 k_g v_0}{20} t^5. \quad (10.65)$$

Кинетика реакции для этих трех случаев изображается соответственно кривыми 3 (рис. 10.10 и 10.11), 4 (рис. 10.12 и 10.13) и 5 (рис. 10.14 и 10.15).

Отметим, что формулы (10.63) — (10.65) совпадают с соотношениями (10.13) для одновременного начала зародышеобразования по всей поверхности, происходящего по закону

$$\frac{d\gamma_f}{dt} = k'_g t. \quad (10.66)$$

Произведение $k_g v_0$ играет здесь ту же роль, что и k'_g . Кинетическая аналогия объясняется тем фактом, что в связи с небольшим значением константы k_g активация затрагивает лишь небольшое число потенциальных зародышей. Уменьшение концентрации потенциальных зародышей незначительно и оказывает лишь пренебрежимо малое влияние на кинетику возникновения реальных зародышей. Процесс зародышеобразования формально протекает так же, как и процесс одновременного начала зародышеобразования по всей поверхности; величина $k_g v_0$ так же, как и k'_g , соответствует вероятности возникновения зародыша в единице объема за единицу времени.

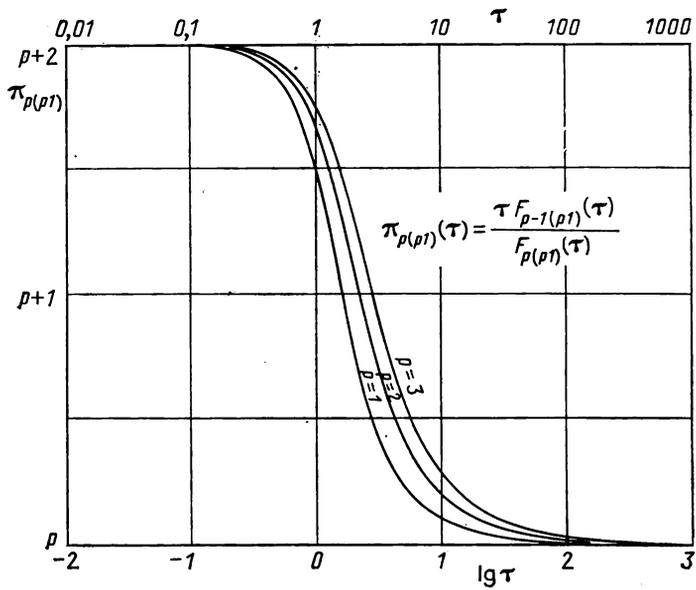
в. Применение результатов

Применение полученных результатов для определения основных кинетических характеристик реакции осуществляется точно так же, как и для зародышеобразования по закону первого порядка. В данном случае оказываются наиболее полезными методы, позволяющие непосредственно оценить константу зародышеобразования.

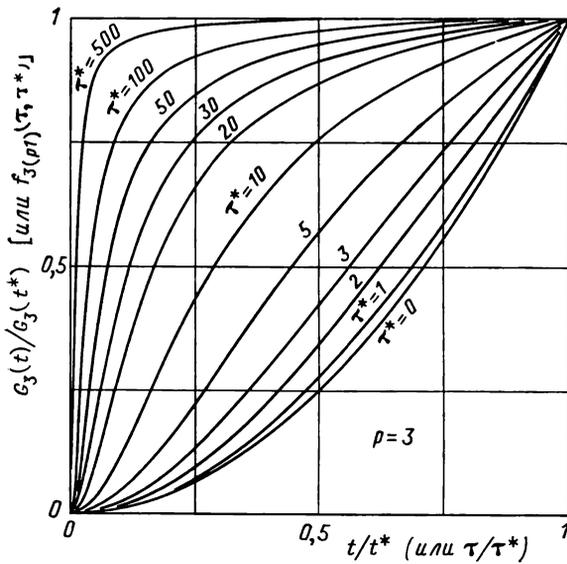
В точке, соответствующей состоянию системы в произвольный момент времени t^* , можно измерить тангенс угла наклона кривой, изображающей зависимость логарифма $-\ln(1-\alpha)$ от логарифма времени. Эта величина дает значение $\pi_{p(p1)}(\tau^*)$ следующей функции:

$$\pi_{p(p1)}(\tau) = \frac{\{ \tau F_{p-1(p1)}(\tau) \}}{\{ F_{p(p1)}(\tau) \}}. \quad (10.67)$$

Рис. 10.16, иллюстрирующий зависимость $\pi_{p(p1)}(\tau)$ от логарифма времени, позволяет рассчитать значение параметра τ , который соответствует моменту времени t^* : эта величина обозначается символом τ^* . Тогда значение k_g опре-



Р и с. 10.16. Функция $\pi_{p(p)}(\tau)$.



Р и с. 10.17. Функция $f_{3(p)}(\tau, \tau^*)$ (трехмерный рост)

деляется соотношением, вытекающим из уравнения (10.45):

$$k_g = 2 \left(\frac{\tau^*}{t^*} \right)^2. \quad (10.68)$$

Можно также использовать графики с совокупностью кривых, описывающих изменение функции

$$f_{p(p1)}(\tau, \tau^*) = \frac{F_{p(p1)}(\tau)}{F_{p(p1)}(\tau^*)} \left(\frac{\tau^*}{\tau} \right)^p \quad (10.69)$$

для различных значений параметра τ^* .

Рис. 10.17 — пример подобного графика, построенного для случая трехмерного роста зародышей.

Если нанести на этот график отношение экспериментального значения $G_p(t)$, определенного выше [формула (10.43)], к значению $G_p(t^*)$ для некоторого момента времени t^* , то экспериментальные точки должны попасть на одну из теоретических кривых; таким образом находят значение параметра τ^* , соответствующего моменту времени t^* , и затем с помощью формулы (10.68) — значение константы k_g .

Если константа зародышеобразования k_g определена тем или иным способом, то можно оценить сложную константу $B_{p(p1)}$ по формуле

$$B_{p(p1)} = \frac{-\ln(1 - \alpha_{t^*})}{F_{p(p1)}(\tau^*)}. \quad (10.70)$$

Учитывая соотношение (10.47), определяющее $B_{p(p1)}$, получают также значение произведения $\phi_f k_f^p v_0$.

10.3.2.4. Другие типы зародышеобразования по степенному закону

Эти случаи зародышеобразования не поддаются простому математическому анализу, так как интеграл, фигурирующий в формуле (10.22), нельзя вычислить элементарными способами.

Однако интегрирование всегда можно осуществить численными методами. Следовательно, в принципе можно описать кинетику реакции, по какому бы степенному закону ни происходило зародышеобразование.

Как и в двух предыдущих случаях, если константа зародышеобразования мала, то происходит вырождение кинетики. Процесс протекает подобно тому, как если бы распределение вероятности зародышеобразования по объему было равномерным. В этом случае можно без труда вывести законы, описывающие кинетику реакции.

10.3.2.5. Общий случай

По-видимому, возможно, по крайней мере в принципе, рассчитать кинетику реакции, инициируемой зародышеобразованием по произвольному закону, при условии, что найдено выражение, описывающее зависимость фиктивной скорости зародышеобразования от начального числа потенциальных зародышей и от времени. Здесь используют формулу (10.20), которая одинаково хорошо подходит как для случая, когда зародышеобразование обусловлено присутствием потенциальных зародышей, так и для случая, когда распределение вероятности зародышеобразования по объему образца равномерно. Однако число рассматриваемых параметров увеличивается по мере усложнения закона зародышеобразования и быстро оказывается слишком большим, чтобы полученные формулы допускали практическое применение. Например, такая ситуация возникает, когда зародышеобразование происходит по второму или более высокому порядку, о чем уже вкратце

упоминалось в разд. 3.1.3.3. Проведение расчетов, к тому же довольно трудоемких, относящихся к различным типам зародышеобразования, по-видимому, излишне; область применимости результатов, которые при этом могут быть получены, будет ограничена.

До настоящего времени рассмотрен только случай, когда потенциальные зародыши распределены в объеме твердого реагента по случайному закону. Напомним, что результаты можно распространить на некоторые другие случаи: следует вывести закон (10.4), связывающий реальную и фиктивную степени превращения. Тогда в формулах предыдущих разделов достаточно заменить выражение

$$-\ln(1 - \alpha)$$

на полученную таким образом функцию $f(\alpha)$.

10.3.3. Зависимость кинетики реакции от дисперсности реагента

Формулы предыдущих разделов справедливы, если только твердый образец имеет достаточно большой объем.

Как уже указывалось, можно приближенно рассмотреть некоторые случаи, когда реагент раздроблен на более мелкие частицы. Например, если он состоит из зерен одинакового объема v_0 , то можно рассчитать фиктивный объем $v'_{gf}(\mathcal{F}, t, \theta)$ в момент времени t для зародыша, который возник в момент времени θ в точке, характеризующейся ее положением \mathcal{F} в пределах частицы; очевидно, что этот объем не может быть больше объема частицы v_0 . Если, кроме того, предположить, что зародыши распределены в объеме реагента случайно, то можно определить вероятность $w(\mathcal{F})$ нахождения зародыша в положении \mathcal{F} : $w(\mathcal{F}) d\mathcal{F}$ обозначает долю зародышей, находящихся между \mathcal{F} и $\mathcal{F} + d\mathcal{F}$. Тогда можно рассчитать выражение

$$v'_{gf}(t, \theta) = \int w(\mathcal{F}) v_{gf}(\mathcal{F}, t, \theta) d\mathcal{F}, \quad (10.71)$$

которое представляет собой некоторый средний фиктивный объем зародыша возраста $t - \theta$. Затем можно оценить фиктивную глубину протекания реакции аналогично тому, как это было сделано выше. Считая (разд. 10.2.2.2), что соотношение (10.8) между фиктивной и реальной степенями превращения выполняется приближенно, получим

$$-\ln(1 - \alpha) = \int_0^t \left(\frac{d\gamma_f}{dt} \right)_\theta v'_{gf}(t, \theta) d\theta. \quad (10.72)$$

Однако оказывается, что вычисления значительно более трудоемки, чем в случае, когда образец состоит из блоков очень большого объема. Подобные расчеты оправданы, если речь идет о конкретном исследовании реакции, отдельные стадии которой хорошо известны; при этом изучается образец, состоящий из зерен вполне определенной формы и переменного размера. Для изучения всех возможных случаев, по-видимому, необходима огромная работа, которую невозможно осуществить в масштабах настоящей главы, рассматривались только результаты, область применимости которых достаточно широка.

Можно предсказать, что суммарная кинетика процесса будет сильно зависеть от степени дисперсности реагента. Поскольку число зародышей, активных в данной реакции, ограничено, наступает такой момент, когда частицы, полученные в результате все большего измельчения твердого реагента, состоят уже из элементов объема, в которых в течение реакции компактного твердого реагента не возникает ни одного зародыша. Эти области претерпевают превращение благодаря росту зародышей, центры которых

находятся в соседних элементах объема. Когда же эти области становятся, напротив, независимыми частицами, зародыш уже должен появиться в них самих. Из этого следует, что процесс зародышеобразования должен все больше и больше ограничиваться по мере дробления твердого реагента на все более мелкие частицы. Экспериментально этот эффект проявляется в значительном уменьшении суммарной скорости реакции.

В пределе можно представить себе случай, когда каждое зерно незначительного объема v_0 будет превращаться почти мгновенно после возникновения в нем зародыша. Тогда претерпевший превращение фиктивный объем будет равен произведению v_0 на фиктивное число γ_f уже появившихся зародышей. Если предположить, что зародыши распределены в совокупности зерен случайно, то можно использовать формулу (10.8), связывающую реальную и фиктивную степени превращения; находим

$$-\ln(1 - \alpha) = v_0 \gamma_f. \quad (10.73)$$

Таким образом, можно дробить твердый реагент на достаточно мелкие частицы до тех пор, пока скорость процесса не станет определяться исключительно скоростью зародышеобразования.

Если возникновение зародышей связано с наличием потенциальных зародышей, то можно наблюдать не только заметное замедление реакции, но даже ее остановку еще до того, как произойдет полное превращение твердого реагента. Эта остановка обусловлена тем, что некоторые зерна не содержат потенциальных зародышей.

10.4. ВЫВОДЫ

Изложив теории, вытекающие из модели Джонсона и Меля, необходимо рассмотреть некоторые аспекты, позволяющие оценить их значение.

Первый аспект связан с возможностью построения других теорий. Можно было бы остановиться на возможности модификации теорий, изложенных в гл. 9, применительно к рассматриваемому здесь случаю. Подобная модификация могла бы показаться достаточно логичной. Единственная разница между двумя случаями заключается в том, что в настоящей главе принимается во внимание перекрывание зародышей. Из этого следует вывод, что надо заменить левую часть основной формулы (9.2) на фиктивную степень превращения $\alpha_f(t)$:

$$\alpha_f(t) = \int_0^t \left(\frac{d\gamma}{dt} \right)_\theta v_g(t, \theta) [1 - \alpha(\theta)] d\theta. \quad (10.74)$$

Однако это соотношение нельзя признать строгим, так как в нем дважды учитывается процесс поглощения потенциальных центров зародышеобразования: при расчете $\alpha_f(t)$ и в выводе Гёлера и Сакса, который приводит к интегралу в правой части записанного уравнения. Независимо от этого факта отметим, что интегральное уравнение (10.74), получающееся при замене величины $\alpha_f(t)$ на ее выражение через $\alpha(t)$, нельзя решить с помощью простых методов, изложенных в гл. 9; следует прибегнуть к достаточно трудоемкому численному интегрированию. Поэтому нет необходимости рассматривать возможную модификацию теории из гл. 9 применительно к данному случаю.

Не исключено, что и другие теории, в частности теория Измайлова, цитируемая Янгом [7], модифицируются так же, как описано выше. По-видимому, в рамках этой теории невозможно сформулировать совершенно строгую математическую модель.

Встречающиеся в литературе соотношения, предложенные для описания реакций, инициируемых зародышеобразованием в объеме твердого реагента,

неудовлетворительны. Теория Измайлова в своей исходной форме не дает достаточно удовлетворительного описания процесса. Уравнение Колмогорова [8], обобщенное Ерофеевым [9], вероятно, чисто эмпирическое. Эмпиризм занимает также значительное место в недавних попытках усовершенствования этого соотношения [10—12]. Критический анализ различных теорий этого типа, а также и других менее известных теорий дан в работах [2, 7]. Этим теориям не хватает строгости теоретических построений, основанных на модели Джонсона и Меля.

Предлагались и другие подходы, например подход, изложенный в работе [13], в которой, кроме того, приводится достаточно полный обзор различных теорий, встречающихся в литературе. Однако эти подходы не приводят к выражениям, которые можно было бы использовать на практике при интерпретации экспериментальных результатов: полученные формулы чрезмерно сложны.

Таким образом, оказывается, что только совокупность теорий, вытекающих из модели Джонсона и Меля, с достаточной строгостью описывает реакции, инициируемые зародышеобразованием в точках в объеме твердого реагента; в то же время эти теории не настолько сложны, чтобы не применять их при интерпретации экспериментальных данных.

Второй аспект связан с возможностью расширения теорий и их соответствием эксперименту.

Изложенные выше математические модели можно было бы развить намного полнее, чем это сделано в настоящей главе [2, 14]. В частности, можно попытаться рассмотреть случай, когда зародыши распределены неравномерно: например, когда зародышеобразование происходит в точках контакта зерен. Приведенный в разд. 10.3.3 расчет, учитывающий степень дисперсности реагента, дает другое направление развитию теории. С этим вопросом близко соприкасаются также теории, изложенные в следующей главе. Дополнительные возможности развития могут быть связаны с обобщениями Аврами [4].

Наиболее полезное развитие теории могло бы быть обусловлено возможностью оценки статистического распределения по размерам зародышей или агрегатов зародышей, либо их сечений плоскостью, проведенной произвольно. Действительно, подобные измерения позволили бы получить ценные экспериментальные результаты, которые было бы полезно сопоставить с теорией [2, 13, 15, 16].

Рассмотренные аспекты составляют прочную основу для интерпретации экспериментальных результатов.

Третий аспект—пределы применимости и возможности этой группы теорий.

Пределы применимости и возможности теорий непосредственно вытекают из указанных ранее гипотез. Гипотезы, связанные с *ростом зародышей*, имеют относительно широкую область применимости. Необходимо просто предположить, что зародыши растут гомотетично и их размеры увеличиваются со временем линейно. В противном случае возможность проведения расчетов при условии, что определено соотношение между фиктивным объемом зародышей $v_{gf}(t, \theta)$ и их возрастом, не существенна с практической точки зрения ввиду трудности экспериментального определения выражения $v_{gf}(t, \theta)$, когда форма зародышей и скорость их роста изменяются. Именно по этой причине, как указано в начале главы, исключены из рассмотрения некоторые реакции, в которых роль лимитирующей стадии играют *диффузионные процессы*.

Справедливость изложенных выше соображений в основном определяется гипотезами о зародышеобразовании.

Уже неоднократно отмечались те экспериментальные и математические препятствия, которые затрудняют точное описание возникновения зародышей. При современном уровне знаний достигнуть прогресса в этом вопросе невозможно. Следует только указать, что для реакций, инициируемых

зародышеобразованием в объеме реагента, можно рассмотреть процесс зародышеобразования по цепному разветвленному механизму; этот случай рассмотрен в гл. 12.

В гл. 3 упоминалась одна основная причина, вследствие которой возникновение зародышей трудно описать математически: она заключается в том, что процесс является *дискретным*, тогда как используемые обычно функции непрерывны. В случае реакций, инициируемых зародышеобразованием в точках в объеме реагента, с давних пор известен пример, когда проявляются отклонения от идеального закона: речь идет о превращении β -серы в α -серу [17]. Этот пример позволяет напомнить, что для реакций, рассматриваемых в настоящей главе, как и вообще в кинетике гетерогенных реакций, следует использовать условия, когда реакция охватывает достаточно большое число зародышей, так чтобы влияние одного из них было пренебрежимо малым по сравнению с суммарным эффектом.

Все эти причины могут уменьшить область применимости рассмотренной группы теорий. К ним следует отнести и требование, чтобы зародыши были распределены равномерно в объеме твердого реагента.

Однако теории справедливы во многих случаях. Если это так, то можно описать *ход реакции*, зная кинетику ее отдельных элементарных стадий. Вычисления нельзя осуществить для всех возможных законов зародышеобразования, но часто можно расширить область применимости проведенных расчетов.

Полученные теоретические результаты весьма ценны при *исследовании основных кинетических характеристик реакций*, происходящих по механизму зародышеобразования в объеме. Несомненно, они не позволяют рассчитать *все* основные константы, а только *группы констант*. В некоторых случаях определение последних величин может оказаться достаточным, так как они полностью определяют суммарную кинетику процесса. В иных случаях эти группы констант составляют лишь часть необходимых кинетических данных; другие же константы определяются из измерений в условиях, когда основные процессы выделены, или из измерений размеров зародышей, аналогичных указанным выше. Хотя первые теоретические построения, основанные на модели Джонсона и Меля, датируются тридцатыми годами, данные, приведенные в настоящей главе, в особенности графики, представляют собой фактически первую публикацию, ставящую целью применение при практической интерпретации экспериментальных результатов.

Можно попытаться проиллюстрировать изложенные выше теории на превосходных примерах, встречающихся в литературе. Для аллотропных превращений достаточно подробные данные содержатся в работах [17—19], а для прямого и обратного превращения белого и серого олова — в работах [20—24].

Имеются многочисленные данные по полиморфным превращениям неорганических веществ, например нитрата серебра [25], а также органических соединений, например *o*-нитроанилина [26] или *n*-дихлорбензола [27—29].

Что касается более сложных превращений, то можно сослаться на превращение аустенита в перлит [14].

Однако при попытке сопоставления опубликованных в литературе данных с теоретическими результатами возникает целый ряд вопросов. К ним относятся, в частности, вопросы, связанные с деталями эксперимента или с тем, насколько реальный процесс удовлетворяет гипотезам, принятым при построении теории. На них могли бы ответить только авторы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Avrami M.*, J. Chem. Phys., 7, 1103—1112 (1939); 8, 212—224 (1940); 9, 177—184 (1941).
2. *Johnson W. A., Mehl R. F.*, Trans. Amer. Inst. Mining Metall. Engrs, 135, 416—458 (1939).

3. *Mampel K. L.*, *Z. Phys. Chem.*, **A 187**, 43—57 (1940).
4. *Evans U. R.*, *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 365—374 (1945).
5. *Гарнер В.* (ред.), *Химия твердого состояния*, ИЛ, М., 1961.
6. *Hashimoto S.*, *Nippon Kagaku Zasshi*, **82**, 1456—1461 (1961).
7. *Янг Д. А.*, *Кинетика разложения твердых веществ*, изд-во «Мир», М., 1969.
8. *Колмогоров А. Н.*, *Изв. АН СССР, отд. матем. наук*, **1937**, 355.
9. *Ерофеев Б. В.*, *ДАН СССР*, **52**, 511—514 (1946).
10. *Белькевич П. И.*, *Изв. АН БССР*, **4**, 109—114 (1952).
11. *Белькевич П. И., Ерофеев Б. В.*, *Изв. АН БССР*, **4**, 115—122 (1952).
12. *Ерофеев Б. В.*, *Dans «Reactivity of Solids»* (ed. de Boer J. H.), Elsevier, Amsterdam, 1961, p. 273—282.
13. *Damask A. C., Danielson G. C., Dienes G. J.*, *Acta metallurg.*, **13**, 973—983 (1965).
14. *Mehl R. F., Hagel W. C.*, *Dans «Progress in Metal Physics»* (ed. Chalmers B., King R.), Pergamon, London, vol. **6**, 1956, p. 74—134.
15. *Sheil E.*, *Z. anorg. allg. Chem.*, **201**, 259—264 (1931).
16. *Evans U. R.*, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 365—374 (1945).
17. *Hume J., Colvin J.*, *Philos. Mag. J. Sci.*, **8**, 589—596 (1929).
18. *Briske C., Hartshorne N. H.*, *Discuss. Faraday Soc.*, **23**, 196—201 (1957).
19. *Hartshorne N. H., Thackray M.*, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2122—2131.
20. *Groen L. J.*, *Thesis, Technische Hogeschool, Delft*, 1956.
21. *Burgers W. G., Groen L. J.*, *Discuss. Faraday Soc.*, **23**, 183—195 (1957).
22. *Kehsin Kuo, Burgers W. G.*, *Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wetensch.*, **59**, Série B (4), 288—297 (1956).
23. *Van Lent P. H.*, *Thesis, Technische School, Delft*, 1962.
24. *Van Lent P. H.*, *Acta metallurg.*, **10**, 1089—1100 (1962).
25. *Kennedy S. W., Schultz P. K.*, *Trans. Faraday Soc.*, **59** (Part 1), 156—164 (1963).
26. *Hartshorne N. H., Walters G. S., Montague Williams W. O.*, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 1860—1873.
27. *Китайгородский А. И., Мнюк Ю. В., Асадов Ю. Г.*, *ДАН СССР*, **148**, 1065—1068 (1963).
28. *Мнюк Ю. В., Китайгородский А. И., Асадов Ю. Г.*, *ЖЭТФ*, **48**, 19—28 (1965).
29. *Китайгородский А. И., Мнюк Ю. В., Асадов Ю. Г.*, *J. Phys. Chem., Solids*, **26**, 463—472 (1965).

ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО РЕАГЕНТА

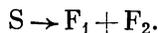
11.1. ВВЕДЕНИЕ

В двух предыдущих главах изучались реакции, происходящие по механизму зародышеобразования в объеме; следовательно, эти реакции связаны с превращением *внутри* жидкого или твердого реагента. Начиная с настоящей главы, рассматриваются более обычные типы реакций твердого тела, когда химические процессы обусловлены контактом с окружающей реагент газообразной или жидкой фазой или когда они протекают на *поверхности* твердого реагента. Процессы, изученные в гл. 8, характеризующиеся одновременным началом реакции по всей поверхности, относятся к этой группе процессов. Здесь рассматривается более общий случай, когда реакция на поверхности обусловлена процессом зародышеобразования, играющим эффективную кинетическую роль. Этот случай относится к *классу*, обозначаемому как класс процессов, происходящих по механизму зародышеобразования на поверхности твердого реагента.

Типы реакций, к которым относятся превращения этого класса, многочисленны. Зачастую это классы, относящиеся к реакциям, происходящим по механизму одновременного начала реакции по всей поверхности: один и тот же тип реакции, например травление твердого реагента жидкостью с образованием жидкости, может принадлежать к тому или иному классу.

Взаимодействие твердого реагента с поверхности характерно для большого числа простых процессов, в которых диффузионные процессы не играют роли лимитирующей стадии и которые в силу этого поддаются исследованиям, направленным на выделение чисто химических процессов, принимающих участие в гетерогенных реакциях.

К ним относятся также реакции разложения твердых веществ. Можно говорить, как в случае разложения нитрата аммония, о разложении на различные газообразные продукты или, в общем случае, на жидкие или газообразные:

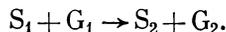


Однако один из продуктов может быть также твердым веществом:

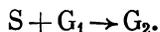


Например, разложение карбонатов или кристаллогидратов принадлежит к реакциям второго типа.

К этому классу гетерогенных процессов относятся и реакции обжига и восстановления газом, так же как и процессы типа

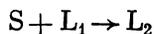


К ним можно добавить реакции между твердым веществом и газом с образованием газообразного продукта:



Образование карбонила никеля — реакция этого типа.

Наконец, в этот класс гетерогенных процессов можно включить процессы выщелачивания:



и



Разновидности зародышеобразования, которые определяют принадлежность реакций различного типа к классу процессов, изучаемых в настоящей главе, могут слегка различаться в зависимости от случая. Если продукт превращения — твердое вещество, то наблюдают появление изолированных островков продукта; это зародыши в обычном смысле слова. В других случаях образуются фигуры травления, которые можно уподобить зародышам, образующимся не в твердой, а в жидкой фазе, окружающей реагент.

Если в рассматриваемом случае преследуется та же цель, что и в предыдущих главах, т. е. математическое описание кинетического поведения реакции, то возникают довольно большие трудности, обусловленные наложением процесса зародышеобразования и продвижением реакционной поверхности раздела*.

Изложенная в гл. 9 теория позволила учесть первое следствие этого наложения — *поглощение* потенциальных центров зародышеобразования в связи с ростом зародышей. В теории, изложенной в гл. 10, сразу учитывались и это поглощение и *перекрывание зародышей*, т. е. препятствия, создаваемые этими процессами для роста зародышей. Однако в специальных классах реакций, изученных в предыдущих главах, не уделялось должного внимания пространственной локализации зародышей в связи с гипотезой о распределении их с одинаковой вероятностью в любой области реагента, который по предположению представляет собой весьма большой блок. Напротив, если зародыши возникают на поверхности частиц реагента, то в их положении существует определенная регулярность, что приводит к двум важным следствиям.

Первое из них связано с той же формой зародышей. Если требуется рассчитать степень превращения твердого реагента в данный момент времени, то необходимо принять во внимание объем, претерпевший превращение, в расчете на каждый зародыш. Даже если зародыши появились в один и тот же момент, то этот объем различен, так как отличаются положения зародышей в объеме претерпевающего превращение реагента: объем зародыша, возникшего в точке, будет меньше, чем объем зародыша, который мог распространиться по квазиплоской поверхности и глубоко проникнуть в вещество, расположенное под ним.

Практически невозможно рассчитать последовательно объем каждого из зародышей. По-видимому, необходимо работать в таких условиях, когда можно считать, что все зародыши имеют одни и те же формы и объем, так как они возникли одновременно. Таким образом, нужно ограничиться случаем, когда зародыши растут изотропно или квазиизотропно; следует выбирать образцы, имеющие некоторую вполне определенную форму: одинаковые сферы, продолговатые цилиндры одинакового диаметра, очень толстые блоки, ограниченные большой плоской поверхностью (она и будет подвергаться воздействию реагента), или пластинки одинаковой толщины с достаточно большими длиной и шириной (превращениями на границах можно пренебречь

* Один из вариантов кинетической модели для таких процессов дан А. Я. Розовским *Розовский А. Я.*, Кинетика и катализ, 3, 894—906 (1962)]. —Прим. ред.

по сравнению с превращениями на обеих гранях). Понятно, что только в подобных условиях появившиеся на поверхности образца зародыши занимают эквивалентные положения по отношению к превращающемуся веществу и могут, следовательно, развиваться аналогично. Проблемы, возникающие при приготовлении и использовании образцов определенной формы, коротко обсуждены в гл. 6.

Второе следствие упорядоченности в расположении зародышей проявляется тогда, когда требуется описать их взаимное перекрывание. Обратимся к рассуждениям, аналогичным тем, что приведены в гл. 10, но существенно более подробным: как будет показано, эти рассуждения следует применять не ко всему зародышу, а к слоям, вырезанным соответствующим образом.

В течение ряда лет для описания гетерогенной реакции на образце простой формы были предложены различные упрощенные модели. Однако для простого математического описания большинство из них очень скоро оказываются недостаточными. Для удовлетворительного описания гетерогенной реакции фактически необходимо принимать во внимание ее собственные кинетические характеристики. Поэтому невозможно дать правильное описание процесса, если пренебречь тем фактом, что фаза продукта реакции возникает в форме изолированных зародышей, которые в дальнейшем растут за счет реагента. Изучение этих несовершенных моделей, по-видимому, нецелесообразно. Поэтому упомянем только те достаточно строгие теории, которые могут быть использованы.

В разд. 11.2 даны основы расчета, три последующих раздела будут посвящены соответственно случаям, когда образцы состоят из сферических зерен и пластинок или когда реакция происходит только на одной плоской грани твердого блока. Случай сфер рассмотрен подробнее, чем два других: детально обсуждаются два частных варианта кинетики, соответствующие этой форме образца. Случай, когда образец представляет собой цилиндр, не рассматривается, так как он не поддается подобному расчету вследствие того, что перекрывание двух зародышей зависит не только от расстояния между ними, но и от ориентации прямой, соединяющей их центры, относительно оси цилиндра.

В разделах, относящихся к трем формам образца, показано, как можно использовать полученные результаты для определения кинетических параметров неизвестной реакции. Разд. 11.6 посвящен экспериментальным примерам.

11.2. ОСНОВЫ РАСЧЕТА

Гипотезы, лежащие в основе расчетов, должны быть выбраны с учетом двух требований, которые достаточно трудно совместить. С одной стороны, необходимо, чтобы они по возможности более точно соответствовали экспериментальным данным для большинства гетерогенных реакций, характеризующихся зародышеобразованием на поверхности твердого реагента. С другой стороны, математические соотношения, которые из них следуют, не должны быть слишком сложными.

Гипотезы, приводимые в настоящей главе, удовлетворяют этим требованиям. Они сформулированы достаточно широко и применены ко многим случаям. Большая часть из них представляет собой предположения, которые обычно используются в исследованиях по кинетике гетерогенных реакций. Простота этих гипотез позволяет сформулировать их математически, а вычисления, к которым они приводят, пусть даже относительно сложные, можно осуществить. Сам факт использования этих гипотез неизбежно ограничивает область применимости тех результатов, которые из них следуют. Поэтому здесь необходимо напомнить и дополнить уже упомянутые выше гипотезы и сформулировать другие гипотезы, которые потребуются для проведения расчетов.

Одна из гипотез связана с *формой* образцов. Предположим, что образцы состоят либо из одинаковых сферических зерен, либо из пластинок одинаковой толщины, либо из блоков, у которых только одна плоская грань — искусственная или естественная — начинает реагировать.

Другие гипотезы относятся к собственно химическим процессам, участвующим в гетерогенных реакциях. Относительно *возникновения зародышей* можно предположить (гл. 3), что различные возможные механизмы разбиваются на две отдельные группы: в одном случае зародышеобразование происходит с одинаковой вероятностью, в другом — в процессе зародышеобразования принимают участие потенциальные зародыши.

Приведенный ниже математический анализ основан на гипотезе, что *зародыши распределены по поверхности таким образом, что вероятность нахождения одного зародыша в произвольной точке одна и та же*. По определению это имеет место для зародышеобразования с равномерным распределением вероятности. Однако, если установлено наличие потенциальных зародышей, выполняется только условие, что они сами распределены с одинаковой вероятностью на любом элементе поверхности. Если они распределены по поверхности таким образом, что вероятность нахождения одного зародыша в произвольной точке одна и та же, то число реальных или потенциальных зародышей, имеющих на равных площадках поверхности и выделенных в различных, случайно выбранных местах, подчиняется биномиальному закону.

В любом исследовании, проводимом с целью описания кинетического поведения гетерогенной реакции, предполагается, что можно найти способ описания кинетики зародышеобразования. Следовательно, принимается, что существует выражение, связывающее, с одной стороны, число зародышей, присутствующих на поверхности твердого реагента в данный момент, и с другой — время, обычные экспериментальные параметры (температура, давление, концентрация) и, при необходимости, число потенциальных зародышей. Эта гипотеза не является сама по себе ограничивающей. Она просто соответствует постулату, лежащему в основе любого физического или физико-химического исследования: исследуемый процесс подчиняется закону, который можно выразить математически.

Однако, как уже указывалось, закон, описывающий появление зародышей, не может совершенно строго соответствовать простой аналитической функции: речь неизбежно идет о функции, которая всюду разрывна. Поскольку подобные выражения требуют тонкого подхода, важно работать в таких условиях, когда эти выражения можно без большой ошибки заменить более простыми функциями. Ясно, что для этого достаточно использовать образец, содержащий *довольно большое количество вещества*.

В этих условиях можно получить выражение для скорости возникновения зародышей в данный момент времени — путем дифференцирования по времени достаточно простых функций. Оказывается, что именно в такой форме удобно выражать кинетику зародышеобразования. В дальнейшем предполагается, что существует соотношение между скоростью зародышеобразования, с одной стороны, и временем, числом потенциальных зародышей, а также такими параметрами, как давление, температура и концентрация, — с другой.

Для того чтобы облегчить исследование, необходимо *принять определенные значения для температуры, давления и концентрации*. Обычно значения этих параметров не уточняются, а упомянутое соотношение приобретает вид

$$\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_\theta = g(\theta, v_0). \quad (11.1)$$

Напомним, что выражение $\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_\theta$ соответствует числу зародышей, возникающих за единицу времени и на единице площади еще не прореагировавшей

к моменту времени θ поверхности. Символ g обозначает *a priori* произвольную функцию.

Для простоты в общих рассуждениях будем предполагать, что для отрицательных времен функция g равна нулю, а в начальный момент времени принимает некоторое значение, отличное от нуля. Напротив, при рассмотрении возможности применения теоретических формул к кинетическому анализу реакций будем принимать в качестве начала отсчета времени тот момент, когда устанавливаются условия эксперимента, благоприятствующие химическому превращению, и, следовательно, учитывать возможные периоды индукции. За исключением особых случаев, форма выражения g не уточняется. Фактически делается попытка дать возможно более общий анализ.

Однако следует напомнить, что соотношение вида (11.1) не позволяет со всей строгостью описать мгновенное зародышеобразование, которое характеризуется следующим образом:

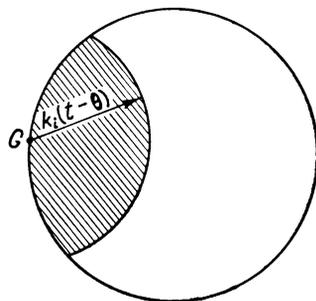
$$\text{для } t < 0 \quad \gamma = 0, \quad (11.2.1)$$

$$\text{для } t > 0 \quad \gamma = \gamma_0. \quad (11.2.2)$$

Это можно сделать с желаемой точностью, предположив, что выражение $g(\theta, v_0)$ всегда равно нулю, за исключением очень короткого периода в начальный момент времени (разд. 3.1.3.3): тогда скорость зародышеобразования принимает столь высокие значения, что все потенциальные зародыши активируются в течение этого периода времени. Согласно этому математическому приему, зародышеобразование не строго мгновенное, а лишь почти мгновенное. Обе модели эквивалентны с экспериментальной точки зрения.

Для удобства вычислений формула (11.1) написана для единицы площади поверхности реагента. Таким образом, это выражение дает не реальную скорость зародышеобразования, а среднюю скорость, или, точнее, вероятность возникновения зародыша на единице площади поверхности. Отметим, что общий процесс, соответствующий сумме процессов, происходящих на многих поверхностях единичной площади, точно описывается формулой, вытекающей из выражения (11.1), путем умножения обеих его частей на общую протяженность рассматриваемых поверхностей.

Гипотезы, связанные со вторым основным процессом — *ростом зародышей*, сводятся к двум. Необходимо предположить, что этот рост *изотропен*, т. е. он происходит с одной и той же скоростью в различных направлениях, и что скорость роста зародышей остается *неизменной во времени*, если температура, давление и концентрации фиксированы. Рассмотрим теперь зародыши, возникшие в момент времени θ в точке G поверхности образца. На основе сформулированных гипотез можно предположить, что объем, занятый этим зародышем в момент времени t , является общим для зерна, на поверхности которого он возник, и для сферы с центром в точке G и радиусом $k_i(t - \theta)$ (рис. 11.1). Константа k_i характеризует скорость роста зародышей. Более строго, она соответствует скорости, с которой реакционная поверхность раздела движется в направлении, перпендикулярном поверхности. Согласно двум сформулированным выше гипотезам, скорость реакции на поверхности раздела постоянна во всех точках поверхности и не зависит от времени. Из этого вывода вытекает важное следствие: суммарная скорость реакции при фиксированных экспериментальных условиях пропорциональна площади реакционной поверхности раздела. Следовательно, скорость на поверхности раздела можно определить так же, как скорость реакции, отнесенную к единице площади реакционной поверхности раздела. Эти два определения



Р и с. 11.1.

приводят к значениям, пропорциональным друг другу (разд. 3.2.1). В настоящей главе принято первое определение.

Совокупность рассмотренных гипотез позволяет провести вычисления. В частности, благодаря некоторым из них оказывается возможным учесть истощение потенциальных центров зародышеобразования и перекрывание зародышей. Действительно, эти процессы очень важны.

Отметим, что экспериментатор может по собственной воле осуществить некоторые из сформулированных выше условий. Так, всегда можно попытаться приблизиться к идеальному случаю, когда исследуемый образец состоит из одинаковых сфер или длинных и широких пластинок данной толщины. Можно также взять достаточно большой образец, так чтобы выполнялись статистические законы, описывающие зародышеобразование.

Напротив, экспериментатор не может изменить характеристики различных химических процессов, принимающих участие в гетерогенных реакциях. Следовательно, относящиеся к ним гипотезы ограничивают число реакций, к которым вычисления применимы со всей строгостью. Конечно, можно принять, в рамках более или менее хорошего приближения, что результаты пригодны в случае, когда зародышеобразование и рост зародышей не отклоняются слишком сильно от сформулированных условий. Однако существуют и такие реакции, к которым изложенные выводы вообще неприменимы.

11.3. ОБРАЗЦЫ, СОСТОЯЩИЕ ИЗ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

Сначала изучим образцы, состоящие из сферических частиц. Подобные реагенты широко применяются в лабораторной практике. Иногда речь идет о специальной обработке вещества с целью получения зерен одинакового размера. Однако чаще всего имеют дело с порошкообразными образцами, приготовленными без соблюдения специальных предосторожностей, но приближающимися к идеальному случаю.

11.3.1. Общие формулы

Для того чтобы найти общие формулы, описывающие зависимость глубины протекания реакции от времени, рассмотрим, предварительно обобщив его, известный с тридцатых годов вывод относительно частного случая зародышеобразования с постоянной скоростью. Этот вывод, без сомнения принадлежащий Джонсону и Мелю [1], обычно приписывают Мампелю [2], поскольку первые авторы привели только общие результаты, тогда как Мампель, напротив, дал полный расчет.

Смысл этого вывода таков. Вырежем в каждой из сфер радиусом a_0 , представляющих собой зерна образца, концентрические сферы радиусом $a_0 - x$ (рис. 11.2) и будем искать степень превращения $\alpha(x, t)$ в момент времени t для каждого из полученных таким образом сферических слоев радиусом $a_0 - x$ и толщиной dx . Тогда суммарная степень превращения получится в результате суммирования степеней превращения для различных слоев.

Прореагировавшая часть сферического слоя радиусом $a_0 - x$ соответствует тому объему, который является общим для данного слоя и частей сфер, изображающих зародыши (рис. 11.3). Если толщина dx слоя мала, то объем доли его, прореагировавшей за счет данного зародыша, пропорционален поверхности шарового сегмента, вырезанной этим зародышем на сфере радиусом $a_0 - x$. Таким образом, расчет степени превращения для сферического слоя сводится к вычислению поверхности, занятой всеми шаровыми сегментами, соответствующими различным зародышам.

Для проведения этого расчета, очевидно, учесть перекрывание различных сегментов, происходящее при перекрывании соответствующих им зародышей (это зародыши G_2 и G_3 на рис. 11.3).

Можно представить себе, что на сфере радиусом $a_0 - x$ расположены шаровые сегменты, имеющие размеры сегментов, вырезанных на этой сфере зародышами так, что центр каждого из них может с одинаковой вероятностью оказаться в любой точке поверхности. Будем говорить тогда, что сегменты расположены на сфере *произвольно*.

Важный аспект вывода состоит в следующем. Отметим большое сходство между полученной таким образом моделью и моделью, возникшей при пересечении ансамбля зародышей сферой радиусом $a_0 - x$. Однако существует

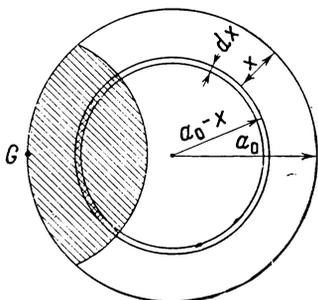


Рис. 11.2.

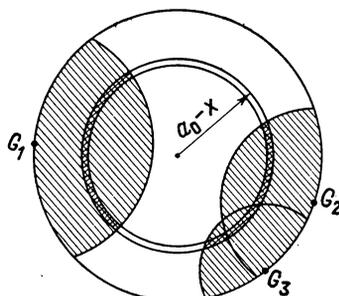


Рис. 11.3.

разница, обусловленная тем, что в модели сегментов, расположенных на сфере, меньший сегмент может оказаться полностью в пределах области, занятой большим сегментом, тогда как в модели зародышей этого не может произойти. Можно достигнуть полного совпадения двух схем, предположив существование воображаемых зародышей, соответствующих сферическим сегментам, погруженным в большие по размеру шаровые сегменты. Можно заметить, что эти воображаемые зародыши представляют собой зародыши, которые возникают без поглощения потенциальных центров зародышеобразования.

Вероятность получения некоторого произвольного расположения сегментов на сферах равна вероятности наблюдения того же самого расположения, когда сегменты вырезаны зародышами.

Модель сегментов, расположенных произвольно на поверхности сфер, позволяет свести расчет степени превращения сферы радиусом $a_0 - x$ к вероятностной задаче. Для этого рассмотрим совокупность всех сфер радиусом $a_0 - x$, выделенных во всех зернах. Как и выше, совокупность сегментов, вырезаемых на сферах всеми зародышами, реальными и воображаемыми, совпадает с совокупностью сегментов, полученных в модели, в которой сегменты произвольно расположены на сфере, так как вероятность получения произвольной конфигурации одна и та же.

Степень превращения $\alpha(x, t)$ для совокупности сфер радиусом $a_0 - x$ определяется как доля общей поверхности, покрытая одним или многими сегментами. Тогда величина $1 - \alpha(x, t)$ — доля поверхности, оставшаяся свободной. Рассмотрим вероятность $w(x, t)$ того, что данная точка поверхности не покрыта никаким сегментом (поскольку эта вероятность мала, на каждой сфере расположено в среднем много сегментов). Сегменты расположены на сфере произвольно, поэтому эта вероятность одинакова для всех точек сфер радиусом $a_0 - x$. Если предположить, что число рассматриваемых сфер и сегментов достаточно велико, чтобы получить усредненную статистическую модель, то вероятность $w(x, t)$ того, что данная точка оказалась не покрытой сегментом, соответствует доле тех точек поверхности, которые оказались непокрытыми, т. е. доле непрореагировавшего вещества

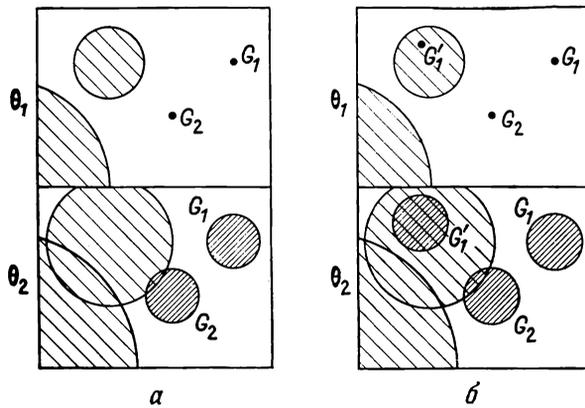
$1 - \alpha(x, t)$. Следовательно, имеем

$$w(x, t) = 1 - \alpha(x, t). \quad (11.3)$$

Таким образом, вычисление степени превращения сферических слоев радиусом $a_0 - x$ сводится к вычислению вероятности того, что точка, расположенная на сфере, окажется непокрытой, если на эти сферы произвольно бросать шаровые сегменты, размер которых соответствует размерам шаровых сегментов, вырезаемых на сфере зародышами. Именно этот расчет и предполагается провести, определив предварительно понятие о фиктивной скорости зародышеобразования, что позволяет ввести упомянутые выше воображаемые зародыши.

11.3.1.1. Фиктивная скорость зародышеобразования

На рис. 11.4 изображена в плоскости часть поверхности сфер радиусом a_0 , с одной стороны, для реальных зародышей (рис. 11.4, а) и, с другой — для случая, когда используют модель, в которой зародыши заменены на шаровые



Р и с. 11.4.

а — реальная модель; б — статистическая модель.

сегменты, произвольно размещенные на поверхности сфер (рис. 11.4, б). Контуры зародышей или шаровых сегментов изображены в два различных момента времени: θ_1 и θ_2 . Момент θ_1 соответствует возникновению некоторого числа зародышей, что обозначено на рисунках символом G .

Для реальных зародышей ни один из зародышей G не может оказаться полностью внутри ранее возникшего зародыша, так как зародышеобразование может произойти только в точке еще *не прореагировавшей поверхности*. Точки, изображающие зародыши G в момент θ_1 , распределены, согласно предположению, на этой поверхности произвольно. Среднее их число на единицу непрореагировавшей поверхности определяется скоростью зародышеобразования в момент θ_1 .

В статистической модели сегменты G , изображающие зародыши в момент θ_2 , размещены произвольно на участках поверхности как непрореагировавших, так и прореагировавших сфер. Они могут попасть внутрь области, занятой зародышем, который возник раньше. Таков, например, сегмент G'_1 на рис. 11.4, б. Такой сегмент соответствует зародышу, который возник внутри другого зародыша. Распределение сегментов G в момент θ_1 получают путем сведения сегментов в точки и произвольного размещения этих точек на *всей поверхности сфер*, как прореагировавшей, так и непрореагировавшей.

Для получения совпадения обеих моделей достаточно добавить к реальным зародышам, возникшим в момент θ_1 , *воображаемые зародыши*, произ-

вольно распределенные в уже прореагировавших зонах с той же плотностью на единицу площади поверхности, что и для реальных зародышей в непрореагировавших областях. Если отнести скорость зародышеобразования к единице площади всей поверхности, прореагировавшей или непрореагировавшей, число реальных зародышей определится функцией $g(\theta_1, \nu_0) [1 - \alpha(0, \theta_1)]$, где $\alpha(0, \theta_1)$ соответствует доле поверхности ($x = 0$), уже прореагировавшей к моменту времени θ_1 . Число воображаемых зародышей G' определяется выражением $g(\theta_1, \nu_0) \alpha(0, \theta_1)$. Сумма этих величин даст *фиктивное число* зародышей, возникших в момент θ_1 на единице поверхности. Эту величину называют *фиктивной скоростью зародышеобразования* в данный момент.

Фиктивная скорость зародышеобразования в произвольный момент времени определяется выражением

$$\left(\frac{d\gamma_f}{dt}\right)_\theta = g(\theta, \nu_0). \quad (11.4)$$

Отметим, что фиктивная скорость $\left(\frac{d\gamma_f}{dt}\right)_\theta$ относится к единице площади *общей поверхности*: она определяется той же функцией g , что и реальная скорость возникновения зародышей, которая относится к единице площади еще не прореагировавшей поверхности [формула (6.1)]. Формула (11.4) позволяет описать все варианты кинетики зародышеобразования, в том числе и случаи мгновенного зародышеобразования, с помощью условий, сформулированных в разд. 11.2. Для мгновенного зародышеобразования формулы (11.1) и (11.4) совпадают: использовать воображаемые зародыши не имеет смысла, так как процессы возникновения зародышей заканчиваются до того, как твердый реагент претерпевает заметное превращение.

Введение воображаемых зародышей ничего не изменяет в модели реального процесса. Эти зародыши возникают в области, уже занятой зародышем, возникшим ранее. В ходе их роста первые зародыши остаются внутри последних; таким образом, их рост не связан с превращением реагента. Аналогично области пересечения этих воображаемых зародышей со сферами радиусом $a_0 - x$ полностью расположены внутри сегментов, соответствующих другим зародышам.

Необходимо подчеркнуть, что обе модели, используемые для описания процесса, одинаковы не только в том, что связано с состоянием поверхности зерен, но и в том, что связано с состоянием всей массы этих зерен. Совокупность реальных и воображаемых зародышей распределена на поверхности зерен произвольно. Вершины сегментов, соответствующие пересечению этих зародышей со сферами радиусом $a_0 - x$, играют роль проекции центров зародышей на сфере. Следовательно, вероятность того, что положение сегмента, вырезаемого зародышем данного возраста, будет соответствовать данной точке, везде одна и та же. Из этого следует, что вероятность получения произвольной конкретной конфигурации сегментов на сферах радиусом $a_0 - x$ одинакова в обеих моделях. Это позволяет использовать статистическую модель для вычисления степени превращения совокупности сферических слоев данного радиуса $a_0 - x$.

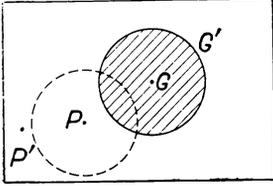
11.3.1.2. Степень превращения сферических слоев

a. Вероятность того, что данная точка не окажется покрытой для шаровых сегментов одинакового размера

Как уже указывалось, вычисление степени превращения для сферических слоев радиусом $a_0 - x$ сводится к расчету вероятности того, что точка, принадлежащая слою, не окажется покрытой, когда на нем размещают некоторое число шаровых сегментов определенного размера.

Рассчитаем сначала вероятность того, что данная точка не окажется покрытой для случая, когда *все шаровые сегменты имеют одинаковые размеры*.

Если связать размер сегментов с возрастом зародышей, которые им соответствуют, то можно видеть, что размер зависит от глубины x , на которой расположен сферический слой, времени t и момента θ возникновения рассматриваемых зародышей. Удобно характеризовать размер сегментов их площадью $s'_g(x, t, \theta)$. Кроме того, введем выражение $\gamma' [x, t, g(\theta, \nu_0)]$, описывающее число сегментов рассматриваемого размера на единице площади сфер радиусом $a_0 - x$. Строго говоря, это выражение описывает число сегментов, которые соответствуют зародышам, возникшим в течение очень короткого интервала времени, равного единице и включающего момент времени θ . Это значение зависит от скорости зародышеобразования $g(\theta, \nu_0)$, а также от времени, которое прошло до момента, когда зародыши достигли слоев радиусом $a_0 - x$: именно по этой причине переменные x и t содержатся в функции γ' .



Р и с. 11.5.

Рассмотрим точку P на сфере радиусом $a_0 - x$. Речь идет об оценке вероятности того, что ни один из сегментов не покрывает эту точку. Но можно также представить себе, что вершины G шаровых сегментов произвольно распределены на сферах, так что на единицу площади поверхности приходится в среднем $\gamma' [x, t, g(\theta, \nu_0)]$ этих вершин. Вероятность того, что точка P окажется непокрытой, равна вероятности того, что ни одна из точек G не попадет внутрь сегмента P' с вершиной P и площадью $s'_g(x, t, \theta)$ (рис. 11.5). В самом деле, если точка G попадет на этот сегмент, то точка P неизбежно окажется покрытой соответствующим сегментом G' , и наоборот. Если же точки распределены произвольно, так что в среднем на единицу площади поверхности приходится γ' этих точек, то можно найти выражение для вероятности того, что в точности n из них попадет внутрь данной площадки поверхности s'_g . Эта вероятность w'_n определяется формулой Пуассона [3]

$$w'_n = \frac{(\gamma' s'_g)^n}{n!} e^{-\gamma' s'_g}. \quad (11.5)$$

Таким образом, вероятность $w(x, t, \theta)$ того, что точка P не окажется покрытой ни одним из сегментов G' , равна вероятности w'_0 того, что ни одна из точек G не попадет на площадку P' . Имеем

$$w(x, t, \theta) = \exp \{ -\gamma' [x, t, g(\theta, \nu_0)] s'_g(x, t, \theta) \}, \quad (11.6)$$

где символ $\exp(z)$ соответствует, как обычно, экспоненциальной функции e^z .

В частном случае мгновенного зародышеобразования все шаровые сегменты включают лишь по одной части сфер радиусом $a_0 - x$ и будут иметь одинаковый размер. Следовательно, для расчета глубины протекания такой реакции можно непосредственно использовать формулу (11.6). Однако математический прием, изложенный в разд. 11.2, позволяет и здесь использовать общие формулы. Поэтому нет смысла проводить специальные вычисления для этого частного случая зародышеобразования.

6.* Вероятность того, что данная точка не окажется покрытой для шаровых сегментов различного размера

Можно рассчитать вероятность того, что точка, расположенная на сферах радиусом $a_0 - x$, не окажется покрытой, если на них размещают сегменты различных размеров. Эта вероятность равна произведению вероятностей, соответствующих сегментам различного размера.

Рассмотрев совокупность сегментов, которые отвечают зародышам, возникшим в течение периода времени от начального момента до данного, получим вероятность $w(x, t)$:

$$w(x, t) = \exp \left[- \int_0^t \gamma' [x, t, g(\theta, v_0)] s'_g(x, t, \theta) d\theta \right]. \quad (11.7)$$

Тогда по формуле (11.3) находим степень превращения слоев радиусом $a_0 - x$ к моменту t :

$$\alpha(x, t) = 1 - \exp \left[- \int_0^t \gamma' [x, t, g(\theta, v_0)] s'_g(x, t, \theta) d\theta \right]. \quad (11.8)$$

Отметим, что этот результат можно получить с помощью рассуждений, весьма похожих на рассуждения, рассмотренные для случая, когда зародышеобразование происходит в объеме твердого реагента (гл. 10). Действительно, можно ввести понятие фиктивной степени превращения $\alpha_f(x, t)$ для сферических слоев радиусом $a_0 - x$; она будет равна степени превращения, рассчитанной без учета перекрывания сегментов. Поскольку сегменты распределены произвольно, как и в случае зародышеобразования в объеме, имеет место соотношение

$$\alpha_f(x, t) = -\ln [1 - \alpha(x, t)]. \quad (11.9)$$

Это соотношение выражает формулу (11.8). В самом деле, интеграл, фигурирующий в показателе экспоненциальной функции, равен общей площади всех сегментов, приходящихся в среднем на единицу площади, причем эта площадь рассчитывается без учета взаимного перекрывания сегментов. Таким образом, этот интеграл соответствует фиктивной степени превращения $\alpha_f(x, t)$.

в. Расчет числа сегментов и их площади

До настоящего времени точная форма выражений s'_g и γ' , описывающих площадь сегментов и их число, не была получена. Попробуем сделать это в предположении, что продвижение реакционной поверхности раздела, отделяющей зародыши от реагента, происходит с постоянной скоростью k_i . В принципе значения s'_g и γ' можно рассчитать и в других случаях.

Сначала оценим среднее число шаровых сегментов любого размера, имеющих на единицу площади поверхности сфер радиусом $a_0 - x$. Число зародышей, возникающих в момент времени θ за единицу времени и на единицу площади, определяется функцией $g(\theta, v_0)$. Следовательно, в среднем оно равно $4\pi a_0^2 g(\theta, v_0)$ для каждой частицы радиусом a_0 . Все эти зародыши появились до момента времени $t - \frac{x}{k_i}$; их радиусы $k_i(t - \theta)$ больше x , и каждый из них вырезает один сегмент на сфере радиусом $a_0 - x$. Поскольку площадь поверхности такой сферы равна $4\pi(a_0 - x)^2$, число сегментов, приходящихся на единицу площади поверхности, определяется выражением

$$\gamma' [x, t, g(\theta, v_0)] = \frac{a_0^2}{(a_0 - x)^2} g(\theta, v_0) \quad \text{для } 0 \leq \theta \leq t - \frac{x}{k_i}. \quad (11.10.1)$$

Зародыши, возникшие после момента времени $t - \frac{x}{k_i}$, еще слишком малы для того, чтобы вырезать сегмент на сферах радиусом $a_0 - x$. Таким образом, имеем

$$\gamma' [x, t, g(\theta, v_0)] = 0 \quad \text{для } \theta > t - \frac{x}{k_i}. \quad (11.10.2)$$

Для вычисления площади поверхности сегментов $s'_g(x, t, \theta)$ удобно ввести радиус y этих сегментов (рис. 11.6): он равен длине хорды, соединяю-

щей вершину сегмента с любой точкой круга, который ограничивает данный сегмент; при этом площадь поверхности сегмента равна πy^2 . Необходимо оценить величину y^2 .

Рассмотрим рис. 11.6. Треугольник AGO дает соотношение

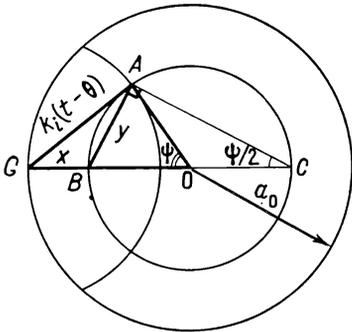
$$k_i^2 (t - \theta)^2 = a_0^2 + (a_0 - x)^2 - 2a_0(a_0 - x) \cos \psi, \quad (11.11)$$

где ψ обозначает угол \widehat{AOG} . Тогда получаем

$$\cos \psi = \frac{a_0^2 + (a_0 - x)^2 - k_i^2 (t - \theta)^2}{2a_0(a_0 - x)}. \quad (11.12)$$

Кроме того, для треугольника ABC запишем

$$y = 2(a_0 - x) \sin \frac{\psi}{2}. \quad (11.13)$$



Р и с. 11.6.

Итак,

$$\sin^2 \frac{\psi}{2} = \frac{1 - \cos \psi}{2}. \quad (11.14)$$

Из соотношений (11.12) — (11.14) следует выражение для квадрата радиуса сегментов:

$$y^2 = \frac{a_0 - x}{a_0} [k_i^2 (t - \theta)^2 - x^2]. \quad (11.15)$$

Рассчитаем теперь выражение $s'_g(x, t, \theta)$ для различных случаев.

Если зародыши возникли до момента $t - \frac{2a_0 - x}{k_i}$, то они охватывают все сферы

радиусом $a_0 - x$. Поэтому площадь $s'_g(x, t, \theta)$ равна¹ общей площади этих сфер. Находим

$$s'_g(x, t, \theta) = 4\pi (a_0 - x)^2 \text{ для } 0 \leq \theta \leq t - \frac{2a_0 - x}{k_i}. \quad (11.16.1)$$

Зародыши, возникшие в период времени между $t - \frac{2a_0 - x}{k_i}$ и $t - \frac{x}{k_i}$, не включают в себя ни одной части сфер радиусом $a_0 - x$. Поскольку площадь сегментов, вырезаемых в данном случае, равна πy^2 , имеем соотношение

$$s'_g(x, t, \theta) = \pi \frac{a_0 - x}{a_0} [k_i^2 (t - \theta)^2 - x^2] \text{ для } t - \frac{2a_0 - x}{k_i} \leq \theta \leq t - \frac{x}{k_i}. \quad (11.16.2)$$

Позднее возникшие зародыши не пересекаются со сферами радиусом $a_0 - x$.

г. Степень превращения для слоев радиусом $a_0 - x$

Теперь можно дать общие формулы, выражающие степень превращения $\alpha(x, t)$ сферического слоя радиусом $a_0 - x$ к моменту времени t .

Сначала рассмотрим случай, когда время t меньше a_0/k_i (рис. 11.7). Поскольку предполагается, что зародыши не возникают до нулевого момента времени, ни один из них не успеет вырасти настолько, чтобы включить сферу радиусом $a_0 - x$, каков бы ни был параметр x . Таким образом, площадь сегментов, вырезаемых этими зародышами, определяется формулой (11.16.2). С другой стороны, сферы, расположенной на глубине x , достигают только зародыши, возникшие до момента $t - \frac{x}{k_i}$; их радиус больше x . Следовательно, интеграл в выражении (11.8) определяется только значениями θ , которые меньше $t - \frac{x}{k_i}$. Этот предел положителен, только если глубина x , на которой расположена сфера, меньше $k_i t$. В этих условиях число зародышей γ' определяется формулой (11.10.1). Учитывая формулы (11.10.1)

и (11.16.2), находим, что интеграл в выражении (11.8) можно выразить с помощью функции

$$F_S(x, t) = \int_0^{t - \frac{x}{k_i}} \pi \frac{a_0}{a_0 - x} [k_i^2 (t - \theta)^2 - x^2] g(\theta, \nu_0) d\theta. \quad (11.17)$$

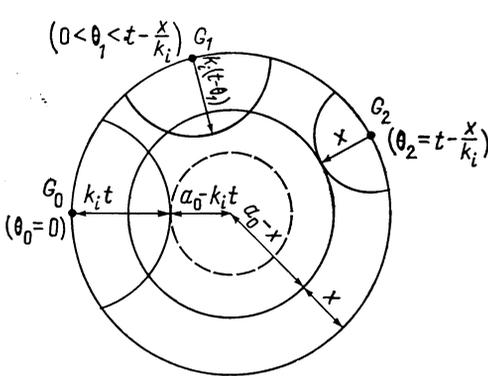
Поскольку сферы, расположенной на глубине x , которая больше $k_i t$, не достигает ни один из зародышей, получаем окончательно следующие соотношения:

$$0 \leq t \leq \frac{a_0}{k_i}$$

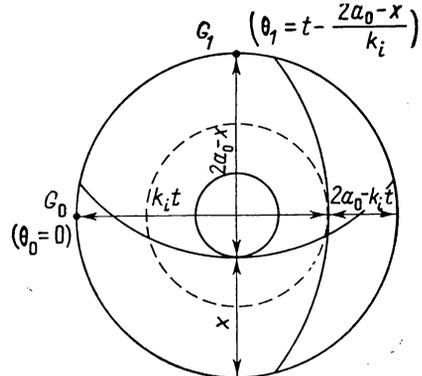
$$\alpha(x, t) = 1 - \exp[-F_S(x, t)] \text{ для } x \leq k_i t, \quad (11.18.1)$$

$$\alpha(x, t) = 0 \text{ для } x \geq k_i t. \quad (11.18.2)$$

Если время t заключено в интервале между a_0/k_i и $2a_0/k_i$, то, как и раньше, рассчитываем величину $\alpha(x, t)$, относящуюся к сферам, расположенным



Р и с. 11.7. $0 \leq t \leq a_0/k_i$.



Р и с. 11.8. $a_0/k_i \leq t \leq 2a_0/k_i$.

на глубине x , меньшей $2a_0 - k_i t$; ни один из зародышей не может фактически включить в себя эти сферы полностью (рис. 11.8). Но этого не наблюдается для сфер, расположенных на глубине, которая больше $2a_0 - k_i t$. Вещество, заключенное в пределах этих сфер, может полностью прореагировать за счет зародышей, возникших до момента $t - \frac{2a_0 - x}{k_i}$. При вычислении интеграла в выражении (11.8) возникают два слагаемых. Одно из них соответствует зародышам, возникшим в период между моментами времени 0 и $t - \frac{2a_0 - x}{k_i}$; эти зародыши полностью включают в себя рассматриваемые сферические слои [формула (11.16.1)]. Другое слагаемое соответствует зародышам, возникшим в период между моментами времени $t - \frac{2a_0 - x}{k_i}$ и $t - \frac{x}{k_i}$; они не вырезают ни одной части сферы [формула (11.16.2)]. Учитывая соотношение (11.10.1), введем следующую функцию:

$$G_S(x, t) = \int_0^{t - \frac{2a_0 - x}{k_i}} 4\pi a_0^2 g(\theta, \nu_0) d\theta + \int_{t - \frac{2a_0 - x}{k_i}}^{t - \frac{x}{k_i}} \pi \frac{a_0}{a_0 - x} [k_i^2 (t - \theta)^2 - x^2] g(\theta, \nu_0) d\theta. \quad (11.19)$$

Тогда имеем

$$\frac{a_0}{k_i} \leq t \leq \frac{2a_0}{k_i}$$

$$\alpha(x, t) = 1 - \exp[-F_S(x, t)] \quad \text{для } x \leq 2a_0 - k_i t, \quad (11.20.1)$$

$$\alpha(x, t) = 1 - \exp[-G_S(x, t)] \quad \text{для } x \geq 2a_0 - k_i t. \quad (11.20.2)$$

Для времен t , больших $2a_0/k_i$ (рис. 11.9), все сферические слои, на какой бы глубине они ни находились, могут быть полностью покрыты одним или

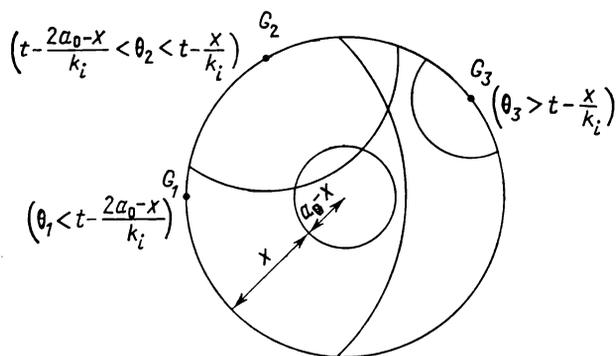


Рис. 11.9. $t \geq 2a_0/k_i$.

многими зародышами; для этого достаточно, чтобы они возникли до момента времени $t - \frac{2a_0 - x}{k_i}$. Если же они появились в период между моментами времени $t - \frac{2a_0 - x}{k_i}$ и $t - \frac{x}{k_i}$, то зародыши вырезают сегмент на сферах, расположенных на глубине x . Если они возникли позднее, то они не достигают рассматриваемых сфер. Таким образом, имеем

$$t \geq \frac{2a_0}{k_i}$$

$$\alpha(x, t) = 1 - \exp[-G_S(x, t)] \quad \text{для любого } x. \quad (11.21)$$

Отметим, что функции $F_S(x, t)$ и $G_S(x, t)$ определяют сумму площадей всех шаровых сегментов, вырезаемых зародышами на единичной площади поверхности сферических слоев радиусом $a_0 - x$, причем эта сумма рассчитывается без учета перекрывания. Использование двух символов F и G позволяет отличить две различные математические формы, с помощью которых можно выразить эту величину [формулы (11.17) и (11.19)].

11.3.1.3. Глубина протекания реакции

Полученные выше формулы позволяют рассчитать суммарную глубину протекания реакции α , т. е. долю всего реагента, претерпевающего превращение к данному моменту времени. С этой целью рассмотрим сумму средних объемов $4\pi (a_0 - x)^2 \alpha(x, t) dx$ разложившегося вещества для каждого из сферических слоев, вырезаемых в зерне, и разделим эту сумму на общий объем зерна $\frac{4}{3} \pi a_0^3$; имеем

$$\alpha = \int_0^{a_0} \frac{3(a_0 - x)^2}{a_0^3} \alpha(x, t) dx. \quad (11.22)$$

Вид этого уравнения можно уточнить, учитывая конкретный вид функции $\alpha(x, t)$ [формулы (11.18), (11.20) и (11.21)].

Если t остается меньше a_0/k_i , то $\alpha(x, t)$ отлична от нуля только для $x < k_i t$. Таким образом, получаем

$$\alpha = \frac{3}{a_0} \int_0^{k_i t} \left(1 - \frac{x}{a_0}\right)^2 \{1 - \exp[-F_S(x, t)]\} dx \quad \text{для } 0 \leq t \leq \frac{a_0}{k_i}. \quad (11.23.1)$$

Если t заключено в интервале между a_0/k_i и $2a_0/k_i$, то интеграл представляет собой сумму двух слагаемых: одно из них соответствует сферическим слоям, расположенным на глубине меньше $2a_0 - k_i t$, а другое — сферическим слоям, расположенным на большей глубине:

$$\alpha = \frac{3}{a_0} \int_0^{2a_0 - k_i t} \left(1 - \frac{x}{a_0}\right)^2 \{1 - \exp[-F_S(x, t)]\} dx + \\ + \frac{3}{a_0} \int_{2a_0 - k_i t}^0 \left(1 - \frac{x}{a_0}\right)^2 \{1 - \exp[-G_S(x, t)]\} dx \quad \text{для } \frac{a_0}{k_i} \leq t \leq \frac{2a_0}{k_i}. \quad (11.23.2)$$

$$\alpha = \frac{3}{a_0} \int_0^{a_0} \left(1 - \frac{x}{a_0}\right)^2 \{1 - \exp[-G_S(x, t)]\} dx \quad \text{для } t \geq \frac{2a_0}{k_i}. \quad (11.23.3)$$

Именно эти основные формулы используются для численного расчета кинетического поведения реакции в двух весьма важных частных случаях — для мгновенного зародышеобразования и зародышеобразования с постоянной скоростью.

11.3.2. Мгновенное зародышеобразование

11.3.2.1. Ход процесса

Для того чтобы применить общие формулы предыдущих разделов к мгновенному зародышеобразованию, необходимо, очевидно, предположить существование функции $g_{t''}(\theta, \nu_0)$, выражающей скорость зародышеобразования в различные моменты времени θ , близкие к начальному моменту. Эта функция отлична от нуля только в очень малом интервале времени t'' , и ее надо выбрать таким образом, чтобы сумма величин $g_{t''}(\theta, \nu_0) d\theta$, равная числу зародышей, возникших в интервале времени $d\theta$, была равна полному числу γ_0 возникающих зародышей:

$$\int_0^{t''} g_{t''}(\theta, \nu_0) d\theta = \gamma_0. \quad (11.24)$$

В качестве времени t'' можно выбрать сколь угодно малое значение. Следовательно, можно описать с желаемой точностью любой процесс мгновенного зародышеобразования.

Когда зародышеобразование происходит за счет потенциальных зародышей, значение γ_0 равно числу ν_0 этих зародышей:

$$\gamma_0 = \nu_0. \quad (11.25)$$

В дальнейшем будем пользоваться исключительно символом ν_0 . Если зародышеобразование происходит с одинаковой вероятностью, то следует исключить символ ν_0 из выражения для функции $g_{t''}(\theta, \nu_0)$ и заменить ν_0 на γ_0 во всех других выражениях.

Учитывая сформулированные выше условия, можно оценить функции $F_S(x, t)$ и $G_S(x, t)$ из предыдущих разделов. Так, отметим, что выражение под интегралом в формуле (11.17) отлично от нуля только для тех значений θ ,

которые заключены между 0 и t'' . Тогда формула (11.17) принимает вид

$$F_S(x, t) = \int_0^{t''} \pi \frac{a_0}{a_0 - x} [k_i^2 (t - \theta)^2 - x^2] g_{t''}(\theta, \nu_0) d\theta.$$

Принимая во внимание уравнения (11.24) и (11.25) и тот факт, что значение t'' можно выбрать сколь угодно малым, предыдущее выражение запишем следующим образом:

$$F_S(x, t) = \pi \nu_0 \frac{a_0}{a_0 - x} (k_i^2 t^2 - x^2). \quad (11.26)$$

Находим также

$$G_S(x, t) = 4\pi \nu_0 a_0^2. \quad (11.27)$$

Очевидно, эти формулы можно получить и непосредственно из формулы (11.6). Однако, если рассматривать мгновенное зародышеобразование, для этого надо будет провести всю совокупность вычислений, аналогичных проведенным в предыдущем случае.

Для удобства введем следующие приведенные величины:

$$B_{S(i)} = \pi \nu_0 a_0^2, \quad (11.28)$$

$$\tau = \frac{k_i}{a_0} t, \quad (11.29)$$

$$\xi = \frac{x}{a_0}. \quad (11.30)$$

В формуле (11.28) символ $B_{S(i)}$ обозначает величину, характеризующую реакции на образцах из сферических частиц (индекс S), инициированных посредством мгновенного зародышеобразования [индекс (i)]. Эта величина представляет собой безразмерное число, равное *четверти от среднего числа зародышей*, расположенных на каждой сфере.

Для того чтобы понять смысл приведенной величины τ [формула (11.29)], играющей роль времени, заметим, что она изменяется от нуля до единицы в течение времени, необходимого для достижения зародышем, возникшим в начальный момент времени, центра сферы, которая соответствует твердой частице; значение τ становится равным 2 в тот момент, когда рост данного зародыша приведет к полному превращению всего зерна.

Учитывая уравнения (11.26) и (11.27), определяющие функции $F_S(x, t)$ и $G_S(x, t)$, и соотношения (11.28) — (11.30), с помощью выражений (11.23) можно найти общие формулы, описывающие развитие процесса во времени для реакций с участием одинаковых сферических частиц, в случае мгновенного зародышеобразования. Таким образом, получим ряды выражений, описывающих зависимость глубины протекания реакции α от τ . Дифференцируя обе части этих уравнений по приведенной величине τ , найдем, кроме того, значение $d\alpha/d\tau$, которое пропорционально скорости реакции. Имеем

для $0 \leq \tau \leq 1$

$$\alpha = 1 - (1 - \tau)^3 - 3 \int_0^\tau (1 - \xi)^2 \exp\left(-B_{S(i)} \frac{\tau^2 - \xi^2}{1 - \xi}\right) d\xi, \quad (11.31.1)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 6B_{S(i)} \int_0^\tau \tau (1 - \xi) \exp\left(-B_{S(i)} \frac{\tau^2 - \xi^2}{1 - \xi}\right) d\xi; \quad (11.32.1)$$

для $1 \leq \tau \leq 2$

$$\alpha = 1 - (\tau - 1)^3 \exp(-4B_{S(i)}) - 3 \int_0^{2-\tau} (1 - \xi)^2 \exp\left(-B_{S(i)} \frac{\tau^2 - \xi^2}{1 - \xi}\right) d\xi, \quad (11.31.2)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 6B_{S(i)} \int_0^{2-\tau} \tau (1 - \xi) \exp\left(-B_{S(i)} \frac{\tau^2 - \xi^2}{1 - \xi}\right) d\xi; \quad (11.32.2)$$

для $\tau \geq 2$

$$\alpha = 1 - \exp(-4B_{S(i)}), \quad (11.31.3)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 0. \quad (11.32.3)$$

Соотношения (11.31.3) и (11.32.3) показывают, что реакция прекращается в момент $\tau = 2$. Частица, в которой в начальный момент времени возник зародыш, оказывается полностью прореагировавшей в момент $\tau = 2$. В противоположном случае она остается непрореагировавшей бесконечно долго, так как после начального момента не возникает ни одного зародыша. Следовательно, если число потенциальных зародышей мало, то превращение будет неполным.

В приложении 3 приведена таблица численных значений функций α и $d\alpha/d\tau$, зависящих от переменной τ . Вычисления были проведены на электронной вычислительной машине «Гамма-60» для некоторых значений параметра $B_{S(i)}$, заключенных между 0,001 и 500.

Представленные в этой таблице значения позволяют построить ряд графиков, описывающих общее кинетическое поведение реакций, характеризующихся мгновенным зародышеобразованием.

а. Влияние числа зародышей

Рис. 11.10 изображает теоретическую зависимость степени превращения α реакции от приведенного времени τ . Этот рисунок показывает, каким образом искажаются кривые, когда среднее число зародышей ν_0 , приходя-

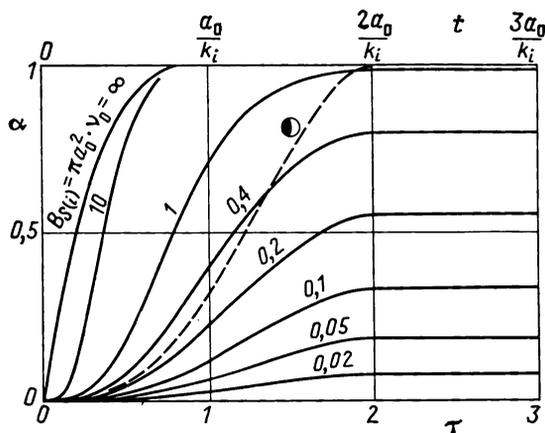


Рис. 11.10. Мгновенное зародышеобразование.

Влияние числа ν_0 зародышей, расположенных на единице поверхности.

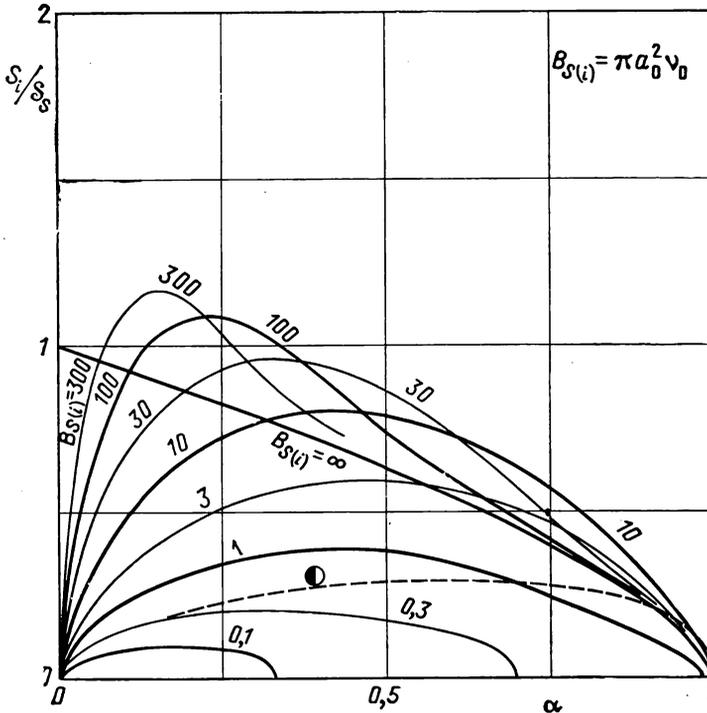
щиеся на единицу площади поверхности частиц реагента, изменяется. Если предположить, что скорость реакции на поверхности раздела k_i и размер частиц, характеризуемый их радиусом a_0 , остаются неизменными, то среднее их число ν_0 определяется с точностью до числовой постоянной параметром $B_{S(i)}$, который можно найти из соотношения (11.28). Значения последнего указаны на теоретических кривых.

Каково бы ни было значение параметра $B_{S(i)}$, ясно, что реакция останавливается в момент времени $t = \frac{2a_0}{k_i}$, который соответствует моменту времени, когда переменная τ принимает значение 2. По мере увеличения числа зародышей степень превращения, достигнутая к этому моменту времени, все больше и больше возрастает. Когда зародышей становится очень много

($B_{S(i)} = \infty$), реакция протекает так, как если бы вся поверхность сфер начала реагировать с самого начала. Соответствующая кривая приведена на графике; она описывается (гл. 8) следующей классической формулой:

$$1 - \alpha = (1 - \tau)^3. \quad (11.33)$$

Поскольку скорость реакции пропорциональна площади реакционной поверхности раздела, ускорение процесса объясняется увеличением этой площади, происходящим по мере увеличения числа зародышей.



Р и с. 11.11. Мгновенное зародышеобразование.

Изменения величины S_i/S_S . Эта величина определяется как отношение площади реакционной поверхности раздела к площади поверхности образца. Она соответствует также отношению скорости реакции к скорости в начальный момент времени в случае равномерного инициирования по всей поверхности.

В таблицах, приведенных в приложении 3, даны значения выражения $d\alpha/d\tau$, которое пропорционально скорости реакции и, следовательно, площади реакционной поверхности раздела. Представляет интерес рассмотреть отношение $d\alpha/d\tau$ к $(\frac{d\alpha}{d\tau})_0$ — значению производной в начале реакции, когда сферы начинают реагировать со всей поверхности; это значение получается путем дифференцирования уравнения (11.33):

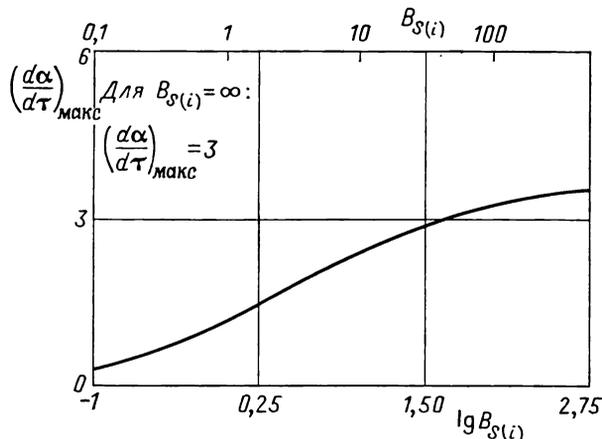
$$\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_0 = 3, \quad (B_{S(i)} = \infty) \tau = 0. \quad (11.34)$$

В этом случае начальная скорость соответствует известной площади реакционной поверхности раздела; она равна общей площади S_S всех частиц, входящих в состав образца. Таким образом, отношение значений $d\alpha/d\tau$, приведенных в таблицах приложения 3, к значениям $(\frac{d\alpha}{d\tau})_0$ дает сразу отношение скорости реакции к скорости, которая наблюдалась бы в начале процесса в случае начала реакции со всей поверхности, а также отношение площади S_i реакционной поверхности раздела к площади начальной поверх-

ности образца \mathcal{S}_S :

$$\frac{S_i}{\mathcal{S}_S} = \frac{\frac{d\alpha}{d\tau}}{\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_0}. \quad (11.35)$$

На рис. 11.11 изображена зависимость отношения S_i/\mathcal{S}_S от глубины протекания реакции α для различных значений параметра $B_{S(i)}$. Этот рисунок показывает увеличение площади реакционной поверхности раздела по мере возрастания числа зародышей ν_0 .



Р и с. 11.12. Мгновенное зародышеобразование.

Максимальная скорость $\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{\text{макс}}$, достигаемая в ходе процесса.

Известно, что часто определяют скорость гетерогенной реакции по наклону почти прямолинейной части сигмовидной кривой, описывающей зависимость степени превращения от времени (гл. 2); этот способ дает приближенное *максимальное* значение скорости, которое достигается в течение реакции. Максимум пропорционален соответствующему значению $\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{\text{макс}}$ производной $d\alpha/d\tau$. На рис. 11.12 изображена зависимость $\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{\text{макс}}$ от логарифма параметра $B_{S(i)}$. Этот график иллюстрирует зависимость изменения экспериментальной скорости от числа зародышей. Отметим, что значение $\frac{1}{3} \left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{\text{макс}}$ равно отношению максимальной площади реакционной поверхности раздела к площади начальной поверхности образца.

Рис. 11.11 и 11.12 показывают, что для мгновенного зародышеобразования, происходящего в точках, произвольно распределенных по поверхности образца, скорость реакции, так же как и площадь реакционной поверхности раздела, может принимать более высокие значения, чем наблюдаемые в случае начала реакции со всей поверхности. Этот эффект проявляется в том, что параметр $B_{S(i)}$ становится выше 40, а значения $\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{\text{макс}}$, согласно рис. 11.12, — больше 3.

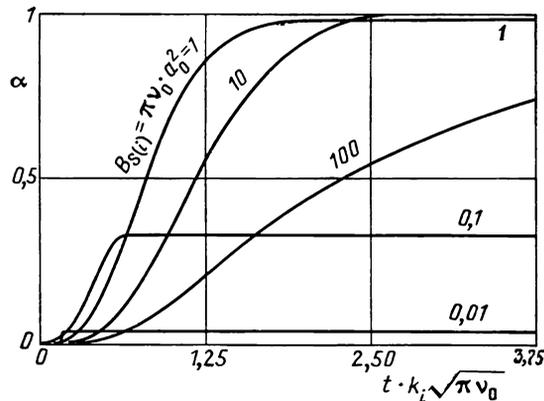
Этот факт следует объяснить особой формой реакционной поверхности раздела. Если зародышей очень много, то поверхность весьма неровная и ее площадь может оказаться больше площади поверхности сферы, на которой она возникла.

Можно отметить, что, согласно гипотезе о сферическом росте зародышей, площадь реакционной поверхности раздела всегда меньше удвоенной

площади поверхности образца, каков бы ни был закон зародышеобразования. Предположим, что на поверхности сферы вырезано много кругов, которые не покрывают ее полностью. Рассмотрим полусферические зародыши, пересечение которых с поверхностью ограничено этими кругами. Соответствующая им площадь поверхности не может быть больше, чем удвоенная площадь поверхности этого сечения. Этот результат остается *a fortiori* справедливым и в случае, если зародыши перекрываются. Даже если учесть тот факт, что существуют части поверхности твердого реагента, которые не покрыты ни одним зародышем, то можно видеть, что площадь реакционной поверхности раздела обязательно меньше удвоенной начальной площади поверхности сферы, представляющей собой частицу реагента. Из этого следует, что скорость реакции $d\alpha/d\tau$ не может превысить значение 6, которое соответствует удвоенной начальной скорости для случая начала реакции со всей поверхности.

6. Влияние размера частиц

Из рис. 11.13 видно, какое влияние оказывает размер частиц на кинетику гетерогенной реакции при фиксированных значениях параметров k_i и ν_0 . В данном случае опять нельзя использовать τ в качестве переменной, так



Р и с. 11.13. Мгновенное зародышеобразование.
Влияние размера a_0 частиц образца.

как одно и то же значение этого параметра соответствует разному времени реакции в зависимости от размера частиц образца. Поэтому для измерения времени нужно выбрать другую переменную.

Рассмотрим зерна, размер которых таков, что они могут содержать в среднем четыре зародыша. Такие зерна характеризуются параметром $B_{S(i)}$, равным 1, а их радиус может быть найден из соотношения (11.28):

$$a_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi \nu_0}}. \quad (11.36)$$

Время, необходимое для того, чтобы зародыш, появившийся в таком зерне, достиг его центра, можно принять за единицу. Чтобы выразить это время в обычных единицах, нужно разделить a_0 , определяемое по соотношению (11.36), на скорость на поверхности раздела k_i . Искомое значение равно $1/k_i \sqrt{\pi \nu_0}$.

Таким образом, чтобы найти текущее время в условных единицах, достаточно его разделить на найденное выше значение. Именно эта перемен-

ная, равная $tk_i \sqrt{\pi v_0}$, отложена по абсциссе рис. 11.13. Следует заметить, что такое выражение может быть получено также из соотношений (11.28) и (11.29) умножением приведенного времени τ на $\sqrt{B_{S(i)}}$. Поскольку предполагается, что скорость на поверхности раздела k_i и число зародышей v_0 поддерживаются постоянными, параметр $B_{S(i)}$, характеризующий кривые на рис. 11.13, изменяется пропорционально квадрату радиуса зерен образца. Умножая величину радиуса на 10, можно перейти, например, от кривой, характеризующейся параметром $B_{S(i)} = 0,01$, к кривой с $B_{S(i)} = 1$ и далее к кривой с $B_{S(i)} = 100$.

Увеличение размера частиц вначале должно приводить к возрастанию числа зародышей, приходящихся на каждое зерно.

Естественно, что достижение большей степени превращения тем вероятнее, чем меньше остается зерен без зародышей. С момента, когда параметр $B_{S(i)}$ становится больше 2, число зародышей оказывается достаточным для обеспечения практически полного превращения. Дальнейшее увеличение размера частиц вызовет замедление реакции, что может привести к случаю, когда реакция начинается одновременно по всей поверхности твердого тела.

6. Изменение скорости на поверхности раздела

Рассмотрим, как общая скорость процесса зависит от третьего основного параметра — скорости на поверхности раздела k_i .

При постоянстве размера частиц и среднего числа зародышей, приходящихся на одно зерно, кривые, изображающие глубину реакции как функцию приведенного времени τ , оказываются идентичными, так как параметр $B_{S(i)}$ сохраняет при этом одинаковое значение. Кривые, изображающие зависимость одинаковых значений от действительного времени, можно свести друг к другу изменением масштаба времени; следовательно, полученные зависимости скорости от глубины реакции могут быть совмещены, если изменить соответствующим образом различные значения скоростей. Это возможно потому, что продвижение реакционной поверхности раздела происходит одинаково независимо от скорости k_i ; в частности, кривая зависимости площади реакционной поверхности раздела от глубины протекания реакции для всех случаев идентична.

Эту особенность следует подчеркнуть. Вообще не так уж много гетерогенных реакций, скорость которых не меняется в различных экспериментальных условиях, так как последние по-разному влияют на процессы зародышеобразования и на продвижение реакционной поверхности раздела. Точнее, лишь реакции, которые начинаются одновременно по всей поверхности, обладают этой особенностью; правда, к ним можно отнести и реакции, обусловленные мгновенным зародышеобразованием, по крайней мере если изменение условий реакции не влияет на число потенциальных зародышей v_0 .

Это свойство может оказаться полезным для изучения кинетики продвижения реакционной поверхности раздела. Как было показано выше, кривые зависимости продвижения реакционной поверхности раздела от τ могут быть совмещены; в свою очередь τ пропорционально времени t и обратно пропорционально скорости на поверхности раздела k_i .

Следовательно, если реакция проводится на образцах, в которых зародыши появляются одновременно и в равных количествах, то время, необходимое для достижения данной степени превращения, обратно пропорционально k_i ; скорость реакции для некоторой фиксированной степени превращения пропорциональна последней. Измерение какой-либо из этих величин в переменных условиях позволит выявить зависимость скорости на поверхности раздела k_i от таких экспериментальных параметров, как давление, концентрация, температура и т. д.

г. Сравнение со случаем совокупности сфер, реакция в которых начинается с единственного зародыша

В работах по кинетике гетерогенных реакций часто рассматривают совокупность идентичных сферических частиц, каждая из которых содержит *единственный* зародыш, появившийся в начальный момент [4]. Хотя эта модель описывает очень немногие процессы, полезно выявить различия между ними и превращениями, обусловленными мгновенным зародышеобразованием в точках, произвольно распределенных на поверхности сфер из данной совокупности.

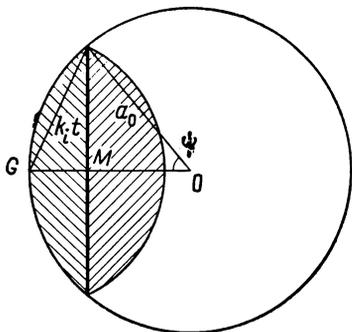


Рис. 11.14.

Рассмотрим реакцию, в которой случайное зародышеобразование происходит таким образом, что в среднем на одну частицу приходится по одному зародышу ($B_{S(i)} = 0,25$). В этом случае какая-то часть зерен будет иметь множество зародышей, а некоторые останутся невредимыми; реакция останется незаконченной, тогда как в случае равномерного распределения зародышей по одному на каждое зерно обеспечена полная степень превращения, так как каждая из частиц участвует в процессе.

Для последнего случая расчет глубины протекания реакции прост. Объем каждого зародыша равен сумме объемов двух сферических сегментов, ограниченных шаровыми сегментами радиусов a_0 и $k_i t$. Высоты этих сегментов GM и MO (рис. 11.14) имеют следующие значения:

$$GM = a_0 - a_0 \cos \psi,$$

$$GM = \frac{k_i^2 t^2}{2a_0} \quad (11.37)$$

и

$$MO = k_i t - \frac{k_i^2 t^2}{2a_0}. \quad (11.38)$$

Объем сферического сегмента высотой b , ограниченного шаровым сегментом радиуса c , дается формулой

$$v = \frac{\pi}{3} b^2 (3c - b). \quad (11.39)$$

Учитывая это уравнение и соотношения (11.37) и (11.38), можно найти объем v_g зародыша в момент времени t :

$$v_g = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{1}{2} k_i^3 t^3 - \frac{3}{16} \frac{k_i^4 t^4}{a_0} \right). \quad (11.40)$$

Очевидно, что эта формула справедлива только при $t < 2a_0/k_i$. С момента, когда время достигает этого значения, зародыш занимает все зерно и его объем v_g равен $\frac{4}{3} \pi a_0^3$.

Чтобы определить глубину протекания реакции α , следует разделить объем v_g на общий объем частицы. Вводя приведенное время τ , определяемое по уравнению (11.29), можно получить следующие формулы:

$$\alpha = \frac{\tau^3}{2} - \frac{3\tau^4}{16} \quad \text{для } 0 \leq \tau \leq 2, \quad (11.41.1)$$

$$\alpha = 1 \quad \text{для } \tau \geq 2. \quad (11.41.2)$$

Кривые, изображенные пунктиром на рис. 11.10 и 11.11, соответствуют именно этим соотношениям. Можно заметить, что по характеру эти кривые отличаются от тех, которые относятся к реакциям, инициируемым зародышеобразованием в произвольно распределенных точках.

11.3.2.2. Начальный и конечный периоды

Выражения (11.31), описывающие прохождение реакции во времени, довольно сложны, поэтому следует искать их упрощенные варианты, пригодные для определенных ограниченных областей.

Так, в *начальный период* зародыши практически не перекрываются; с другой стороны, их форма близка к полусфере, радиус которой растет пропорционально времени. Следовательно, их объем меняется пропорционально кубу этой величины. Поэтому можно заменить второй член в формуле (11.31.1) функцией, возрастающей пропорционально третьей степени времени.

Разложим в ряд выражение (11.31.1). Если предположить, что величины приведенного времени τ и переменной ξ малы, то, ограничиваясь первыми тремя членами, получим

$$\alpha = 2B_{S(i)}\tau^3 \left(1 - \frac{3}{8}\tau - \frac{2}{5}B_{S(i)}\tau^2 \right). \quad (11.42)$$

Эта формула позволяет грубо оценить ошибку, возникшую при допущении, что степень превращения растет пропорционально кубу времени, так как последнее эквивалентно учету только первого члена разложения в ряд:

$$\alpha = 2B_{S(i)}\tau^3. \quad (11.43)$$

Видно, что ошибка очень быстро становится существенной: около 1% при $\tau = 0,03$ и около 5% при $\tau = 0,13$.

Сравнивая значения, вычисленные по формуле (11.43), со значениями, взятыми из таблиц функции α , ошибку можно точно определить. Кроме того, это позволяет разграничить область, в которой приближение остается удовлетворительным.

Таблица 11.1

Для различных значений параметра $B_{S(i)}$, приведены верхние пределы степени превращения α , ниже которых относительная ошибка при расчете α по формуле (11.43) меньше 5%.

$B_{S(i)}$	0,001	0,01	0,1	1	10	20	100
Максимально допустимая α	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}

В табл. 11.1 для различных значений параметра $B_{S(i)}$, представлены значения степени превращения, в пределах которых относительная ошибка меньше 5%. Видно, что во избежание больших ошибок формулой (11.43) можно пользоваться только при значениях степени превращения, по крайней мере меньших 0,5% ($\alpha < 5 \cdot 10^{-3}$). Этот предел должен быть снижен, если параметр $B_{S(i)}$ меньше 1 или превышает 20. Использование формулы (11.43) в практических целях не так просто, так как связано с необходимостью точно измерять крайне низкие степени превращения. В свою очередь это вынуждает применять очень чувствительные методы и расходовать большие количества реагентов.

Конечный период реакции в принципе должен описываться простым законом ввиду многочисленности зародышей. Действительно, частицы реагента при этом окружены уже реакционной поверхностью раздела, и тип реакции близок по характеру к случаю одновременного начала реакции по всей поверхности. Поэтому формула (11.33) должна удовлетворительно описывать последние стадии процесса.

Данные, содержащиеся в таблицах к приложению 3, недостаточны для разграничения области, в которой уравнение (11.33) почти соблюдается. Рассмотрение зародышеобразования с постоянной скоростью все же указывает на то, что уравнение (11.33) приемлемо лишь тогда, когда зародыши многочисленны, а степень превращения достаточно высока.

Ввиду сходства процессов так же обстоит дело и для мгновенного зародышеобразования. Рассмотрение кривой $B_{S(i)} = 100$ (рис. 11.11) подтверждает эти соображения на одном частном примере. Оказывается, что только начиная с глубины протекания реакции 0,85 площадь реакционной поверхности раздела достигает значения, соответствующего случаю начала реакции по всей поверхности на этой же глубине протекания реакции. При этом остается расхождение около 5% за счет ошибки, возникающей при использовании формулы (11.33) для описания последних 15% превращения. Таким образом, область применимости этой формулы довольно ограничена. Кроме того, последние стадии реакции нередко сопровождаются множеством побочных явлений. Это дополнительно снижает ценность практического использования формулы (11.33) для описания конечного периода реакции.

11.3.2.3. Использование результатов

Рассмотрим теперь методы определения кинетических констант реакций, обусловленных мгновенным зародышеобразованием. Правда, в первую очередь следует убедиться в том, что рассматриваемая реакция действительно в большей степени обусловлена мгновенным зародышеобразованием. Часто это довольно трудно сделать. Так, если принадлежность процессов с искусственным зародышеобразованием к такому типу реакций не вызывает особых сомнений, то в других случаях приходится полагаться на согласие эксперимента с теорией, чтобы *a posteriori* определить кинетический тип. Это, естественно, связано с некоторым риском и вызывает необходимость использовать дополнительно какие-нибудь прямые методы для проверки одновременного появления зародышей или, что равнозначно, одинакового значения размеров их в данный момент времени. Практически это сводится к наблюдениям за образцами с помощью оптического или электронного микроскопа.

Определение кинетических констант не представляет особых трудностей в случае одновременного появления зародышей в условиях, благоприятных для дальнейшего протекания реакции. Интерпретация полученных результатов проводится в тех же рамках, что и в предыдущем разделе.

К сожалению, *a priori* трудно быть уверенным в том, что процесс не сопровождается периодом индукции. В некоторых случаях прямые наблюдения полезны для устранения такой неопределенности. Но, вообще говоря, всегда следует допускать возможность существования периода индукции и учитывать это при кинетическом исследовании.

Для ясности изложения желательно рассмотреть сначала простой случай, когда отсутствует период индукции и когда применимы расчеты, изложенные в предыдущем разделе, без дополнительных изменений. Такой подход позволит выявить принципы определения констант v_0 и k_i , характеризующих ход химического превращения.

Затем полученные принципы будут применены к более общему рассмотрению проблемы. В этом случае определение различных характеристических параметров реакции должно проводиться различным образом, зависящим от природы экспериментальных результатов, с использованием всех представляющихся возможностей. Экспериментальная практика показывает, что в большинстве случаев следует предполагать существование периода индукции в реакции и лишь после оценки его продолжительности решать, насколько сделанное предположение справедливо.

В дальнейшем будем считать, что радиус a_0 частиц образца можно измерить, например, с помощью оптического или электронного микроскопа. Только при этом условии возможна полная интерпретация экспериментальных результатов.

а. Кинетическое изучение в случае полного отсутствия периода индукции

Если предварительными экспериментами удастся показать отсутствие периода индукции реакции, то прямое сопоставление данных измерений и теоретических расчетов позволяет определить характеристический параметр реакции $B_{S(i)}$. Далее уже легко найти и скорость k_i на поверхности раздела.

Определение параметра $B_{S(i)}$ и числа зародышей ν_0 . Наиболее общий и самый надежный метод определения $B_{S(i)}$ состоит в нанесении экспериментальных точек на сетку теоретических кривых, вычерченных в приведенных координатах для различных значений параметра $B_{S(i)}$. В случае совпадения точек с какой-либо кривой значение параметра $B_{S(i)}$ определяется сразу, иначе приходится делать интерполяцию между значениями $B_{S(i)}$, характеризующими те кривые, между которыми расположены экспериментальные точки.

На рис. 11.15 представлена сетка кривых для зависимости глубины протекания реакции от отношения текущего времени t к времени полупревращения $t_{0,5}$. Заметим, что значение $t/t_{0,5}$ равно отношению приведенных времен $\tau/\tau_{0,5}$.

Поскольку выбор приведенных координат произволен, в указанных отношениях вместо времени полупревращения можно брать любое другое. Наш выбор продиктован желанием получить достаточно полную и четкую сетку кривых, а это означает, что задаваемая степень превращений должна быть практически достижима для реакций, характеризующихся малым значением параметра $B_{S(i)}$, но и не очень низка, иначе это приведет к сужению области применимости сетки.

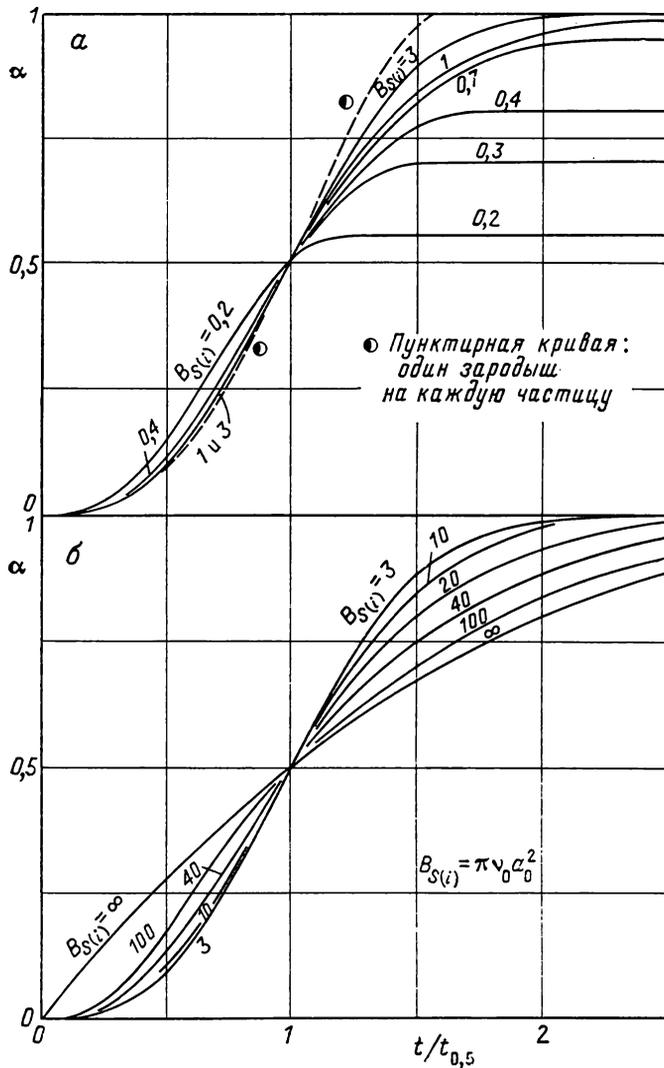
На рис. 11.16 представлена зависимость глубины протекания реакции α от ω : последняя представляет собой отношение данной скорости к максимальной достижимой скорости процесса. Величину ω , в дальнейшем называемую *приведенной скоростью*, можно также выразить отношением

$$\frac{d\alpha}{d\tau} / \left(\frac{d\alpha}{d\tau} \right)_{\text{макс}}$$

Сетки кривых на рис. 11.15 и 11.16 построены с помощью таблиц приложения 3. Для расчетов необходимо знать, с одной стороны, время полупревращения $\tau_{0,5}$, с другой — максимально достижимую скорость реакции $\left(\frac{d\alpha}{d\tau} \right)_{\text{макс}}$. Эти величины могут быть найдены графически. Кривые, соответствующие мгновенному зародышеобразованию в произвольно распределенных точках, дополнительно снабжены особыми значками, если реакция происходит с идентичными сферическими зёрнами, имеющими в начальный момент времени по единственному зародышу [формулы (11.41)]; они показаны пунктиром на рис. 11.15, а и 11.16, а.

Параметр $B_{S(i)}$ можно определить из рис. 11.15 и 11.16. Масштаб выбран с учетом наиболее простой интерпретации экспериментальных результатов: отрезок, равный 10 см, соответствует одной единице величин α и ω и двум единицам отношения $t/t_{0,5}$.

Очень удобно прямо сравнивать теоретические и экспериментальные кривые наложением на сетку прозрачной миллиметровки, на которую нанесены экспериментальные точки.

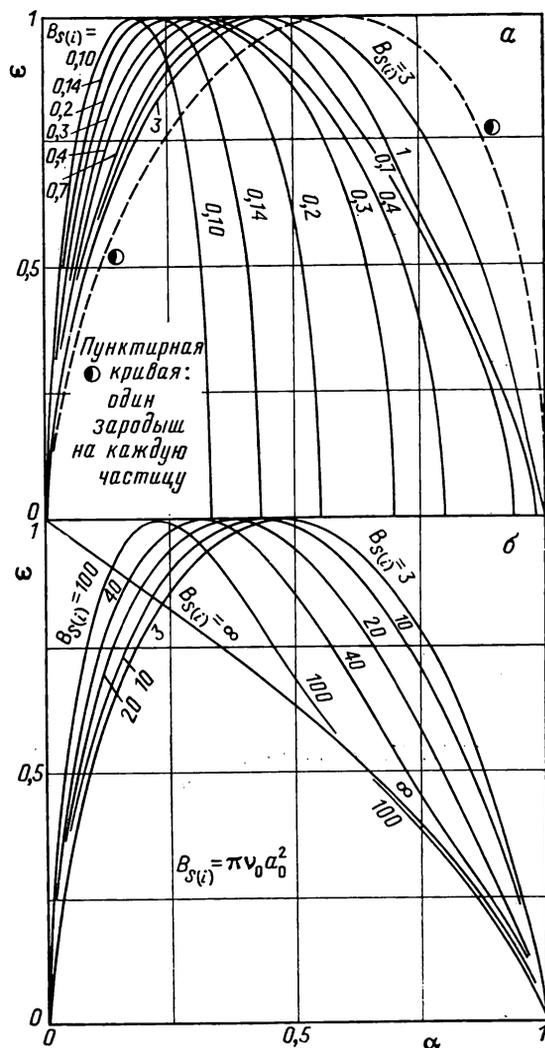


Р и с. 11.15. Мгновенное зародышеобразование.
Зависимость глубины реакции от приведенной величины $t/t_{0,5}$.

Рис. 11.15 и 11.16 не позволяют точно определить параметр $B_{S(i)}$, если он имеет слишком малые или слишком большие значения. Рассмотрим сначала первый случай. Рис. 11.15 неприменим для определения $B_{S(i)}$, если его значение меньше 0,17, так как при этом максимальная глубина протекания реакции не достигает 0,5. Рис. 11.16 даже в совокупности с данными таблиц приложения 3 непригоден, когда значение $B_{S(i)}$ не превышает 0,01; иными словами, сетку кривых можно сравнивать с экспериментальными данными только при больших значениях $B_{S(i)}$.

Можно построить другой график в этих же координатах, но с более растянутым масштабом глубины протекания реакции. Очевидно, точное значение параметра $B_{S(i)}$ может быть также получено и из максимальной глубины протекания реакции, так как именно последняя определяет его значение. Чтобы найти $B_{S(i)}$, нужно использовать формулу (11.31.3); обозначая предельную глубину протекания реакции символом $\alpha_{\text{макс}}$, находим

$$\alpha_{\text{макс}} = 1 - \exp(-4B_{S(i)}). \quad (11.44)$$



Р и с. 11.16. Мгновенное зародышеобразование.
Зависимость приведенной скорости от глубины реакции.

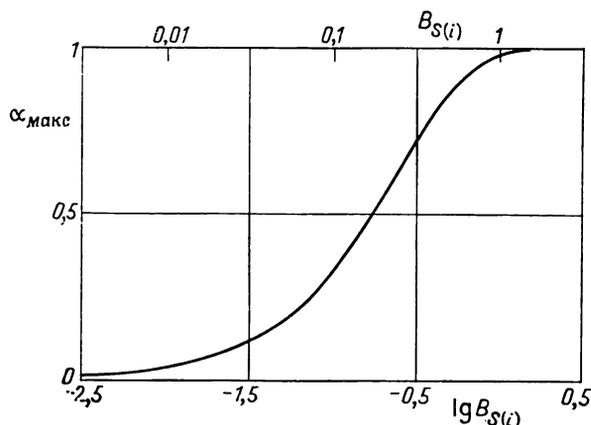
Небольшие значения параметра $B_{S(i)}$ можно оценить с помощью рис. 11.17, на котором по абсциссе отложены значения $\lg B_{S(i)}$, а по ординате — значения $\alpha_{\text{макс}}$, рассчитанные по формуле (11.44). Практически по измерениям предельной глубины протекания реакции можно определять параметр $B_{S(i)}$, если его значение меньше 1.

Если значение параметра $B_{S(i)}$ превышает 100, то по данным таблиц приложения 3 его значение можно оценить лишь приблизительно; в этом случае нельзя достаточно точно построить и теоретические кривые. Таблицы не содержат сведений по значениям $B_{S(i)}$, превышающим 500; поэтому на рис. 11.15 и 11.16 отсутствуют кривые для $B_{S(i)} > 100$. В некоторых случаях могут оказаться необходимыми и дополнительные численные расчеты для пополнения графиков.

Если тем или иным способом удалось определить параметр $B_{S(i)}$, то по формуле (11.28) рассчитывается среднее число ν_0 зародышей, приходящихся на единицу площади поверхности; при этом предполагается, что

радиус частиц a_0 известен. По-видимому, можно определять величину v_0 чисто кинетическими методами. Это методы, хотя и косвенные, гораздо проще, чем прямой подсчет зародышей на поверхности частиц, например, с помощью микроскопа.

Определение скорости на поверхности раздела k_i . Выше было показано, что для мгновенного зародышеобразования определение *изменений* скорости на реакционной поверхности раздела k_i , зависящих от экспериментальных параметров (температуры, давления или концентрации), не вызывает осложнений при условии, что число v_0 зародышей не зависит от этих параметров.



Р и с. 11.17. Мгновенное зародышеобразование.

Зависимость максимально достижимой глубины реакции от параметра $B_{S(i)}$

Действительно, k_i пропорциональна различным экспериментальным величинам, например скорости, измеряемой при заданной глубине протекания реакции, и обратной величине времени, необходимого для данной степени превращения. Однако коэффициенты пропорциональности неизвестны.

Для получения *абсолютного значения* k_i требуются другие методы. Если определена зависимость относительных изменений скорости k_i от экспериментальных параметров, то в принципе достаточно одного измерения, сделанного в любых известных экспериментальных условиях, чтобы рассчитать значение k_i для всех других условий. Это измерение позволяет найти искомый коэффициент пропорциональности.

В некоторых случаях можно прямо измерять, например с помощью микроскопа, скорость продвижения реакционной поверхности раздела в направлении, перпендикулярном поверхности. Однако в большинстве случаев использование этих методов затруднительно. Теоретические расчеты, проведенные выше, позволяют оценить значение k_i более простым способом, не требующим дополнительных измерений.

Действительно, если известен параметр $B_{S(i)}$, то по таблицам приложения 3, используя при необходимости интерполяцию, можно оценить площадь S_i реакционной поверхности раздела для любой глубины протекания реакции. Необходимые при этом расчеты идентичны тем, которые использовались для построения кривых на рис. 11.11. Общая скорость реакции V_i пропорциональна скорости на поверхности раздела k_i и площади этой поверхности S_i . Если k_i определить как *скорость, отнесенную к единице площади реакционной поверхности раздела*, то можно получить следующее фундаментальное выражение:

$$V_i = k_i S_i. \quad (11.45)$$

Зная экспериментальное значение V_t и рассчитанное значение S_i для заданной глубины протекания реакции, легко найти k_i . Этот способ пригоден, когда скорость реакции находится прямо из экспериментальных результатов.

Если в качестве функции времени измерена глубина протекания реакции, то целесообразнее определять k_i другим методом. Из таблиц приложения 3 находят значение τ_{α^*} , которое при заданном значении параметра $B_{S(i)}$ соответствует глубине протекания реакции α^* . Зная время t_{α^*} и радиус частиц a_0 , можно найти k_i по формуле (11.29): это значение k_i по определению есть не что иное, как линейная скорость продвижения реакционной поверхности раздела в направлении нормали.

За α^* можно принять глубину протекания реакции, соответствующую 50% превращения. На рис. 11.18 дана логарифмическая зависимость времени $\tau_{0,5}$ от параметра $B_{S(i)}$. Определив $t_{0,5}$, можно рассчитать k_i по следующей формуле:

$$k_i = a_0 \frac{\tau_{0,5}}{t_{0,5}}. \quad (11.46)$$

Описанные методы определения скорости на поверхности раздела пригодны во всех случаях. Кроме того, можно указать и другие методы, имеющие более ограниченную применимость. В частности, начальный период реакции приблизительно описывается формулой (11.43). Учитывая соотношение (11.29), получаем

$$\alpha = 2B_{S(i)} \frac{k_i^3}{a_0^3} t^3. \quad (11.47)$$

Измерения, проводимые на начальной стадии реакции, позволяют найти экспериментальное значение выражения $2B_{S(i)} k_i^3/a_0^3$. Зная a_0 и $B_{S(i)}$, можно определить скорость k_i . Однако видно, что соотношение (11.43) применимо в очень узкой области, так что формула (11.47) может быть использована лишь в исключительных случаях.

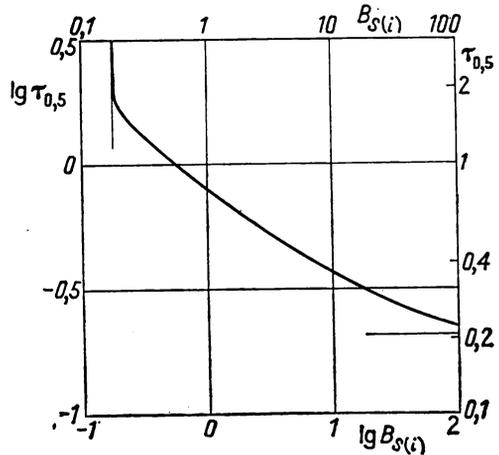
Представляет интерес удобный способ нахождения k_i , применимый для конечной стадии реакции, когда зародыши многочисленны. Уравнение (11.33), используемое в этом случае, с учетом соотношения (11.29) записывается в виде

$$1 - \alpha = \left(1 - \frac{k_i}{a_0} t\right)^3 \quad (11.48)$$

Если радиус a_0 частиц известен, то по уравнению (11.48) можно найти k_i

б. Кинетическое изучение в общем случае

Обычно заранее нельзя считать, что зародышеобразование происходит в начальный момент. Оно может произойти как до, так и после установления заданных экспериментальных условий. Поэтому целесообразно *a priori* предполагать существование периода индукции — положительного или отрицательного. В частности, если зародышеобразование вызвано искусственным путем, то процесс развивается так, как если бы иницирование реакции



Р и с. 11.18. Мгновенное зародышеобразование.

Связь между величиной $\tau_{0,5}$ и параметром $B_{S(i)}$.

имело место до начала эксперимента. В этом случае период индукции отрицателен и соответствует времени, которое необходимо естественным зародышам, чтобы вырасти до размера искусственных (разд. 3.3.1.2).

Если удастся каким-либо способом определить действительный или кажущийся момент зародышеобразования, то в дальнейшем кинетическое изучение можно проводить точно так же, как и при отсутствии периода индукции, считая началом реакции момент зародышеобразования.

В настоящее время о прямом определении момента зародышеобразования, по-видимому, можно только мечтать, так как это связано с созданием сверхчувствительных методов, которые позволили бы зафиксировать появление минимального количества новой фазы, рассеянной к тому же во многих зародышах. Пока можно измерять только положительный период индукции, но не кажущийся, который имеет отрицательный знак и проявляется в случае искусственного зародышеобразования. Для прямого измерения последнего нужно одновременно определить размеры искусственных зародышей в начальный момент и скорость их роста k_i .

Поэтому чаще всего приходится прибегать к методам, основанным на кинетической интерпретации экспериментальных зависимостей между глубиной протекания реакции, скоростью и временем. Из этих зависимостей находятся и другие параметры реакций, $V_{S(i)}$ и k_i . Поскольку определения этих различных величин связаны между собой, совокупность необходимых измерений должна быть выполнена с помощью методов, заметно отличающихся от описанных в предыдущем разделе.

Далее, будут рассмотрены две возможности, вытекающие из природы соотношений, устанавливаемых в ходе эксперимента.

Случай, когда известна зависимость между скоростью и глубиной протекания реакции, и случай, когда степень превращения меньше единицы. Проще всего начинать кинетическое исследование с *предварительного определения параметра* $V_{S(i)}$, используя свойства экспериментальных кривых, не искаженных за счет периода индукции. Для этого можно использовать рис. 11.16, на котором изображены теоретические кривые, изображающие зависимость приведенной скорости ω от глубины протекания реакции α . Практически это сводится к нахождению из экспериментальных данных *связи между скоростью реакции и величиной α* .

Можно точно определить скорость реакции и рассчитать значение ω методом, применяемым, когда зародышеобразование происходит в начальный момент. Часто нетрудно найти степень превращения α твердого вещества. Если α пренебрежимо мало в начале опыта, то далее оно пропорционально количеству израсходованного жидкого или газообразного вещества или количеству образовавшегося продукта; поэтому его можно рассчитать по изменению состава жидкой или газообразной фазы.

Напротив, можно убедиться, насколько трудно определять α в случае искусственного зародышеобразования. Действительно, измерения состава жидкой или газообразной фазы дают только отношение количества превращенного с начала реакции вещества к количеству непрореагировавшего. Эта величина отличается от степени превращения α , определяемой как отношение превращенного объема ко всему объему реагента до зародышеобразования. В начальный момент первая величина равна нулю, а вторая — доле реагента, израсходованной на формирование искусственных зародышей. Таким образом, допускаемая ошибка при смешивании этих величин пропорциональна массе искусственных зародышей. Для правильной интерпретации результатов следовало бы прямо определять степень превращения в начальный момент с помощью, например, химического анализа. Можно также вести поиск этой величины методом подбора, выбирая значения, которые приводят к лучшему согласию между экспериментальными и теоретическими кривыми.

Во всех случаях именно сравнение экспериментальной кривой с теоретической сеткой дает окончательное значение параметра $B_{S(i)}$. При значениях параметра $B_{S(i)}$, меньших единицы, происходит неполное превращение твердого вещества. При условии, что известна *максимально достижимая глубина реакции* $\alpha_{\text{макс}}$, можно определить $B_{S(i)}$ по формуле (11.44) или графически, используя рис. 11.17. В этом случае тоже необходимо при измерении $\alpha_{\text{макс}}$ учитывать количество продукта реакции, содержащегося в искусственных зародышах, если масса последних не пренебрежимо мала.

После определения тем или другим методом $B_{S(i)}$ можно оценить *период индукции* t_l путем поисков такого момента времени, начиная с которого процесс точно описывается теоретическими уравнениями (11.31) и (11.32). Изменение точки отсчета приводит к определению другого времени реакции t' :

$$t' = t - t_l. \quad (11.49)$$

По смыслу t' точно совпадает с t , если зародышеобразование происходит в момент времени, равный нулю; в остальных случаях истинное время реакции равно t' .

Можно искать значение t_l методом подбора. Найденное значение, положительное или отрицательное, вычитается из измеряемого времени t . Если экспериментальная кривая, изображающая зависимость глубины протекания реакции от отношения $(t - t_l)/(t_{0,5} - t_l)$, совпадает с теоретической кривой на рис. 11.15, характеризующейся ранее найденным значением параметра $B_{S(i)}$, то t_l определена правильно.

Кроме того, можно использовать график зависимости приведенной величины τ (рис. 11.19), соответствующей глубине протекания реакции, достигаемой в момент t , от времени t для заданного значения параметра $B_{S(i)}$, определенного предварительно (см. таблицы приложения 3). Поскольку величина $(t - t_l)$ заменяет t во всех теоретических расчетах, изложенных ранее, уравнение (11.29) можно переписать в виде

$$\tau = \frac{k_i}{a_0} (t - t_l). \quad (11.50)$$

Видно, что τ линейно зависит от t , поэтому точка пересечения линии с осью t прямо дает значение периода индукции t_l , а по измерению тангенса угла наклона находят величину k_i/a_0 и затем k_i .

За исключением последнего способа, все остальные методы интерпретации, изложенные в этом разделе, позволяют определить только параметры $B_{S(i)}$ и t_l . Для определения скорости на поверхности раздела k_i приходится обращаться к методам, аналогичным тем, что были рассмотрены для случаев, когда период индукции отсутствовал. Можно, например, вычислить площадь реакционной поверхности раздела и использовать формулу (11.45) для определения k_i . Другая возможность состоит в экспериментальном определении времени $t_{0,5}$; зная величину $\tau_{0,5}$, соответствующую предварительно определенному параметру $B_{S(i)}$, можно найти k_i по следующей формуле, похожей на соотношение (11.46):

$$k_i = a_0 \frac{\tau_{0,5}}{t_{0,5} - t_l}. \quad (11.51)$$

Другие случаи. Если из полученных результатов нельзя рассчитать скорость реакции или если максимальная глубина протекания реакции $\alpha_{\text{макс}}$ слишком близка к единице, чтобы можно было точно определить параметр $B_{S(i)}$, то кинетическая интерпретация должна основываться на экспе-

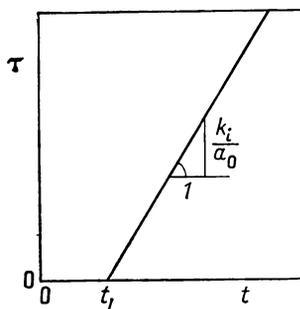


Рис. 11.19. Определение периода индукции t_l .

риментальном соотношении между глубиной протекания реакции и временем. В этом случае можно попытаться одновременно определять период индукции t_l и в зависимости от обстоятельств либо величину $B_{S(i)}$, либо выражение, содержащее параметры ν_0 , k_i и a_0 .

Кроме того, можно путем подбора вычитать из времени t некоторую величину t_l , положительную или отрицательную, с целью полностью согласовать зависимость α от $\frac{t-t_l}{t_{0,5}-t_l}$ с теоретической сеткой на рис. 11.15. При этом одновременно находят и период индукции t_l , и параметр $B_{S(i)}$. Однако этот метод неточен, так как ошибки в значениях t_l и $B_{S(i)}$ могут компенсироваться. Поэтому даже хорошее совпадение экспериментальных и теоретических кривых требует независимых измерений для подтверждения значений той или другой величины, например прямого измерения периода индукции.

Можно построить специальные графики в приведенных координатах, аналогичные графикам на рис. 11.15, принимая в качестве исходного не начальный момент реакции, а момент, в который достигается определенная степень превращения. Так, использование на рис. 11.15 приведенной абсциссы $t/t_{0,5}$ сопряжено с выбором в качестве единицы времени, прошедшего от начального момента до момента, когда степень превращения достигает значения 0,5. В данном случае за единицу времени можно взять временной отрезок между моментами, соответствующими двум фиксированным значениям степени превращения. Если в качестве таковых взять, например, времена $t_{0,1}$ и $t_{0,5}$, при которых достигаются 10 и 50% превращения твердого вещества, то по абсциссе откладываются значения $\frac{t-t_{0,1}}{t_{0,5}-t_{0,1}}$, рассчитанные из опытных данных.

Кроме того, несложно, используя данные таблиц приложения 3, построить сетку теоретических кривых, изображающих зависимости глубины протекания реакции от отношения $\frac{\tau-\tau_{0,1}}{\tau_{0,5}-\tau_{0,1}}$, где значения $\tau_{0,1}$ и $\tau_{0,5}$, соответствующие $t_{0,1}$ и $t_{0,5}$, берутся из таблиц, содержащих α как функцию τ . Отметим, что

$$\frac{t-t_{0,1}}{t_{0,5}-t_{0,1}} = \frac{\tau-\tau_{0,1}}{\tau_{0,5}-\tau_{0,1}}. \quad (11.52)$$

В результате этого прямым сравнением экспериментальных кривых с теоретической сеткой можно находить константу $B_{S(i)}$. Разность между временем начала опыта и начальным моментом, соответствующим теоретической кривой, которая характеризуется определенным значением $B_{S(i)}$, представляет собой период индукции.

Практика показывает, что из кинетических методов наиболее полезными оказываются те, которые позволяют в первую очередь определять период индукции. Действительно, тогда все последующие определения могут быть проделаны так, как если бы период индукции вообще отсутствовал; при этом нужно только изменить точку отсчета времени по формуле (11.49).

Для определения величины t_l можно использовать некоторые упрощения, допустимые в кинетике гетерогенных процессов для низких степеней превращения [формулы (11.43) и (11.47)]. Учитывая существование периода индукции, формулу (11.47) можно переписать в виде

$$\alpha = 2B_{S(i)} \frac{k_i^3}{a_0^3} (t-t_l)^3. \quad (11.53)$$

График зависимости $\alpha^{1/3}$ от времени должен представлять собой прямую, отсекающую на оси абсцисс отрезок, равный t_l . Тангенс угла наклона этой прямой равен значению выражения $2B_{S(i)} \frac{k_i^3}{a_0^3} = \frac{2\nu_0 k_i^3}{a_0}$. Зная это значение

и радиус a_0 , можно, дополнительно определив или $B_{S(i)}$, или v_0 , описать суммарную кинетику процесса и найти, в частности, скорость k_i .

Как уже указывалось в разд. 11.3.2.2, формулы, приближенно описывающие начальные стадии процесса, пригодны лишь для минимальных степеней превращения (табл. 11.1). Хотя эти формулы имеют простой и удобный вид, использовать их для прямого определения следует в случае, когда другие методы неприменимы и, в частности, когда экспериментальные данные содержат только сведения о глубине протекания реакции как функции времени. Кроме того, нужно соблюдать тщательные предосторожности и использовать большие количества реагента, чтобы ограничить степень превращения низкой величиной.

За исключением последнего рассмотренного случая, значения t_l и $B_{S(i)}$ нужно определять в первую очередь и лишь затем — скорость на поверхности раздела k_i . Такая последовательность действий была рассмотрена выше. Заметим только, что иногда можно использовать формулу (11.51), в которой k_i представлена как функция a_0 , $\tau_{0,5}$, $t_{0,5}$ и t_l .

11.3.3. Зародышеобразование с постоянной скоростью

Рассмотрим случай, когда зародышеобразование происходит с постоянной скоростью. Реакции, рассмотренные в предыдущем разделе, имеют общую особенность: поскольку происходит мгновенное зародышеобразование, в них отсутствует наложение процессов возникновения и развития реакционной поверхности раздела. Далее будут обсуждены наиболее простые модели процессов, обусловленных одновременным действием обоих факторов. Помимо того что они интересны сами по себе, эти модели можно рассматривать как кинетические прототипы процессов, протекающих и по другим законам зародышеобразования (разд. 3.1.3.3).

Зародышеобразование с постоянной скоростью описывается уравнениями

$$\left(\frac{dy_f}{dt}\right)_\theta = g(\theta, v_0) = 0 \quad \text{для } \theta < t_l, \quad (11.54.1)$$

$$\left(\frac{dy_f}{dt}\right)_\theta = g(\theta, v_0) = k'_{g0} \quad \text{для } \theta \geq t_l. \quad (11.54.2)$$

Как и ранее, все расчеты будут проводиться при условии, что в качестве начала отсчета времени выбран момент зародышеобразования, а не момент установления экспериментальных условий. Другими словами, принимается, что

$$g(\theta, v_0) = k'_{g0} \quad \text{для } \theta \geq 0. \quad (11.55)$$

Символ k'_{g0} обозначает вероятность появления зародыша в единицу времени на единице площади поверхности.

По истечении периода индукции эта вероятность уже не зависит от времени. Напомним, что именно *истинная скорость зародышеобразования, отнесенная к единице непрореагировавшей площади поверхности, и кажущаяся скорость* остаются при этом постоянными; после истощения потенциальных центров зародышеобразования *общее число зародышей*, появляющихся в единицу времени, начнет уменьшаться по мере развития процесса. Это различие следует подчеркнуть, чтобы избежать каких-либо недоразумений при интерпретации термина *зародышеобразование с постоянной скоростью*.

Напомним также, что зародышеобразование с постоянной скоростью может наблюдаться в случаях зародышеобразования, происходящего с одинаковой вероятностью и, в качестве вырожденной формы, зародышеобразования, обусловленного потенциальными центрами. Именно к этим случаям относится, например, формула (3.41); следовательно, константа k'_{g0} может содержать плотность v_0 потенциальных зародышей:

$$k'_{g0} = k_{g1}v_0. \quad (11.56)$$

11.3.3.1. Развитие процесса

Для вывода формул, описывающих ход реакции во времени при зародышеобразовании с постоянной скоростью, можно использовать общие выражения из разд. 11.3.1.2 и 11.3.1.3.

Функции $F_S(x, t)$ и $G_S(x, t)$, определяемые по соотношениям (11.17) и (11.19), могут быть представлены с учетом уравнения (11.55) следующим образом:

$$F_S(x, t) = \pi k'_{g0} \frac{a_0}{a_0 - x} \left(\frac{k_i^2 t^3}{3} - x^2 t + \frac{2x^3}{3k_i} \right), \quad (11.57)$$

$$G_S(x, t) = 4\pi k'_{g0} \left[a_0^2 t - \frac{a_0}{3k_i} (4a_0^2 - 2a_0 x + x^2) \right]. \quad (11.58)$$

Как и при мгновенном зародышеобразовании, целесообразно ввести приведенные величины, чтобы формулы приобрели более удобный вид. Полагаем, что

$$A_{S(0)} = \frac{4\pi a_0^3 k'_{g0}}{k_i}, \quad (11.59)$$

$$\tau = \frac{k_i}{a_0} t, \quad (11.60)$$

$$\xi = \frac{x}{a_0}. \quad (11.61)$$

Величины τ и ξ имеют тот же смысл, что и раньше. Безразмерный параметр $A_{S(0)}$ характеризует общую скорость превращения; индекс S означает, что параметр $A_{S(0)}$ относится к образцам, состоящим из одинаковых сферических зерен, а индекс (0) указывает на зародышеобразование с постоянной скоростью, т. е. имеет нулевой порядок. Подобно параметру $B_{S(i)}$, $A_{S(0)}$ имеет точный физический смысл: это кажущееся число зародышей, появляющихся в среднем на каждой сфере в течение времени a_0/k_i , которое требуется зародышу для продвижения от поверхности, на которой он появился, до центра сферы.

Комбинация уравнений (11.23) и (11.57) — (11.61) позволяет найти выражение, связывающее глубину протекания реакции α со временем. Дифференцирование по τ двух членов из этих уравнений дает величину $d\alpha/d\tau$. Получаем

для $0 \leq \tau \leq 1$

$$\alpha = 1 - (1 - \tau)^3 - 3 \int_0^\tau (1 - \xi)^2 \exp \left(-\frac{A_{S(0)}}{12} \frac{\tau^3 - 3\xi^2 \tau + 2\xi^3}{1 - \xi} \right) d\xi, \quad (11.62.1)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{3A_{S(0)}}{4} \int_0^\tau (1 - \xi) (\tau^2 - \xi^2) \exp \left(-\frac{A_{S(0)}}{12} \frac{\tau^3 - 3\xi^2 \tau + 2\xi^3}{1 - \xi} \right) d\xi; \quad (11.63.1)$$

для $1 \leq \tau \leq 2$

$$\alpha = 1 - 3 \int_0^{2-\tau} (1 - \xi)^2 \exp \left(-\frac{A_{S(0)}}{12} \frac{\tau^3 - 3\xi^2 \tau + 2\xi^3}{1 - \xi} \right) d\xi -$$

$$- 3 \exp(-A_{S(0)}\tau) \int_{2-\tau}^1 (1 - \xi)^2 \exp \left[\frac{A_{S(0)}}{3} (\xi^2 - 2\xi + 4) \right] d\xi, \quad (11.62.2)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{3A_{S(0)}}{4} \int_0^{2-\tau} (1 - \xi) (\tau^2 - \xi^2) \exp \left(-\frac{A_{S(0)}}{12} \frac{\tau^3 - 3\xi^2 \tau + 2\xi^3}{1 - \xi} \right) d\xi +$$

$$+ 3A_{S(0)} \exp(-A_{S(0)}\tau) \int_{2-\tau}^1 (1 - \xi)^2 \exp \left[\frac{A_{S(0)}}{3} (\xi^2 - 2\xi + 4) \right] d\xi; \quad (11.63.2)$$

для $\tau \geq 2$

$$\alpha = 1 - 3 \exp(-A_{S(0)}\tau) \int_0^1 (1-\xi)^2 \exp\left[\frac{A_{S(0)}}{3}(\xi^2 - 2\xi + 4)\right] d\xi, \quad (11.62.3)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 3A_{S(0)} \exp(-A_{S(0)}\tau) \int_0^1 (1-\xi)^2 \exp\left[\frac{A_{S(0)}}{3}(\xi^2 - 2\xi + 4)\right] d\xi. \quad (11.63.3)$$

Формулы (11.62.1) — (11.62.3) совпадают с выражениями, полученными Мампелем в его известной теоретической работе [2]. Правда, в этих формулах некоторые обозначения изменены.

В приложении 4 дана численная таблица величин α и $d\alpha/d\tau$ как функций приведенного времени τ для интервала $0 \leq \tau \leq 2$ [формулы (11.62.1) и (11.62.2), (11.63.1) и (11.63.2)]. Расчеты выполнены для 50 значений параметра $A_{S(0)}$ в интервале от 0,001 до 300 000.

Когда переменная τ превышает значение 2, интегралы в формулах (11.62.3) и (11.63.3) могут быть приведены к более простым интегралам (интегралы, находящиеся во втором положении в формулах (11.62.2) и (11.63.2), также можно упростить). Вводя вспомогательную переменную

$$\zeta = (1-\xi) \sqrt{\frac{A_{S(0)}}{3}}, \quad (11.64)$$

получаем

$$\int_{\xi_1}^{\xi_2} (1-\xi)^2 \exp\left[\frac{A_{S(0)}}{3}(\xi^2 - 2\xi + 4)\right] d\xi = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{A_{S(0)}}\right)^{3/2} \times \\ \times \exp(A_{S(0)}) \left[\zeta \exp(\zeta^2) \left[\begin{array}{l} (1-\xi_1) \sqrt{\frac{A_{S(0)}}{3}} \\ (1-\xi_2) \sqrt{\frac{A_{S(0)}}{3}} \end{array} \right] - \int_{(1-\xi_2) \sqrt{\frac{A_{S(0)}}{3}}}^{(1-\xi_1) \sqrt{\frac{A_{S(0)}}{3}}} \exp(\zeta^2) d\zeta \right]. \quad (11.65)$$

Формулы (11.62.3) и (11.63.3) можно представить в виде

$$\alpha = 1 - 3 \exp(-A_{S(0)}\tau) I(A_{S(0)}), \quad (11.62.4)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 3A_{S(0)} \exp(-A_{S(0)}\tau) I(A_{S(0)}), \quad (11.63.4)$$

если принять

$$I(A_{S(0)}) = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{A_{S(0)}}\right)^{3/2} \exp(A_{S(0)}) \left[\sqrt{\frac{A_{S(0)}}{3}} \exp\left(\frac{A_{S(0)}}{3}\right) - \int_0^{\sqrt{\frac{A_{S(0)}}{3}}} \exp(\zeta^2) d\zeta \right]. \quad (11.66)$$

Численную величину интеграла $I(A_{S(0)})$ можно определить с помощью формулы (11.66) и таблиц функции $\int_0^X e^{\zeta^2} d\zeta$ из приложения 5. Следует отметить, что существует более полная таблица этой функции [5] вплоть до значений X , равных 10. К сожалению, мы не могли ею воспользоваться, так как в Европе она была опубликована только в 1964 г.

В табл. 11.2 представлены некоторые значения, которые принимает выражение $3I(A_{S(0)})$, фигурирующее в формулах (11.62.4) и (11.63.4). Эти величины были использованы для построения графиков, которые будут рассмотрены в дальнейшем.

Таблица 11.2

ЗНАЧЕНИЯ ВЫРАЖЕНИЯ $3I(A_{S(0)})$

$A_{S(0)}$	0,001	0,01	0,1	0,2	0,4	0,7	1,0	1,4	2,0
$3I(A_{S(0)})$	1,00	1,014	1,1306	1,2718	1,6151	2,3207	3,3328	5,4050	11,187

Из табл. 11.2 видно, что значение $3I(A_{S(0)})$ приближается к 1 при $A_{S(0)}$, стремящемся к нулю. Это легко проверить разложением в ряд второго слагаемого в формуле (11.66); при этом следует ограничиться двумя членами разложения.

Формулы (11.62.4) и (11.63.4) показывают, что реакция подчиняется закону первого порядка начиная с момента $\tau = 2$. Таким образом, именно скорость зародышеобразования лимитирует прохождение реакции.

Особенно отчетливо это видно для низких значений $A_{S(0)}$. Учитывая изложенное выше, формулу (11.62.4) можно преобразовать к виду

$$1 - \alpha = \exp(-A_{S(0)}\tau) \quad (11.67)$$

или более конкретно

$$1 - \alpha = \exp(-4\pi a_0^2 k'_{g0} t). \quad (11.68)$$

Если продифференцировать по времени уравнение (11.68) и разделить полученное выражение почленно на исходное, то оказывается, что

$$\frac{d(1-\alpha)}{1-\alpha} = -4\pi a_0^2 k'_{g0} dt. \quad (11.69)$$

Из этого следует, что доля непрореагировавшего твердого вещества, превращаемого в единицу времени, постоянна и равна $4\pi a_0^2 k'_{g0}$. С другой стороны, эта величина соответствует вероятности, с которой в единицу времени в некоторой частице появляется зародыш. Иначе говоря, это доля непрореагировавших частиц, участвующих в реакции в единицу времени. При малых значениях параметра $A_{S(0)}$ продвижение реакционной поверхности раздела происходит гораздо быстрее, чем появление зародышей, так что превращение частиц после их инициирования можно считать мгновенным.

С точки зрения кинетики вся реакция сводится к процессу инициирования, а математически это означает вырождение кинетического уравнения до вида (11.68).

По данным предыдущих расчетов и таблиц из приложений 4 и 5 можно построить несколько графиков для общей скорости реакций, обусловленных зародышеобразованием с постоянной скоростью.

Некоторые из этих графиков заимствованы из работ Джонсона и Меля [1] и Мампеля [2]. Следует отметить, что результаты Мампеля в качественном отношении настолько полезны при рассмотрении различных эффектов, что некоторые из наших выводов целиком взяты у этого автора.

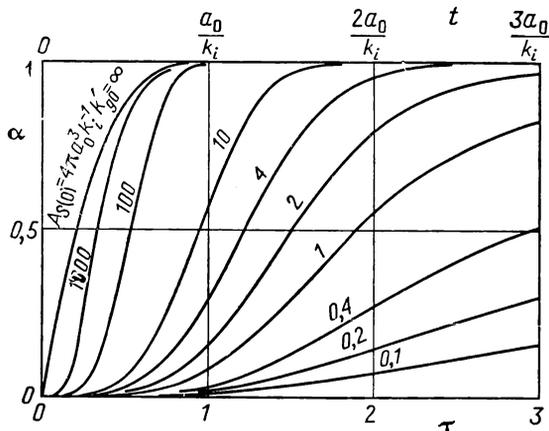
а. Влияние скорости зародышеобразования и скорости продвижения реакционной поверхности раздела

На рис. 11.20 представлены теоретические кривые, изображающие зависимость глубины протекания реакции α как функции приведенного времени τ для разных значений параметра $A_{S(0)}$.

Предположим, что размер частиц и скорость на реакционной поверхности раздела остаются постоянными, а меняются только скорость зародышеобразования k'_{g0} , при этом k'_{g0} будет содержать в качестве сомножителя близкий к постоянной величине параметр $A_{S(0)}$. Что касается τ , то она по-прежнему пропорциональна времени t . На рис. 11.20 видно, что форма

и положение кривых скорости реакции как функции времени зависят от величины скорости зародышеобразования, причем по мере возрастания скорости k'_{g0} ускорение процесса усиливается.

С помощью такого же приема можно рассмотреть влияние скорости на поверхности раздела в предположении, что размер частиц и скорость зародышеобразования имеют фиксированные значения. Параметр $A_{S(0)}$ будет меняться как обратная величина скорости на поверхности раздела k_i , а величина τ/k_i будет иметь в качестве коэффициента пропорциональности время t .



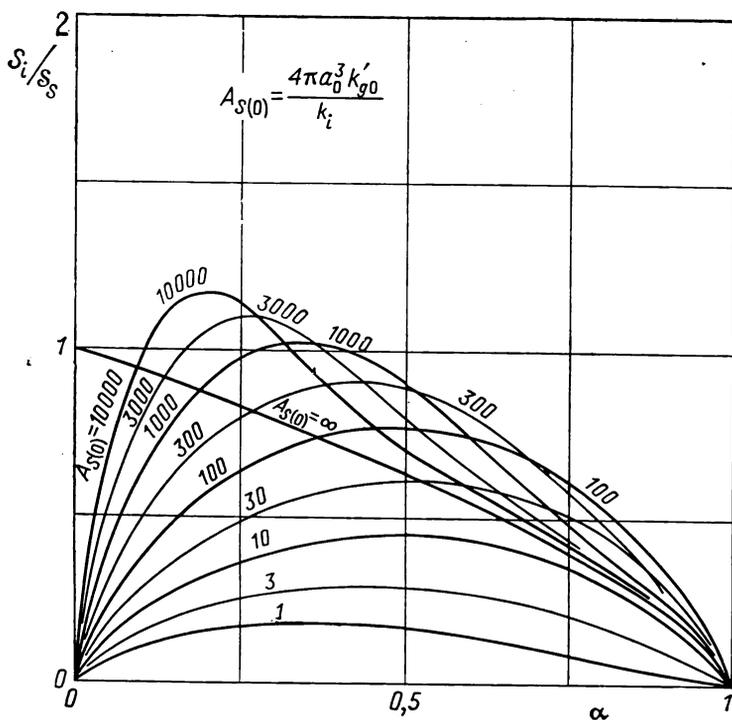
Р и с. 11.20. Зародышеобразование с постоянной скоростью.
Влияние параметра $A_{S(0)}$.

Этот способ оценки отдельного влияния на ход реакции скорости зародышеобразования k'_{g0} или скорости продвижения реакционной поверхности раздела k_i довольно искусственный, так как невозможно изменять эти величины независимо друг от друга. На самом деле приходится рассматривать отношение k'_{g0}/k_i , пропорциональное $A_{S(0)}$, и то влияние, которое оказывает на ход реакции изменение этого отношения.

Как было показано выше, именно *скорость зародышеобразования* лимитирует процессы при малых значениях параметра $A_{S(0)}$. Если, напротив, число зародышей велико ($A_{S(0)} = \infty$), то реакция протекает так, как если бы вся поверхность реагента была сразу покрыта зародышами. При этом лимитирующей стадией процесса становится *скорость продвижения реакционной поверхности раздела*. Кинетическая кривая такой реакции соответствует случаю одновременного начала реакции по всей поверхности реагента [формула (11.33)].

Как и при мгновенном зародышеобразовании, можно рассчитать отношение S_i/\mathcal{P}_S площади реакционной поверхности раздела к площади начальной поверхности твердого вещества. Оно равно отношению скоростей $\frac{d\alpha}{d\tau}$ и $\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_0$ [формула (11.34)], причем $\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_0$ относится к начальному моменту одновременного вступления в реакцию всей поверхности сфер. На рис. 11.21 представлена зависимость этого отношения от глубины протекания реакции для разных значений параметра $A_{S(0)}$. Видно, что поверхность раздела прогрессивно растет с увеличением отношения скорости зародышеобразования к скорости на реакционной поверхности раздела.

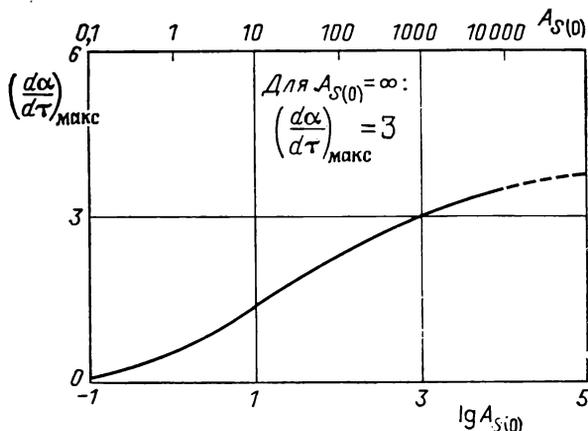
На рис. 11.22 дана зависимость величины $\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{\max}$ от логарифма параметра $A_{S(0)}$, которая совпадает с таковой для максимума реакционной поверхности раздела.



Р и с. 11.21. Зародышеобразование с постоянной скоростью.

Изменения величины S_t/S_0 , определяемой как отношение площади реакционной поверхности раздела к площади исходной поверхности образца. Эта величина одновременно равна отношению скорости реакции к скорости в начальный момент времени в случае равномерного инициирования по всей поверхности.

Скорость гетерогенной реакции можно определять эмпирически по максимальному значению k_e тангенса угла наклона сигмоидной кривой, изображающей зависимость глубины протекания реакции от времени. В этом случае измеряемая величина пропорциональна скорости на реакционной поверхности раздела k_i и максимальной площади реакционной поверхности раздела.



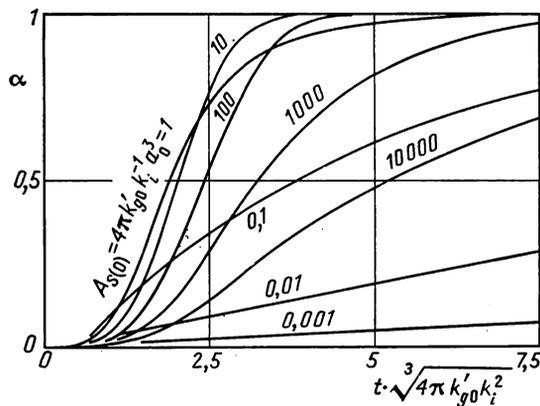
Р и с. 11.22. Зародышеобразование с постоянной скоростью.

Максимальная скорость $(\frac{d\alpha}{d\tau})_{\max}$, достигаемая в ходе процесса.

Площадь реакционной поверхности раздела зависит от экспериментальных условий, так как их изменение приводит к изменению параметра $A_{S(0)}$. Исключение составляет частный случай, когда скорости k_i и k'_{g0} остаются постоянными. Это следует из рис. 11.21 и 11.22. Следовательно, зависимость скорости k_e от условий реакции не проста. Это необходимо подчеркнуть, так как интерпретацию кинетических данных нередко пытаются основывать на изменениях величины k_e .

б. Влияние размера частиц

Если экспериментальные условия неизменны, то скорости k'_{g0} и k_i будут постоянными величинами; в таком случае можно проследить за влиянием размера частиц на скорость процесса.



Р и с. 11.23. Зародышеобразование с постоянной скоростью.
Влияние размера a_0 частиц образца.

Рассмотрим частицы, размер которых таков, что в среднем *один* зародыш появляется за время a_0/k_i , требующееся для продвижения реакционной поверхности раздела на расстояние a_0 , равное радиусу.

Для таких частиц параметр $A_{S(0)}$ равен единице; их радиус можно найти из уравнения (11.59):

$$a_0 = \sqrt[3]{\frac{k_i}{4\pi k'_{g0}}} \quad (11.70)$$

Удобно принять за единицу время, необходимое зародышу, который появился на поверхности зерна радиусом a_0 , для достижения центра зерна. В обычных единицах это время можно получить делением a_0 на скорость продвижения реакционной поверхности раздела k_i , что дает величину

$$\sqrt[3]{\frac{1}{4\pi k'_{g0} k_i^2}}$$

Таким образом, для выражения текущего времени в определенных выше единицах его следует разделить на эту величину. Получаемое при этом выражение $t \sqrt[3]{4\pi k'_{g0} k_i^2}$ с учетом соотношений (11.59) и (11.60) оказывается равным $\tau \sqrt[3]{A_{S(0)}}$.

График зависимости глубины протекания реакции от $t \sqrt[3]{4\pi k'_{g0} k_i^2}$ при разных значениях $A_{S(0)}$ обладает тем свойством, что масштаб времени не зависит от размера зерен, составляющих образец. Это позволяет сравнивать между собой различные кривые. Параметр $A_{S(0)}$, характеризующий эти кривые, пропорционален кубу радиуса a_0 частиц, так что увеличение

радиуса в 10 раз соответствует изменению параметра $A_{S(0)}$ в 1000 раз. На рис. 11.23 показано, что по мере увеличения размера зерен реакция все более ускоряется, так как растет частота появления зародышей. По достижении максимума скорости, соответствующего значению параметра, близкому к 1, реакции постепенно замедляются, так как для проникновения в более крупные зерна реакционной поверхности раздела требуется большее время*.

11.3.3.2. Начальный и конечный периоды

Как и для мгновенного зародышеобразования, вид уравнений, связывающих глубину протекания реакции и время, можно упростить в некоторых областях значений $A_{S(0)}$ и τ .

Так, для *начального периода* реакции при достаточно малых значениях переменной τ выражение (11.62.1) можно разложить в ряд. Если ограничиться тремя членами разложения, то получим

$$\alpha = \frac{1}{8} A_{S(0)} \tau^4 \left(1 - \frac{3}{10} \tau - \frac{13}{210} A_{S(0)} \tau^3 \right). \quad (11.71)$$

В первом приближении глубина протекания реакции пропорциональна четвертой степени времени:

$$\alpha = \frac{1}{8} A_{S(0)} \tau^4. \quad (11.72)$$

Кроме того, из формулы (11.71) можно сразу оценить ошибку, возникающую при использовании соотношения (11.72). Эта ошибка быстро растет с увеличением τ . Она превышает 1% при $\tau > 0,03$ и 5% при $\tau = 0,16$.

Ошибка может быть определена точнее путем сравнения значений, получаемых из соотношения (11.72), и данных таблиц функции α (приложение 4).

Основываясь на результатах сравнения, можно выделить область, в которой использование такого соотношения не связано с большими погрешностями.

Таблица 11.3

Для различных значений параметра $A_{S(0)}$ приведены верхние пределы степени превращения α , ниже которых относительная ошибка при расчете α по формуле (11.72) меньше 5%.

$A_{S(0)}$	0,001	0,01	0,1	1	10	100	1000	10 000	100 000
Максимально допустимая α	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$

В табл. 11.3 для различных значений параметра $A_{S(0)}$ приведены степени превращений, ниже которых относительная ошибка в определении α остается в пределах 5%. Видно, что это условие выполняется, если использовать формулу (11.72) только при степенях превращения, меньших 0,5% ($\alpha < 5 \cdot 10^{-3}$), и значениях параметра $A_{S(0)}$, находящихся в интервале 100—10000. Расширение этого интервала без снижения точности связано с понижением допустимого значения степени превращения.

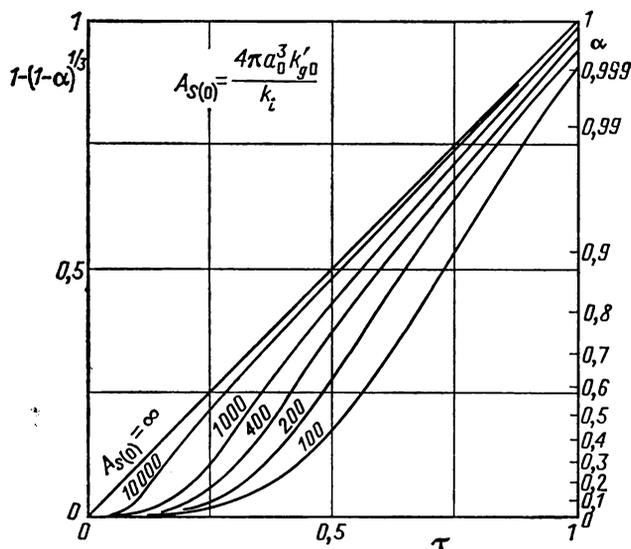
Таким образом, прежде чем использовать формулу (11.72), следует удостовериться в приемлемости допускаемой ошибки. Даже в наиболее

* Наличие оптимума на кривых зависимости скорости реакции от размера частиц независимо от Мампеля было показано Годесом: *Годес О. И., Богоцкий Р. И., ЖЭТФ*, 11, 33 (1941); 12, 79 (1942). — *Прим. ред.*

благоприятных случаях необходимо с возможно большей точностью измерять низкие степени превращения. В свою очередь это означает, что экспериментальные методы должны быть весьма чувствительными.

Конечный период реакции можно описать относительно простыми уравнениями, если параметр $A_{S(0)}$ достаточно велик или, наоборот, достаточно мал.

Случай, когда параметр $A_{S(0)}$ мал, уже рассмотрен, причем было показано, что реакция строго подчиняется первому порядку, а константа определяется значением $4\pi a_0^2 k'_g$ [формула (11.68)]. Это справедливо, если параметр τ равен или больше 2, т. е. если степень превращения больше значения



Р и с. 11.24. Зародышеобразование с постоянной скоростью.

Зависимость функции $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ от величины τ при больших значениях параметра $A_{S(0)}$. Кривая $A_{S(0)} = \infty$ соответствует случаю равномерного инициирования по всей поверхности частиц.

α ($A_{S(0)}$). Последняя определяется из следующего соотношения, которое может быть получено из уравнения (11.62.4) при замене τ на величину 2:

$$\alpha(A_{S(0)}) = 1 - 3I(A_{S(0)}) \exp(-2A_{S(0)}). \quad (11.73)$$

Переход к кинетике первого порядка происходит в момент, когда степень превращения достигает 0,549 при $A_{S(0)} = 1$ или 0,074 при $A_{S(0)} = 0,1$. Когда $A_{S(0)} = 0,01$, можно считать, что кривая первого порядка удовлетворительно описывает начало реакции, если принять ошибку в 1%. Для $A_{S(0)} = 0,001$ теоретическая кривая практически совпадает с кривой первого порядка.

Если, наоборот, параметр $A_{S(0)}$ велик, что соответствует большому числу зародышей, появляющихся на поверхности каждой частицы, то можно считать, что поверхность раздела формируется вокруг всего зерна. Таким образом, для реакций, достигших достаточно высокой степени превращения, справедливы соотношения, описывающие одновременное начало реакции по всей поверхности идентичных сфер.

Преобразуя применительно к данному случаю соотношение (11.33), получаем

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \tau = \frac{k_i}{a_0} t. \quad (11.74)$$

Однако эту формулу следует проверить.

На рис. 11.24 изображена зависимость величины $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ от τ , рассчитанная по таблицам приложения 4. Для сравнения приведена зависимость, описываемая формулой (11.74) и представляющая собой диагональ с отметкой $A_{S(0)} = \infty$. Видно, что даже для больших значений $A_{S(0)}$ существует значительное отклонение кривых от диагонали. С одной стороны, прямолинейные участки кривых не проходят через начало координат, как следовало бы ожидать согласно формуле (11.74), поэтому последняя должна быть дополнена во втором и третьем членах какой-то константой [2], не имеющей точного физического смысла. С другой стороны, тангенс угла наклона прямолинейных участков не равен единице, поэтому при экспериментальном определении отношения k_i/a_0 на основе формулы (11.74) возникнет существенная ошибка. Так, при $A_{S(0)} = 10\,000$ соответствующая кривая представляет собой прямую линию на протяжении второй половины реакции, но тангенс угла ее наклона на 3,5% превышает теоретическое значение. При $A_{S(0)} = 100$ зависимость между $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ и временем t будет линейной для степеней превращения, больших 0,7, но приравнивание тангенса угла наклона этой прямой к отношению k_i/a_0 связано с ошибкой в 60%. Поэтому соотношение (11.74) практически применимо лишь в очень ограниченном числе случаев.

11.3.3.3. Использование полученных результатов

Параметр $A_{S(0)}$, характеризующий общую скорость процесса, зависит одновременно как от скорости зародышеобразования k'_{g0} , так и от скорости продвижения реакционной поверхности раздела k_i . Поэтому его величина будет неодинакова в разных экспериментальных условиях. Исключением является случай, когда зародышеобразование и продвижение реакционной поверхности раздела описываются идентичными уравнениями, при этом величины k'_{g0} и k_i остаются пропорциональными, что и обеспечивает постоянное значение $A_{S(0)}$. Для правильной интерпретации полученных результатов следует по возможности чаще определять параметр $A_{S(0)}$, которым характеризуется каждая экспериментальная кривая.

Однако знания одного параметра $A_{S(0)}$ недостаточно для полного описания кинетики процесса в данных условиях; оно позволяет определить только отношение двух фундаментальных скоростей k'_{g0} и k_i с помощью формулы (11.59). Чтобы определить сами величины k'_{g0} и k_i , необходимо получить дополнительно либо одну из этих величин, либо найти между этими скоростями второе соотношение, независимое от первого.

Рассмотрим возможности для получения более полных сведений из экспериментальных данных, в частности методы расчета параметров k'_{g0} и k_i . Как и в случае мгновенного зародышеобразования, для полного описания кинетики процесса необходимо знать радиус a_0 сфер, составляющих образец. В дальнейшем будем считать, что соответствующие измерения можно провести.

Кроме того, должно быть известно *a priori*, что реакция в действительности обусловлена зародышеобразованием с постоянной скоростью. При мгновенном зародышеобразовании можно определить тип процесса, проверив, все ли зародыши имеют одинаковый размер. В рассматриваемом случае прямое наблюдение частично прореагировавших образцов позволяет отклонить лишь возможность мгновенного зародышеобразования, но выбор между другими типами процессов таким способом не обеспечивается. По существу требуется вести счет зародышей, появляющихся в ходе процесса, а это довольно трудно. Поэтому на практике приходится обращаться к сравнению экспериментальных и теоретических кривых для подтверждения *a posteriori* предполагаемой кинетики процесса. Между тем полностью доверяться такой проверке рискованно, если нет уверенности, что хорошее совпадение кривых

имеет место при достаточной точности эксперимента. Однако всегда полезно независимым путем проверить результат, чтобы избежать ошибочного толкования экспериментальных данных.

В первую очередь рассмотрим случай, когда с помощью предварительных измерений можно показать, что в реакции отсутствует какой-либо период индукции. Конечно, когда зародышеобразование происходит мгновенно, момент появления зародышей довольно трудно зафиксировать; задача еще больше усложняется при проверке гипотезы о зародышеобразовании с постоянной скоростью, так как зародыши малы и чрезвычайно малочисленны к концу периода индукции. Поэтому лишь в редких случаях можно быть уверенным, что период индукции отсутствует. Однако рассмотрение таких частных случаев необходимо. Их легко анализировать, а выводы, которые при этом можно сделать, полезны при проверке методов, используемых в общих случаях, когда заранее ничего не известно о существовании периода индукции. Именно по этой причине общий случай будет рассмотрен позднее.

а. Кинетическое изучение процессов без периода индукции

Если предварительно показано, что период индукции отсутствует, то можно без всяких изменений использовать расчетные методы, изложенные в предыдущем разделе.

Определение параметра $A_{S(0)}$. Как и в случае мгновенного зародышеобразования, вполне естественно прежде всего попытаться определить параметр $A_{S(0)}$. Значение именно этого параметра определяет форму кинетической кривой реакции, и, наоборот, как предполагается, по форме кривой можно найти характеризующее ее значение $A_{S(0)}$.

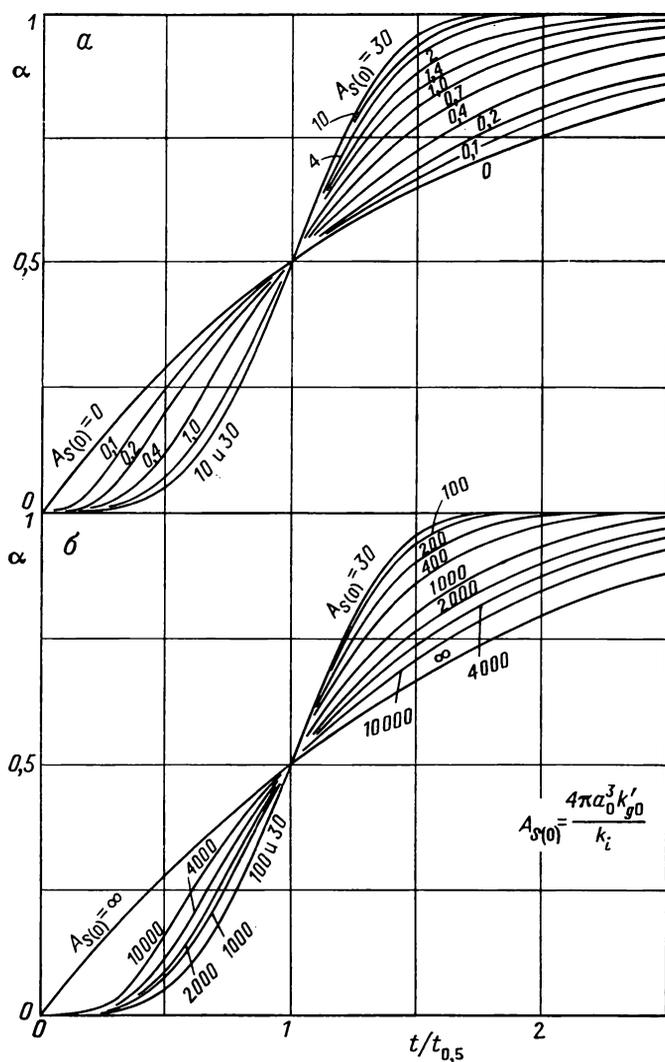
Поэтому при интерпретации результатов будем основываться на графиках зависимости глубины протекания реакции от приведенного времени или зависимости приведенной скорости от глубины протекания реакции.

Для анализа экспериментальных данных построено три графика (рис. 11.25—11.27). На рис. 11.25 и 11.26 изображены сетки кривых, соответствующих зависимостям глубины протекания реакции от отношений $t/t_{0,5}$ и $t/t_{0,9}$. Эти рисунки предназначены для анализа экспериментальной зависимости глубины протекания реакции от времени. Не исключено, что иногда целесообразнее строить другие сетки кривых, используя в качестве стандарта другие степени превращения.

Рис. 11.27 удобен для рассмотрения данных по зависимости скорости от степени превращения α . По ординате отложено отношение ω скорости реакции к максимальной скорости, достижимой в ходе реакции.

Кривые на рис. 11.25—11.27 построены с помощью таблиц приложения 4 и табл. 11.2; для расчета приведенных координат необходимо знать значения $\tau_{0,5}$ и $\tau_{0,9}$ параметра τ , соответствующие моментам, когда степени превращения равны 0,5 и 0,9 и, кроме того, максимальное значение $\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{\max}$ производной $d\alpha/d\tau$. Все эти значения находятся графически. С помощью рис. 11.25—11.27 можно оценить значение параметра $A_{S(0)}$. Для этого надо нанести экспериментальные точки на сетку теоретических кривых: при совпадении траектории точек с одной из теоретических кривых значение $A_{S(0)}$ находится непосредственно; в других случаях приходится применять интерполяцию.

Представленные сетки кривых имеют ряд особенностей, которые несколько усложняют нахождение параметра $A_{S(0)}$. Прежде всего кривые, соответствующие значению параметра $A_{S(0)} = 0,1$, расположены очень близко от кривых с $A_{S(0)} = 0$, поэтому практически невозможно точно оценить значение $A_{S(0)}$, находящееся в пределах 0—0,1. Аналогичные трудности возникают и при больших значениях параметра $A_{S(0)}$. При $A_{S(0)} >$

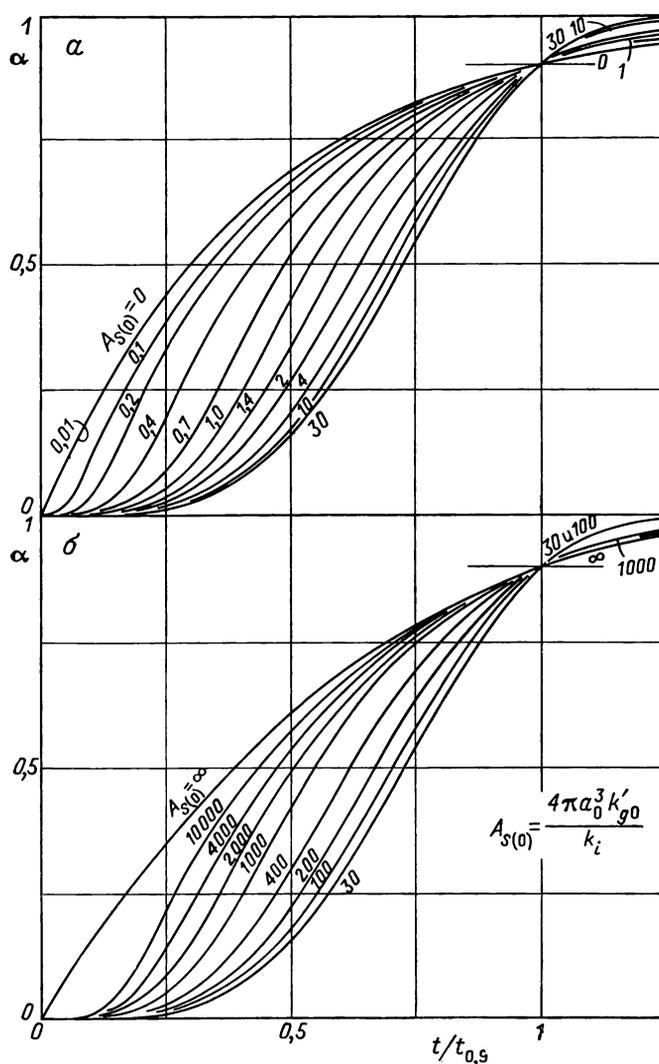


Р и с. 11.25. Зародышеобразование с постоянной скоростью.
Зависимость глубины протекания реакции от приведенной величины $t/t_{0,5}$.

$> 10\,000$ точность данных таблиц приложения 4 недостаточна для построения правильных кривых. Таким образом, определить значения параметра $A_{S(0)}$, превышающие $10\,000$, нельзя, разве что некоторую помощь при этом могут оказать дополнительные расчеты для построения вспомогательных кривых. Легко предсказать, что при еще больших значениях параметра $A_{S(0)}$ кривые будут располагаться еще ближе друг от друга, поэтому начиная примерно со значений $A_{S(0)} = 100\,000$ сравнение экспериментальных точек с теоретической сеткой теряет смысл.

В равной степени кривые сильно сближаются и в области значений $A_{S(0)} = 4-200$, так что и в этом интервале нельзя получить надежный результат.

Наконец, заметим, что сетки кривых, соответствующих значениям $A_{S(0)}$, заключенным в интервалах $0-30$ и $30-\infty$, очень схожи. Поэтому, например, кривые $A_{S(0)} = 1$ и $A_{S(0)} = 1000$ почти сливаются. Кроме того, в некоторых случаях едва различимы кривые для $A_{S(0)} < 30$ и $A_{S(0)} > 30$. Обусловленная

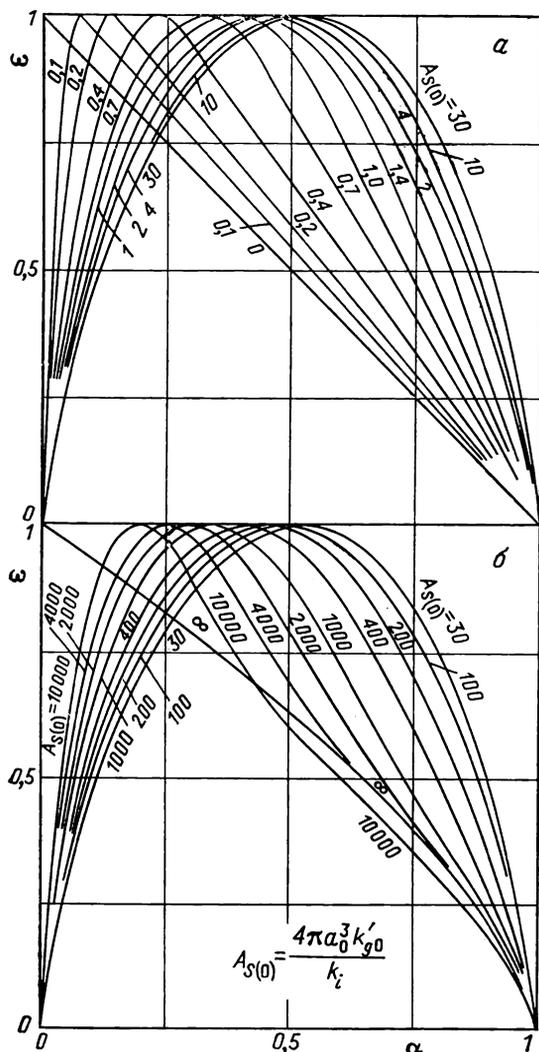


Р и с. 11.26. Зародышеобразование с постоянной скоростью.
Зависимость глубины протекания реакции от приведенной величины $t/t_{0,9}$.

этим трудность в выборе из двух возможностей тем больше, чем больше ошибка измерения.

Единственный способ преодолеть эти препятствия — более углубленное изучение процесса. Далее, для некоторых случаев рассматриваются методы такого изучения процессов и определения фундаментальных величин k'_{g0} и k_i .

Определение скоростей k'_{g0} и k_i . $A_{S(0)} < 0,1$. Случай, когда параметр $A_{S(0)} < 0,1$, в принципе однозначно определим. Форма экспериментальных кривых, построенных в координатах рис. 11.25—11.27, весьма характерна и резко отличается от формы кривых с более высокими значениями $A_{S(0)}$. Разброс точек может оказаться слишком большим, чтобы уверенно отнести кривую к тому или другому типу. Тогда необходимо исследовать частичное превращение образцов. Действительно, если параметр $A_{S(0)}$ мал, то зародышеобразование происходит медленно. Поскольку различные зерна иницируются в разные моменты, часть из них будет полностью превращена при наличии еще нетронутых частиц. Если, напротив, параметр $A_{S(0)}$ велик,



Р и с. 11.27. Зародышеобразование с постоянной скоростью.
Зависимость приведенной скорости от глубины протекания реакции.

то все частицы реагируют почти одновременно. Можно заметить, что при значениях $A_{S(0)}$, меньших 0,1, доля реагирующих зерен становится примерно равной доле всего превращенного вещества, как только последняя превысит приблизительно 10%.

Для описания многих процессов при малых значениях $A_{S(0)}$ очень полезна экспоненциальная зависимость [формула (11.68)] глубины протекания реакции α от времени. В разд. 11.3.3.2 эта зависимость успешно использована в случаях, когда степень превращения достигала 7% при $A_{S(0)} = 0,1$ и когда $A_{S(0)}$ имела меньшие значения. По этой формуле можно сразу определить скорость зародышеобразования k'_{g0} [из значения тангенса угла наклона $4\pi a_0^3 k'_{g0}$ прямой на графике зависимости $-\ln(1 - \alpha)$ от времени].

При малых значениях $A_{S(0)}$ можно рассчитать только значение k'_{g0} . Действительно, поскольку точность ее определения невелика, значение k'_{g0} нельзя использовать для расчета k_i по соотношению (11.59). С другой стороны, в этом случае неприменима и приблизительная формула, описывающая

начало процесса, за исключением той стадии, когда доля превращенного реагента пренебрежимо мала. В итоге оказывается, что способы нахождения k_i из экспериментальных зависимостей между глубиной протекания реакции, скоростью и временем не существуют. Это обусловлено тем, что на самом деле превращение лимитируется только процессом зародышеобразования. Чтобы определить k_i , необходимо либо прямо измерять скорость продвижения реакционной поверхности раздела, либо использовать частицы большего размера; фактически это равносильно увеличению параметра $A_{S(0)}$, и поэтому возможно одновременное определение двух основных параметров: k'_{g0} и k_i .

$0,1 < A_{S(0)} < 1$. Обычно легко отличить случаи, когда значение $A_{S(0)}$ заключено в пределах $0,1-1$, от случая, когда $A_{S(0)} > 1000$. Малые значения параметра $A_{S(0)}$ идентифицируются при изучении частично прореагировавшего образца. Рассмотрим кривую $A_{S(0)} = 1$ на рис. 11.20. Степень превращения к моменту $\tau = 1$ меньше 10%. За это время на каждой частице появится в среднем число зародышей, равное $A_{S(0)}$, т. е. фактически один зародыш. Образец, прореагировавший на одну десятую часть, должен содержать в среднем не больше одного зародыша на зерно, если $A_{S(0)} < 1$.

Если значение $A_{S(0)}$ лежит в интервале $0,1-1$, то значение этого параметра можно точно определить из рис. 11.25—11.27, а для нахождения скорости зародышеобразования k'_{g0} следует воспользоваться формулой (11.68). Далее, учитывая уравнение (11.59), можно определить скорость k_i , чем и заканчивается полное описание кинетики процесса.

Существует и более прямой путь нахождения k_i . Зная $A_{S(0)}$, можно оценить площадь реакционной поверхности раздела S_i для данной глубины протекания реакции и, измерив скорость этой реакции, вычислить k_i . Соответствующие расчеты проводятся так же, как в случае мгновенного зародышеобразования.

Кроме того, можно определить время t_{α^*} , необходимое для достижения степени превращения α^* . Учитывая найденное экспериментальное значение $A_{S(0)}$, можно рассчитать, с другой стороны, теоретическое значение τ_{α^*} , которое соответствует той же степени превращения α^* . По уравнению (11.60) находим скорость k_i :

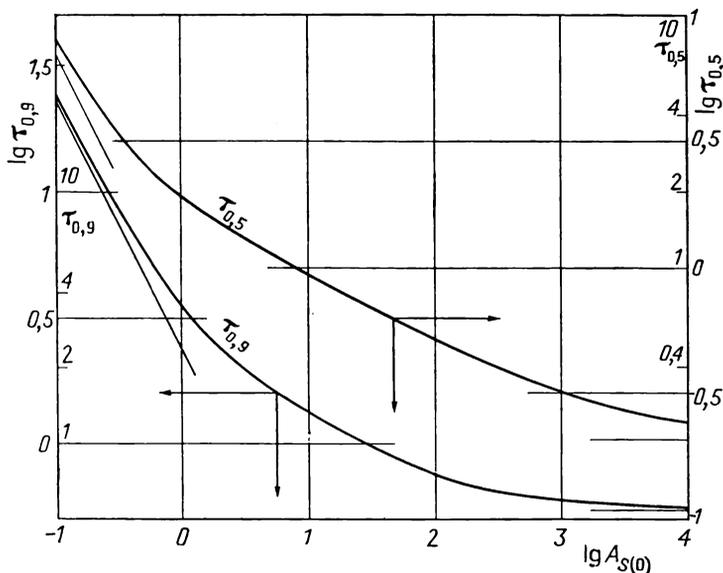
$$k_i = a_0 \frac{\tau_{\alpha^*}}{t_{\alpha^*}}. \quad (11.75)$$

Если α^* выбрана равной 0,5 или 0,9, то следует воспользоваться зависимостью $\tau_{0,5}$ и $\tau_{0,9}$ от логарифма параметра $A_{S(0)}$ (рис. 11.28). Определив экспериментально $t_{0,5}$ и $t_{0,9}$, прямо вычисляют скорость k_i по формуле (11.75).

$1 < A_{S(0)} < 4$. Если экспериментальная кривая располагается между теоретическими кривыми, для которых $A_{S(0)} = 1$ и $A_{S(0)} = 4$, то, по-видимому, относительно просто проверить, действительно ли характеристический параметр имеет промежуточное значение. Для этого достаточно исследовать зерна образца, 10% массы которого прореагировало. Каждое зерно в таком образце не должно содержать в среднем больше четырех зародышей. Практически прямой подсчет зародышей возможен, если на одно зерно приходится не более 30 действительных или кажущихся зародышей, поэтому он неприменим для значений $A_{S(0)}$ в интервале $150-1000$, так как при одной и той же степени превращения каждое зерно будет содержать достаточно зародышей, чтобы быть полностью покрытым реакционной поверхностью раздела.

В данном случае процедура определения параметра $A_{S(0)}$ проста; зная площадь реакционной поверхности раздела S_i или одно из значений $t_{0,5}$ или $t_{0,9}$, рассчитывают скорости k'_{g0} и k_i .

$4 < A_{S(0)} < 200$. Параметр $A_{S(0)}$ в пределах 4—200 недоступен точному определению. Поскольку для такого процесса отсутствуют упрощенные уравнения, невозможно провести полное изучение его кинетики. Выход можно найти, если использовать упрощенную экспериментальную модель. Так, если взять частицы гораздо меньшего или, наоборот, гораздо большего размера, то это должно привести к уменьшению параметра $A_{S(0)}$ до значения меньше 4 или соответственно к увеличению до значения больше 200. В этих интервалах $A_{S(0)}$ можно определить точно. В принципе, чтобы задать приемлемое значение параметра $A_{S(0)}$, можно было бы воспользоваться разницей между энергиями активации процессов зародышеобразования и продвижения



Р и с. 11.28. Зародышеобразование с постоянной скоростью.
Зависимость величин $\tau_{0,5}$ и $\tau_{0,9}$ от параметра $A_{S(0)}$.

реакционной поверхности раздела. Однако в большинстве случаев теоретически подходящая температура имеет такие значения, при которых скорость реакции становится трудно измеримой. Наконец, третий возможный способ — использование искусственного зародышеобразования. При этом можно определить скорость k_i и, зная экспериментальные значения $t_{0,5}$ и $t_{0,9}$ для естественного зародышеобразования, происходящего с постоянной скоростью, вычислить параметры $\tau_{0,5}$ и $\tau_{0,9}$, из которых затем легко найти $A_{S(0)}$ и k'_{g0} .

Заметим, что использование этих трех методов может быть полезным и в других случаях. В частности, прием искусственного зародышеобразования позволяет очень точно определить любые значения параметра $A_{S(0)}$.

$200 < A_{S(0)} < 10\,000$. Как уже указывалось, при значениях параметра $A_{S(0)} > 200$ каждое зерно оказывается покрытым большим числом зародышей даже при степенях превращения, меньших 10%. Именно этот признак и следует проверять прежде всего.

Скорости k'_{g0} и k_i можно определить так же, как и в случае, когда $A_{S(0)}$ имеет значения 1—4. Кроме того, здесь можно использовать соотношение (11.72), которое становится справедливым, как только степень превращения достигает 0,5%. С учетом формулы (11.60) это соотношение можно записать в виде

$$\alpha = \frac{1}{8} A_{S(0)} \frac{k_i^4}{a_0^4} t^4. \quad (11.76)$$

Выражение $\frac{1}{8}A_{S(0)}\frac{k_i^4}{a_0^4}$ определяют из экспериментальных данных и затем, зная $A_{S(0)}$ и a_0 , рассчитывают k_i .

$A_{S(0)} > 10\,000$. Если $A_{S(0)} > 10\,000$, то скорость процесса практически лимитируется скоростью продвижения реакционной поверхности раздела k_i . Для определения этой скорости можно использовать формулу (11.74), пригодную для конечного периода реакции. Если $A_{S(0)} = 10\,000$, то точность указанного соотношения равна 3,5% с момента, когда глубина протекания реакции превышает 0,5. Точность описания процесса улучшается по мере возрастания параметра $A_{S(0)}$ (разд. 11.3.3.2), так что в любом случае скорость k_i определяется с ошибкой, меньшей 3,5%.

Из рис. 11.24 видно, что тангенс угла наклона теоретической кривой зависимости $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ от времени постоянно меняется с изменением значения $A_{S(0)}$. Для каждого из значений $A_{S(0)}$, имеющих в таблицах приложения 4, можно оценить разность между значением тангенса угла наклона и отношением k_i/a_0 . Таким образом, найденное для данного случая значение тангенса угла наклона можно улучшить, если известно $A_{S(0)}$, и затем определить скорость k_i с точностью, значительно большей, чем указано выше.

Значение k'_0 нельзя найти с помощью соотношений между глубиной протекания реакции, скоростью и временем. Чтобы его определить, нужны независимые измерения, проводимые, например, на частицах гораздо больших размеров, для которых $A_{S(0)} < 10\,000$.

б. Кинетическое изучение в общем случае

Обычно заранее неизвестно, имеет ли исследуемая реакция период индукции. Поэтому прежде всего следует попытаться измерить его продолжительность. Если искомая величина оказывается равной нулю, то считают, что период индукции отсутствует. Задача та же, что и в случае мгновенного зародышеобразования, так что и способы ее решения должны быть похожими, с той лишь разницей, что теперь приходится учитывать кинетические особенности реакций, характеризующих зародышеобразованием с постоянной скоростью.

Таким образом, используя выводы предыдущего раздела, можно изложить задачу в достаточно сжатой форме.

Случай, когда известно соотношение между скоростью и глубиной протекания реакции. Если экспериментально установлена зависимость между скоростью и глубиной протекания реакции, то можно определить параметр $A_{S(0)}$ при условии, что его значение находится в указанных выше пределах.

Далее, нужно оценить продолжительность t_i периода индукции, т. е. найти такую точку отсчета времени, чтобы величина t' , определяемая уравнением (11.49), имела в теоретических формулах (11.62) и (11.63) то же значение, что и t .

Можно использовать метод подбора — нахождение такой величины t_i , чтобы экспериментальная кривая зависимости глубины протекания реакции от отношения $(t - t_i)/(t_{0,5} - t_i)$ или $(t - t_i)/(t_{0,9} - t_i)$ совпадала с теоретическими кривыми на рис. 11.25 или 11.26, характеризующими ранее определенным значением $A_{S(0)}$.

Однако удобнее строить график зависимости времени t от приведенного времени τ , соответствующего той же степени превращения (рис. 11.19). Значения τ для данных значений $A_{S(0)}$ рассчитывают по таблицам приложения 4 или по формуле (11.62.4). График должен представлять собой прямую линию, удовлетворяющую уравнению (11.50), причем значения t_i и скорости k_i находятся одновременно из значения отрезка, отсекаемого на оси абсцисс, и тангенса угла наклона. Зная k_i и параметр $A_{S(0)}$, можно

определить скорость зародышеобразования k'_{g0} . Чтобы использовать метод подбора для определения скорости на реакционной поверхности раздела k_i и скорости зародышеобразования k'_{g0} , необходим специальный расчет. Поскольку скорость k'_{g0} находят из величин k_i и $A_{S(0)}$, достаточно определить первую из них. При условии замены времени t на t' можно воспользоваться уравнениями, выведенными для случая, когда отсутствует период индукции. В частности, если экспериментальным путем получено время t_{α^*} , необходимое для достижения заданной степени превращения α^* , то легко рассчитать значение τ_{α^*} , соответствующее найденному параметру $A_{S(0)}$. При этом k_i вычисляется по формуле, аналогичной соотношению (11.75):

$$k_i = a_0 \frac{\tau_{\alpha^*}}{t_{\alpha^*} - t_l} \quad (11.77)$$

Значение τ_{α^*} определяется из рис. 11.28, если α^* равно 0,5 или 0,9.

Другие случаи. Кинетическое изучение реакции сильно осложняется, если точность определения зависимости между скоростью и глубиной протекания реакции невелика. В таком случае описание процесса целиком основывается на зависимости между глубиной протекания реакции и временем.

Период индукции можно оценить методом подбора. Искомая величина t_l должна быть такой, чтобы кривая зависимости α от отношения $(t - t_l)/(t_{0,5} - t_l)$ или $(t - t_l)/(t_{0,9} - t_l)$ по возможности лучше совпадала с теоретическими кривыми на рис. 11.25 или 11.26. При удачном подборе t_l одновременно находят и значение параметра $A_{S(0)}$. Однако этот метод очень трудоемок.

Целесообразнее использовать специальные графики в приведенных координатах, на которых по ординате отложена глубина протекания реакции α , а по абсциссе — отношения $(t - t_{0,1})/(t_{0,5} - t_{0,1})$ или $(t - t_{0,1})/(t_{0,9} - t_{0,1})$, аналогичные тем, которые были определены для мгновенного зародышеобразования.

По этим графикам сразу определяют и *период индукции*, и *параметр* $A_{S(0)}$ при условии, что значение $A_{S(0)}$ лежит в той области, в которой существует однозначное соответствие между формой кривых и значениями параметров реакции. Наконец, для полного описания кинетики процесса остается определить k_i , что можно сделать по любому из рассмотренных выше методов.

Лучше всего непосредственно определять период индукции, используя формулу (11.76), пригодную для очень низких степеней превращения. При наличии периода индукции эта формула принимает вид

$$\alpha = \frac{1}{8} A_{S(0)} \frac{k_i^4}{a_0^4} (t - t_l)^4 \quad (11.78)$$

График зависимости величины $\alpha^{1/4}$ от времени дает прямую линию, отсекающую на оси абсцисс отрезок, равный *периоду индукции*; тангенс угла наклона этой прямой равен выражению

$$\frac{1}{8} A_{S(0)} \frac{k_i^4}{a_0^4} = \frac{\pi}{2} \frac{k'_{g0} k_i^3}{a_0}$$

Отсюда можно рассчитать скорости k'_{g0} и k_i при условии, что известно значение параметра $A_{S(0)}$. Однако следует напомнить, что использование формул (11.76) и (11.78) ограничено узкой областью значений $A_{S(0)}$.

11.3.4. Другие законы зародышеобразования

Уравнения для зависимости скорости или глубины протекания реакции от времени сильно усложняются в тех случаях, когда зародышеобразование происходит мгновенно или с постоянной скоростью. Однако соответствующие

расчеты все-таки можно провести. Зная функцию $g(\theta, v_0)$, характеризующую закон зародышеобразования [формула (11.4)], можно рассчитать значения функций $F_S(x, t)$ и $G_S(x, t)$, определяемые по соотношениям (11.17) и (11.19). Выражение (11.23) дает глубину протекания реакции α и, после дифференцирования, скорость. Используя приведенные величины τ и ξ и при необходимости параметр, имеющий смысл величин $B_{S(i)}$ и $A_{S(0)}$, можно с помощью электронной вычислительной машины рассчитать таблицы функций α и $d\alpha/d\tau$.

Для каждого из законов зародышеобразования требуются такие же многочисленные расчеты, которые были проведены для мгновенного зародышеобразования или зародышеобразования с постоянной скоростью. Поскольку использование этих законов все более и более затрудняется по мере их усложнения, в настоящее время нецелесообразно тратить усилие на получение результатов, ограниченность которых очевидна и пока неизбежна.

Следует напомнить, что модель, описывающая зародышеобразование с постоянной скоростью, в первом приближении приложима к некоторому числу процессов, обусловленных зародышеобразованием, кажущаяся скорость которых мало изменяется в ходе гетерогенной реакции; практически это случай, когда зародышеобразование преимущественно происходит по закону первого или второго порядка.

Напротив, зародышеобразование, происходящее по степенному закону, характеризуется слишком резким возрастанием кажущейся скорости, чтобы можно было использовать упомянутое приближение, в особенности при высоком показателе степени.

11.3.5. Приближенное рассмотрение

В разд. 11.3.2 и 11.3.3 было показано, что теоретические формулы, описывающие превращение образца, состоящего из одинаковых сферических зерен, довольно трудно использовать. Сильно облегчить кинетическую интерпретацию позволяют более простые эмпирические выражения, представляющие собой достаточно хорошее приближение к теории. Ниже будут описаны приблизительные формулы, частично удовлетворяющие этому требованию.

11.3.5.1. Общие формулы

а. Кажущаяся степень превращения

Рассмотрим рост сферических зародышей, появившихся на зерне радиусом a_0 (рис. 11.3), и попытаемся оценить для момента t объем тех из них, которые возникли в момент θ . Возможность перекрывания пока не будем учитывать. Величина, которую следует найти, согласно обозначениям, использованным для зародышеобразования в объеме твердого реагента (гл. 10), представляет собой *кажущийся объем* $v_{gf}(t, \theta)$ зародыша.

Для определения этой величины нужно воспользоваться расчетами, приведенными в конце разд. 11.3.2.1, учитывая только, что зародыш появляется в момент θ , а не в нулевой момент:

$$v_{gf}(t, \theta) = \frac{4\pi}{3} \left[\frac{1}{2} k_i^3 (t - \theta)^3 - \frac{3}{16} \frac{1}{a_0} k_i^4 (t - \theta)^4 \right] \text{ для } t \leq \theta + \frac{2a_0}{k_i}. \quad (11.79.1)$$

Поскольку, начиная с момента $\theta + \frac{2a_0}{k_i}$, зародыш занимает весь объем частицы, на которой он появился, получим

$$v_{gf}(t, \theta) = \frac{4\pi}{3} a_0^3 \text{ для } t \geq \theta + \frac{2a_0}{k_i}. \quad (11.79.2)$$

Найдем суммарный кажущийся объем зародышей, находящихся на одном зерне. Вследствие произвольного распределения зародышей по поверхности и, следовательно, по отдельным зернам искомая величина будет *усредненной*.

Обозначим через \mathcal{V}_f суммарный кажущийся объем превращенного вещества, приходящегося в среднем на каждую частицу.

Если учесть и фиктивные зародыши, то среднее число зародышей, появившихся за единицу времени на единице площади поверхности зерна, равно величине $g(\theta, \nu_0)$ [формула (11.4)]. Кажущийся объем зародышей, возникших в интервале времени между θ и $\theta + d\theta$, будет равен $4\pi a_0^2 g(\theta, \nu_0) v_{gf}(t, \theta) d\theta$, а объем \mathcal{V}_f , в котором учитываются все зародыши, появившиеся с начального момента до момента t , можно найти из выражения

$$\mathcal{V}_f = \int_0^t 4\pi a_0^2 g(\theta, \nu_0) v_{gf}(t, \theta) d\theta. \quad (11.80)$$

Средняя кажущаяся степень превращения зерна находится делением объема \mathcal{V}_f на объем зерна. Это значение совпадает и с общей кажущейся степенью превращения α_f совокупности образцов:

$$\alpha_f = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi a_0^3} \int_0^t 4\pi a_0^2 g(\theta, \nu_0) v_{gf}(t, \theta) d\theta. \quad (11.81)$$

Подставим вместо $v_{gf}(t, \theta)$ его значение, определяемое соотношением (11.79). При временах реакции t , меньших $2a_0/k_i$, ни одно зерно не претерпевает полного превращения, поэтому можно использовать формулу (11.79.1):

$$\alpha_f = \frac{1}{a_0^3} \int_0^t 4\pi a_0^2 g(\theta, \nu_0) \left[\frac{1}{2} k_i^3 (t-\theta)^3 - \frac{3}{16} \cdot \frac{1}{a_0} k_i^4 (t-\theta)^4 \right] d\theta \quad \text{для } t \leq 2a_0/k_i. \quad (11.82.1)$$

Если t превышает значение $2a_0/k_i$, то зерна, появившиеся до момента $t - \frac{2a_0}{k_i}$, могут быть полностью покрыты зародышами. Некоторые зерна оказываются превращенными лишь частично. Кажущаяся степень превращения равна

$$\begin{aligned} \alpha_f = & \int_0^{t - \frac{2a_0}{k_i}} 4\pi a_0^2 g(\theta, \nu_0) d\theta + \\ & + \frac{1}{a_0^3} \int_{t - \frac{2a_0}{k_i}}^t 4\pi a_0^2 g(\theta, \nu_0) \left[\frac{1}{2} k_i^3 (t-\theta)^3 - \frac{3}{16} \frac{1}{a_0} k_i^4 (t-\theta)^4 \right] d\theta \quad \text{для } t \geq 2a_0/k_i. \end{aligned} \quad (11.82.2)$$

Как обычно, удобно заменить время t приведенным временем τ ; кроме того, введем вместо θ приведенную величину ϑ :

$$\tau = \frac{k_i}{a_0} t, \quad (11.83)$$

$$\vartheta = \frac{k_i}{a_0} \theta. \quad (11.84)$$

Тогда для общих выражений кажущейся степени превращения получаем формулы:

$$\alpha_f = \int_0^\tau \frac{4\pi a_0^3}{k_i} g\left(\frac{a_0}{k_i} \vartheta, \nu_0\right) \left[\frac{1}{2} (\tau - \vartheta)^3 - \frac{3}{16} (\tau - \vartheta)^4 \right] d\vartheta \quad \text{для } \tau \leq 2, \quad (11.85.1)$$

$$\begin{aligned} \alpha_f = & \int_0^{\tau-2} \frac{4\pi a_0^3}{k_i} g\left(\frac{a_0}{k_i} \vartheta, \nu_0\right) d\vartheta + \\ & + \int_{\tau-2}^\tau \frac{4\pi a_0^3}{k_i} g\left(\frac{a_0}{k_i} \vartheta, \nu_0\right) \left[\frac{1}{2} (\tau - \vartheta)^3 - \frac{3}{16} (\tau - \vartheta)^4 \right] d\vartheta \quad \text{для } \tau \geq 2. \end{aligned} \quad (11.85.2)$$

б. Выбор соотношения между кажущейся и реальной глубиной протекания реакции

Для практического применения формул (11.85) необходимо знать соотношение между кажущейся и реальной глубиной протекания реакции, т. е. нужно определить функцию

$$\alpha_f = f(\alpha). \quad (11.86)$$

Эта функция для поверхностного зародышеобразования выглядит не так просто, как для зародышеобразования в объеме. По этой причине усложняется и точное соотношение между глубиной протекания реакции α и переменной τ .

Однако можно заметить, что в первом приближении α и α_f связаны между собой соотношением, найденным для случая одновременного появления зародыша в каждой точке объема реагента (гл. 10):

$$\alpha_f = -\ln(1 - \alpha). \quad (11.87)$$

Действительно, это уравнение связывает кажущуюся и реальную степени превращения в сферическом слое радиусом $a_0 - x$ (разд. 11.3.1.2), но если степени превращения во всех слоях, имеющих различные радиусы, близки, то оно приблизительно правильно и для общей степени превращения.

Это условие неосуществимо, если число зародышей велико. В этом случае внешние сферические слои подвергаются почти полному превращению в самом начале реакции, тогда как более глубокие слои реакция еще не затрагивает. Таким образом, очевидно, что аппроксимация с помощью формулы (11.87) применима лишь в случае, если зерна содержат небольшое число зародышей.

Перейдем теперь к прямому сравнению точных формул из предыдущего раздела с приближенными формулами, получающимися при использовании уравнения (11.87).

11.3.5.2. Мгновенное зародышеобразование

Для расчета значения α_f в случае мгновенного зародышеобразования можно применить искусственный прием, использованный ранее в точном рассмотрении задачи (разд. 11.3.2.1). Если величина $g_{i^*}(\theta, v_0)$ подчиняется условию (11.24), то расчеты приводят к следующим соотношениям:

$$\alpha_f = 4\pi a_0^2 v_0 \left(\frac{1}{3} \tau^3 - \frac{3}{16} \tau^4 \right) \quad \text{для } \tau \leq 2, \quad (11.88.1)$$

$$\alpha_f = 4\pi a_0^2 v_0 \quad \text{для } \tau \geq 2. \quad (11.88.2)$$

Вводя безразмерную величину $B_{S(i)}$, определяемую формулой (11.28), и используя соотношение (11.87), можно получить

$$-\ln(1 - \alpha) = B_{S(i)} \left(2\tau^3 - \frac{3}{4} \tau^4 \right) \quad \text{для } \tau \leq 2, \quad (11.89.1)$$

$$-\ln(1 - \alpha) = 4B_{S(i)} \quad \text{для } \tau \geq 2. \quad (11.89.2)$$

Формула (11.89.2) совпадает с точным соотношением (11.31.3), применимым для тех же значений τ .

Сравнение значений, вычисленных по формуле (11.89.1), с данными таблиц приложения 3 показывает, что приближение вполне удовлетворительно для небольших значений параметра $B_{S(i)}$. Относительная ошибка в определении глубины протекания реакции α по формуле (11.89.1) ниже 1, 2 или 5%, если значение параметра $B_{S(i)}$ соответственно меньше 0,1,

1 или 2. Абсолютная ошибка в определении α меньше 0,01 или 0,02, пока значения $B_{S(i)}$ не превышают 0,3 или 2,5.

Напротив, когда значения $B_{S(i)}$ превышают 2,5, т. е. когда частицы образца содержат в среднем больше 10 зародышей, использовать формулу (11.89.1) нельзя.

11.3.5.3. Зародышеобразование с постоянной скоростью

Если зародышеобразование происходит с постоянной скоростью, то функцию $g(\theta, \nu_0)$, входящую в соотношение (11.85), нужно заменить на скорость k'_g . После интегрирования и введения параметра $A_{S(0)}$, определяемого соотношением (11.59), получаем

$$-\ln(1-\alpha) = A_{S(0)} \left(\frac{1}{8} \tau^4 - \frac{3}{80} \tau^5 \right) \quad \text{для } \tau \leq 2, \quad (11.90.1)$$

$$-\ln(1-\alpha) = A_{S(0)} \left(\tau - \frac{6}{5} \right) \quad \text{для } \tau \geq 2. \quad (11.90.2)$$

Значения α , рассчитанные по формулам (11.90.1) и (11.90.2), полезно сравнить со значениями, содержащимися в таблицах приложения 4 и получаемыми по формуле (11.62.4). Сравнение показывает, что при использовании формул (11.90) относительная ошибка меньше 1, 2 и 5%, если $A_{S(0)} < 7$, 10 и 30 соответственно. Что касается абсолютной ошибки в определении α , то она меньше 0,005 и 0,01, если $A_{S(0)} < 7$ и 15, и меньше 0,02, если значение $A_{S(0)}$ не превышает 30.

Использование формул (11.90) практически невозможно при $A_{S(0)} > 30$. Напомним, что $A_{S(0)}$ представляет собой среднее число зародышей, появляющихся на каждой частице образца за промежуток времени, в течение которого зародыш, возникший на поверхности, достигает центра этой части. Когда значение $A_{S(0)}$ близко к 30, этот промежуток времени примерно равен продолжительности реакции. Поэтому можно сказать, что формулы (11.90) применимы до тех пор, пока на каждой частице в среднем не появится по меньшей мере 30 реальных или фиктивных зародышей.

11.3.5.4. Зародышеобразование по степенному закону

Процессы, обусловленные зародышеобразованием по степенному закону, даже приблизительно не могут быть описаны теми точными уравнениями, которые были выведены для мгновенного зародышеобразования и зародышеобразования с постоянной скоростью. Некоторую помощь в изучении такого типа процессов могут оказать соотношения, получаемые из уравнения (11.85).

Рассмотрим случай одновременного зародышеобразования по степенному закону, характеризующемуся константой зародышеобразования k'_g и показателем степени времени q_g :

$$\left(\frac{d\gamma_f}{dt} \right)_\theta = k'_g \theta^{q_g}. \quad (11.91)$$

Функцию $g\left(\frac{a_0}{k_i} \theta, \nu_0\right)$, фигурирующую в уравнении (11.85), можно выразить следующим образом:

$$g\left(\frac{a_0}{k_i} \theta, \nu_0\right) = k'_g \left(\frac{a_0}{k_i}\right)^{q_g} \theta^{q_g}. \quad (11.92)$$

Учитывая это, соотношения (11.85.1) и (11.85.2) можно переписать в виде

$$\alpha_f = \int_0^{\tau} \frac{4\pi a_0^3 k'_g}{k_i} \left(\frac{a_0}{k_i}\right)^{q_g} \vartheta^{q_g} \left[\frac{1}{2} (\tau - \vartheta)^3 - \frac{3}{16} (\tau - \vartheta)^4 \right] d\vartheta \quad \text{для } \tau \leq 2, \quad (11.93.1)$$

$$\alpha_f = \frac{4\pi a_0^3 k'_g}{k_i} \left(\frac{a_0}{k_i}\right)^{q_g} \left\{ \int_0^{\tau-2} \vartheta^{q_g} d\vartheta + \int_{\tau-2}^{\tau} \vartheta^{q_g} \left[\frac{1}{2} (\tau - \vartheta)^3 - \frac{3}{16} (\tau - \vartheta)^4 \right] d\vartheta \right\} \quad \text{для } \tau \geq 2. \quad (11.93.2)$$

Интеграл в формуле (11.93.1) может быть представлен в виде разности двух интегралов вида $\int_0^1 \zeta^{q_g} (1 - \zeta)^m d\zeta$, где показатель степени m равен 3 или 4. Эти интегралы вычисляются просто:

$$\alpha_f = \frac{4\pi a_0^{q_g+3} k'_g}{k_i^{q_g+1}} \left[\frac{3}{(q_g+1)(q_g+2)(q_g+3)(q_g+4)} \tau^{q_g+4} - \frac{9}{2(q_g+1)(q_g+2)(q_g+3)(q_g+4)(q_g+5)} \tau^{q_g+5} \right] \quad \text{для } \tau \leq 2. \quad (11.94.1)$$

В выражении (11.93.2) первый интеграл берется легко, второй нужно брать по частям. После преобразований получим

$$\alpha_f = \frac{4\pi a_0^{q_g+3} k'_g}{k_i^{q_g+1}} \frac{3}{2(q_g+1)(q_g+2)(q_g+3)(q_g+4)(q_g+5)} [2(q_g+4)(q_g+5) \times \\ \times (\tau-2)^{q_g+3} + 4(q_g+5)(\tau-2)^{q_g+4} + 2(q_g+5)\tau^{q_g+4} + \\ + 3(\tau-2)^{q_g+5} - 3\tau^{q_g+5}] \quad \text{для } \tau \geq 2. \quad (11.94.2)$$

Удобно ввести приведенную величину $A_{S(q_g)}$, означающую среднее число зародышей, появившихся на каждой частице с нулевого момента до a_0/k_i . Этот интервал соответствует времени, необходимому для достижения зародышем центра частицы, на которой он появился.

Число зародышей, появляющихся на единице площади поверхности зерна за время a_0/k_i , можно найти по формуле (11.91):

$$\gamma_f = \int_0^{a_0/k_i} k'_g \vartheta^{q_g} d\vartheta = \frac{k'_g}{q_g+1} \left(\frac{a_0}{k_i}\right)^{q_g+1}.$$

Умножая эту величину на площадь поверхности зерна $4\pi a_0^2$, получаем искомый параметр $A_{S(q_g)}$:

$$A_{S(q_g)} = \frac{4\pi a_0^{q_g+3} k'_g}{(q_g+1) k_i^{q_g+1}}. \quad (11.95)$$

Чтобы упростить выражение, стоящее в квадратных скобках в формуле (11.94.2), удобно принять:

$$\mathcal{F}(\tau) = (\tau-2)^{q_g+3} - \tau^{q_g+3} + 2(q_g+3)\tau^{q_g+2} - 2(q_g+2)(q_g+3)\tau^{q_g+1} + \\ + \frac{4}{3}(q_g+1)(q_g+2)(q_g+3)\tau^{q_g}. \quad (11.96)$$

Видно, что функция $\mathcal{F}(\tau)$ равна сумме тех членов разложения в ряд выражения $(\tau-2)^{q_g+3}$, степень которых ниже q_g .

Учитывая эти соображения, после замены α_f величиной $-\ln(1-\alpha)$ можно записать формулы (11.94.1) и (11.94.2) следующим образом:

$$-\ln(1-\alpha) = \frac{3A_S(q_g)}{(q_g+2)(q_g+3)(q_g+4)} \left[\tau^{q_g+4} - \frac{3}{2(q_g+5)} \tau^{q_g+5} \right] \quad \text{для } \tau \leq 2, \quad (11.97.1)$$

$$-\ln(1-\alpha) = \frac{3A_S(q_g)}{2(q_g+2)(q_g+3)(q_g+4)(q_g+5)} \left\{ [2(q_g+2)(q_g+3) + 2\tau(q_g+2) + 3\tau^2] \mathcal{F}(\tau) + \frac{4}{3} \tau^{q_g+1} (q_g+2)^2 \times \right. \\ \left. \times (q_g+3)(5-q_g) + \frac{8}{3} \tau^{q_g} (q_g+1)(q_g+2)^2 (q_g+3)^2 \right\} \quad \text{для } \tau \geq 2. \quad (11.97.2)$$

Эти довольно сложные формулы принимают очень простой вид в том случае, если показатель степени q_g мал.

Если зародышеобразование происходит по степенному закону, характеризующемуся показателем степени q_g , равным 1, то уравнения принимают следующий вид:

$$-\ln(1-\alpha) = A_{S(p1)} \frac{\tau^5}{20} \left(1 - \frac{\tau}{4} \right) \quad \text{для } \tau \leq 2, \quad (11.98.1)$$

$$-\ln(1-\alpha) = A_{S(p1)} \left(\tau^2 - \frac{12}{5} \tau + \frac{8}{5} \right) \quad \text{для } \tau \geq 2, \quad (11.98.2)$$

где

$$A_{S(p1)} = \frac{2\pi a_0' k_g'}{k_i^2}. \quad (11.99)$$

Заметим, что при $q_g = 0$ уравнения (11.97) сводятся к формулам (11.90.1) и (11.90.2), описывающим зародышеобразование с постоянной скоростью. Таким образом, зародышеобразование с постоянной скоростью — частный случай зародышеобразований, протекающих по степенному закону.

Точные численные расчеты для зародышеобразования по степенному закону отсутствуют; поэтому для определения области применимости представленных выше формул приходится основываться на некоторых аналогиях. При мгновенном зародышеобразовании приближенные формулы используются только тогда, когда среднее число появляющихся на зерне зародышей меньше 10. Именно в этом случае за счет одновременного появления зародышей возникает дополнительное осложнение, связанное с тем, что начинают играть существенную роль процессы перекрывания. Поэтому уравнения (11.97) применимы до тех пор, пока среднее число зародышей, появляющихся за промежуток времени между нулевым моментом и моментом a_0/k_i , не достигнет 10 на одно зерно.

11.3.5.5. Область применимости формул в общем случае

Проведенное выше рассмотрение позволяет ограничить область применимости приближенных формул, описывающих кинетику какого-либо зародышеобразования. Как уже было указано, эти формулы можно использовать, если среднее число зародышей, появляющихся с начального момента до момента a_0/k_i , меньше примерно 10.

11.3.5.6. Выводы

Поскольку приближенные формулы гораздо проще точных уравнений, их удобно использовать для описания хода процессов, кинетические параметры которых известны, или, наоборот, для нахождения фундаментальных констант неизученных процессов.

Рассмотрим формулу (11.97.1), описывающую первые стадии реакции, обусловленной зародышеобразованием с постоянной скоростью ($q_g = 0$) или зародышеобразованием по степенному закону. Найдем отношение величин $-\ln(1-\alpha)$ и t^{q_g+4} . Учитывая формулу (11.97.1) и соотношение (11.83) между приведенным временем τ и временем t , получаем

$$\frac{-\ln(1-\alpha)}{t^{q_g+4}} = \frac{3A_{S(q_g)}}{(q_g+2)(q_g+3)(q_g+4)} \left(\frac{k_i}{a_0}\right)^{q_g+4} \left(1 - \frac{3}{2(q_g+5)} \frac{k_i}{a_0} t\right). \quad (11.100)$$

Показатель степени q_g можно найти методом последовательного приближения. Если искомое значение подобрано правильно, то зависимость первого члена в этой формуле от времени будет прямолинейной.

Отношение тангенса угла наклона к величине отрезка, отсекаемого прямой на ординате, дает величину $-\frac{3}{2(q_g+5)} \frac{k_i}{a_0}$, из которой может быть найдена k_i . Из величины отрезка рассчитывается $A_{S(q_g)}$ и затем константа зародышеобразования k'_g . Кинетические параметры также находятся очень легко.

Однако следует отметить, что изложенный способ пригоден при условии, что формула (11.97.1) правильно описывает большую часть реакции. Это условие исключает из рассмотрения реакции, характеризующиеся слишком малыми значениями параметра $A_{S(q_g)}$. Действительно, в таких реакциях степень превращения незначительна при $\tau = 2$, так что измерения, проводимые для периода, соответствующего значениям τ от 0 до 2, слишком неточны, чтобы служить основой для кинетической интерпретации.

В заключение нужно подчеркнуть, что принцип приближенного описания полезен даже в случае, если зародыши растут неизотропно или если частицы реагента имеют несферическую форму. Единственное условие, которое при этом должно быть выполнено, — это возможность вычисления объема зародышей независимо от их положения в зерне твердого вещества.

11.3.6. Образцы, состоящие из сферических зерен разных размеров

Все предыдущие расчеты относятся только к случаю, когда образцы состоят из сферических зерен одинакового размера. Рассмотрим теперь вкратце совокупность зерен разных размеров.

Различные соотношения, рассмотренные ранее, связывают глубину протекания реакции для группы частиц одинаковых размеров с параметром $B_{S(i)}$, $A_{S(0)}$ или $A_{S(q_g)}$, характеризующим кинетику зародышеобразования, и с приведенным временем τ . В общем случае характеристический параметр зависит от размера зерен a_0 , числа потенциальных зародышей ν_0 , скорости зародышеобразования k_g и скорости продвижения реакционной поверхности раздела k_i . Если зародышеобразование происходит одновременно по всей поверхности, то потенциальные зародыши отсутствуют и символ k_g должен быть заменен на k'_g ; в дальнейшем будем заменять совокупность символов ν_0 и k_g символом k'_g для случая неодновременного зародышеобразования. Что касается приведенного времени τ , то оно зависит от a_0 , k_i и времени t . Таким образом, величина α может быть представлена в виде функции параметров a_0 , k'_g , k_i и t :

$$\alpha = \alpha(a_0, k'_g, k_i, t). \quad (11.101)$$

Рассмотрим теперь образец, состоящий из зерен разных размеров. Пусть $f_g(a_0)$ — соответствующая *гранулометрическая функция* (гл. 8), определя-

емая следующим образом:

$$f_g(a_0) = \frac{1}{M_0} \frac{dM_{a_0}}{da_0}, \quad (11.102)$$

где M_0 — общая масса образца, а M_{a_0} — масса зерна, радиус которого a_0 заключен в пределах $a_0 - \frac{da_0}{2}$ и $a_0 + \frac{da_0}{2}$.

Выражение $M_0 f_g(a_0) da_0$ дает массу зерен, содержащихся в образце и имеющих размер a_0 . Произведение $M_0 f_g(a_0) \alpha(a_0, k'_g, k_i, t) da_0$ соответствует количеству превращенного реагента за время t для данной группы зерен. Общая степень превращения α выражается соотношением

$$\alpha = \int_{a_{0m}}^{a_{0M}} M_0 f_g(a_0) \alpha(a_0, k'_g, k_i, t) da_0, \quad (11.103)$$

где a_{0m} и a_{0M} — соответственно радиусы самой маленькой и самой большой из частиц образца.

По уравнению (11.103) можно рассчитать степень превращения образца, состоящего из зерен разных размеров. Однако функции $\alpha(a_0, k'_g, k_i, t)$ настолько сложны, что практически расчеты можно осуществить только с помощью электронных вычислительных машин. Расчеты сильно упрощаются, если использовать приближенные формулы, выведенные в разд. 11.3.5.

Интегрирование гранулометрической функции $f_g(a_0)$ можно заменить простым суммированием, если число групп, содержащих частицы одного размера, достаточно ограничено. В этом отношении полезны указания, сделанные в разд. 8.4.2 для случая реагирования по всей поверхности, так как они без особых осложнений могут быть отнесены к рассматриваемому вопросу. Замена интегрирования приводит к гораздо более простым расчетам.

11.4. ОБРАЗЦЫ, СОСТОЯЩИЕ ИЗ ПЛАСТИНОК

Рассмотрим теперь образцы, состоящие из пластинок, толщина которых пренебрежимо мала по сравнению с длиной и шириной. Такие пластинки в первом приближении можно рассматривать как *бесконечную* плоскость.

В отличие от случая, когда образцы состоят из сферических зерен, для пластинок нельзя пользоваться теоретическими формулами без учета особенностей их применения в ходе кинетической интерпретации. Эта интерпретация должна основываться на положениях, аналогичных тем, которые были указаны для сферических частиц.

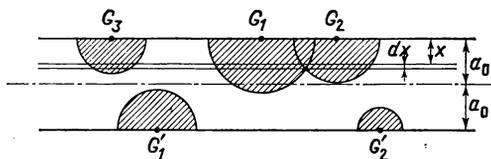
11.4.1. Общие формулы

Положения, на которых базируется вывод основных формул для зависимости глубины протекания реакции от времени, те же, что и в случае сферических частиц.

Рассекаем пластинки, из которых состоит образец, плоскостями, параллельными поверхности. Толщина пластинок равна $2a_0$, а каждая плоскость характеризуется расстоянием x от ближайшей поверхности пластинки (рис. 11.29). На глубине x в момент t степень превращения равна $\alpha(x, t)$. Общая степень превращения образца может быть получена суммированием степеней превращения слоев, расположенных на разных глубинах.

Прореагировавшая часть слоя, расположенного на глубине x и имеющего толщину dx , равна общему объему этого слоя и полусфер, представляющих зародыши. При вычислении этого объема нужно учитывать перекрывание зародышей.

Как и для сферических частиц, нужно ввести понятие о *кажущихся зародышах* и рассматривать *фиктивный ансамбль зародышей*, состоящий как из действительных, так и из кажущихся зародышей. Как уже указывалось, рассуждения, изложенные в разд. 11.3.1.1, полезны для рассматриваемого случая при том дополнительном условии, что появление зародышей происходит с одинаковой вероятностью в любой точке поверхности. Для дальнейшего рассмотрения можно использовать ранее выведенное соотношение (11.4), дающее *кажущуюся скорость зародышеобразования*.



Р и с. 11.29.

Как и для образцов, состоящих из сферических частиц, будет показано, что фигура, состоящая из дисков, вырезаемых действительными или кажущимися зародышами на плоскости, находящейся на глубине x , идентична фигуре, которая может быть получена при произвольном разбрасывании дисков соответствующего размера на плоскости. Если обозначить вероятность того, что некоторая точка плоскости не покрыта произвольно брошенным диском, через $w(x, t)$, то получим следующее соотношение, аналогичное уравнению (11.3):

$$w(x, t) = 1 - \alpha(x, t). \quad (11.104)$$

Это основная формула, с помощью которой оценивается степень превращения $\alpha(x, t)$ слоя, расположенного на глубине x .

11.4.1.1. Степень превращения слоев, расположенных на глубине x

а. Вероятность того, что данная точка плоскости, расположенной на глубине x , не окажется покрытой

Рассмотрим диски, вырезанные на плоскости, находящейся на глубине x , зародышами, появившимися в момент θ . Пусть $s'_g(x, t, \theta)$ — размер какого-либо диска в момент t , а $\gamma'[x, t, g(\theta, v_0)]$ — число дисков. Используя рассуждения, изложенные ранее в разд. 11.3.1.2, *а*, можно оценить вероятность $w(x, t, \theta)$ того, что плоскость, расположенная на глубине x , не покрыта ни одним из дисков величиной $s'_g(x, t, \theta)$ [формула (11.6)]:

$$w(x, t, \theta) = \exp \{ -\gamma'[x, t, g(\theta, v_0)] s'_g(x, t, \theta) \}. \quad (11.105)$$

Вероятность $w(x, t)$ того, что точка не покрыта дисками разных размеров, соответствующими зародышам, появившимся с начального момента до момента t , находится из формулы, идентичной соотношению (11.7) (разд. 11.3.1.2, *б*):

$$w(x, t) = \exp \left\{ - \int_0^t \gamma'[x, t, g(\theta, v_0)] s'_g(x, t, \theta) d\theta \right\}. \quad (11.106)$$

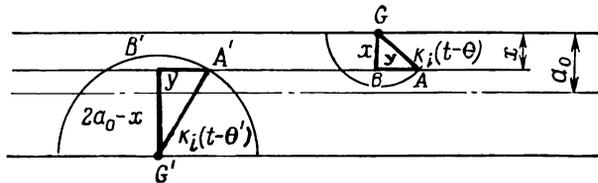
Эта формула вместе с уравнением (11.104) связывает глубину протекания реакции $\alpha(x, t)$ с переменными x и t .

б. Расчет числа дисков и площади их поверхности

Найдем теперь для момента t число дисков γ' , вырезаемых зародышами возраста $t - \theta$ на плоскости, расположенной на глубине x , и площадь их поверхности s'_g .

Реакционная поверхность раздела, отделяющая зародыши от реагента, продвигается с постоянной скоростью k_i .

Определим величину γ' . Число действительных и кажущихся зародышей, появляющихся в момент θ за единицу времени и на единице площади каждой из поверхностей, ограничивающих образец, выражается функцией $g(\theta, \nu_0)$.



Р и с. 11.30.

Прежде всего рассмотрим зародыши, появляющиеся на поверхности, ближайшей к данной плоскости. По определению эта поверхность расположена на расстоянии x от плоскости. Зародыши, появившиеся до момента $t - \frac{x}{k_i}$, имеют радиус $k_i(t - \theta)$, больший x ; следовательно, они вырезают диски на плоскости, расположенной на глубине x . Число таких дисков на единице площади поверхности плоскости равно $g(\theta, \nu_0)$. Зародыши, появившиеся после момента $t - \frac{x}{k_i}$, не достигают плоскости, расположенной на глубине x ; таким образом, соответствующее им число γ' равно нулю. Запишем

Зародыши, появившиеся на ближайшей поверхности

$$\gamma' [x, t, g(\theta, \nu_0)] = g(\theta, \nu_0) \quad \text{для } 0 \leq \theta \leq t - \frac{x}{k_i}, \quad (11.107.1)$$

$$\gamma' [x, t, g(\theta, \nu_0)] = 0 \quad \text{для } \theta > t - \frac{x}{k_i}. \quad (11.107.2)$$

Зародыши, появившиеся на противоположной поверхности, не будут касаться рассматриваемой плоскости, если они образовались после момента $t - \frac{2a_0 - x}{k_i}$. Таким образом, получаем

Зародыши, появившиеся на противоположной поверхности

$$\gamma' [x, t, g(\theta, \nu_0)] = g(\theta, \nu_0) \quad \text{для } 0 \leq \theta \leq t - \frac{2a_0 - x}{k_i}, \quad (11.108.1)$$

$$\gamma' [x, t, g(\theta, \nu_0)] = 0 \quad \text{для } \theta > t - \frac{2a_0 - x}{k_i}. \quad (11.108.2)$$

При определении площади поверхности s'_g каждого из дисков необходимо учитывать направление роста зародыша, вырезающего данный диск; другими словами, нужно определять, появился этот зародыш на ближайшей поверхности или на противоположной ей (рис. 11.30). Пусть y — радиус этих дисков. Используя свойства треугольников, имеющих параллельные катеты, можно вывести следующие формулы:

Зародыши, появившиеся на ближайшей поверхности

$$s'_g(x, t, \theta) = \pi [k_i^2(t - \theta)^2 - x^2] \quad \text{для } 0 \leq \theta \leq t - \frac{x}{k_i}, \quad (11.109.1)$$

$$s'_g(x, t, \theta) = 0 \quad \text{для } \theta \geq t - \frac{x}{k_i}. \quad (11.109.2)$$

Зародыши, появившиеся на противоположной поверхности

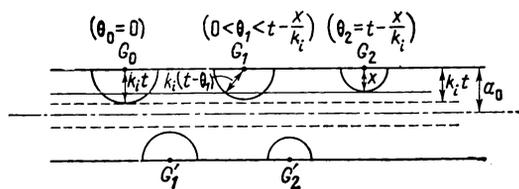
$$s'_g(x, t, \theta) = \pi [k_i^2(t - \theta)^2 - (2a_0 - x)^2] \quad \text{для } 0 \leq \theta \leq t - \frac{2a_0 - x}{k_i}, \quad (11.110.1)$$

$$s'_g(x, t, \theta) = 0 \quad \text{для } \theta \geq t - \frac{2a_0 - x}{k_i}. \quad (11.110.2)$$

в. Выражение для степени превращения слоев, расположенных на глубине x

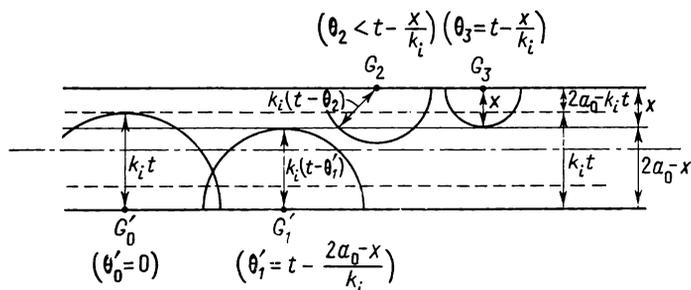
Найдем теперь выражение для степени превращения $\alpha(x, t)$ в момент t для слоя, расположенного на глубине x .

Рассмотрим сначала случай, когда время t меньше отношения a_0/k_i (рис. 11.31). Поскольку зародыши начинают появляться не раньше нулевого момента, за время t они достигнут лишь тех слоев, глубина расположе-



Р и с. 11.31. $0 \leq t \leq a_0/k_i$.

ния x которых меньше $k_i t$. Зародыши, появившиеся на ближайшей поверхности, достигнут этого слоя только в случае, если их возраст больше $t - \frac{x}{k_i}$. Таким образом, нужно вычислить интеграл в соотношении (11.106), исполь-



Р и с. 11.32. $a_0/k_i \leq t \leq 2a_0/k_i$.

зуя формулы (11.107.1) и (11.109.1) для θ , меняющейся в пределах от 0 до $t - \frac{x}{k_i}$. Сделав необходимые подстановки, получим интеграл в виде

$$F_P(x, t) = \int_0^{t - \frac{x}{k_i}} \pi [k_i^2(t - \theta)^2 - x^2] g(\theta, v_0) d\theta. \quad (11.111)$$

Окончательную формулу для степени превращения можно найти, используя уравнение (11.104):

$$0 \leq t \leq a_0/k_i$$

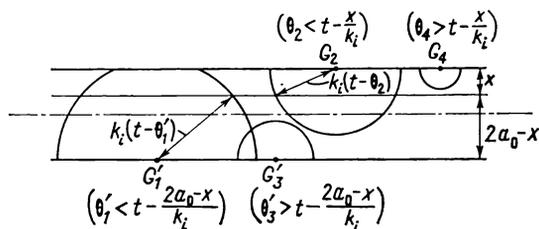
$$\alpha(x, t) = 1 - \exp[-F_P(x, t)] \quad \text{для } x \leq k_i t, \quad (11.112.1)$$

$$\alpha(x, t) = 0 \quad \text{для } x \geq k_i t. \quad (11.112.2)$$

Когда время t заключено в интервале между a_0/k_i и $2a_0/k_i$ (рис. 11.32), можно одновременно рассматривать диски, вырезанные зародышами, появившимися как на ближайшей поверхности, так и на противоположной ей.

Слоев, глубина расположения x которых меньше $2a_0 - k_i t$, смогут достигнуть только зародыши, появившиеся на ближайшей поверхности. Как и в предыдущем случае, расчет степени превращения рассматриваемых слоев может быть сделан по формуле, идентичной соотношению (11.112.4).

Слои, расположенные на глубине больше $2a_0 - k_i t$, могут быть достигнуты зародышами, появившимися как на одной, так и на другой поверхностях образца. Для этого случая интеграл в выражении (11.106) должен стать суммой двух членов, один из которых соответствует зародышам, появившимся на ближайшей поверхности, а другой — зародышам, появившимся на противоположной поверхности. Первый член равен величине



Р и с. 11.33. $t \geq 2a_0/k_i$.

$F_P(x, t)$. Что касается зародышей, появившихся на противоположной поверхности, то в слое, расположенном на глубине x , диски могут быть вырезаны лишь теми из них, возраст которых больше $t - \frac{2a_0 - x}{k_i}$. Учитывая этот факт и определяя значения γ' и s'_g из уравнений (11.108.4) и (11.110.4), можно найти второй член интеграла:

$$H_P(x, t) = \int_0^{t - \frac{2a_0 - x}{k_i}} \pi [k_i^2 (t - \theta)^2 - (2a_0 - x)^2] g(\theta, v_0) d\theta. \quad (11.113)$$

Соотношения, дающие $\alpha(x, t)$, записываются в виде

$$\frac{a_0}{k_i} \leq t \leq \frac{2a_0}{k_i}$$

$$\alpha(x, t) = 1 - \exp[-F_P(x, t)] \quad \text{для } x \leq 2a_0 - k_i t, \quad (11.114.1)$$

$$\alpha(x, t) = 1 - \exp[-F_P(x, t) - H_P(x, t)] \quad \text{для } x \geq 2a_0 - k_i t. \quad (11.114.2)$$

За время t , большее $2a_0/k_i$ (рис. 11.33), зародышам, появившимся на любой из рассматриваемых поверхностей образца, доступны все слои. В этом случае для слоев, расположенных на любой глубине, применима формула, похожая на уравнение (11.114.2):

$$t \geq 2a_0/k_i$$

$$\alpha(x, t) = 1 - \exp[-F_P(x, t) - H_P(x, t)] \quad \text{для любого } x. \quad (11.115)$$

11.4.1.2. Выражение для общей глубины протекания реакции

Найдем теперь общую глубину протекания реакции α . Выделим в пластинке параллелепипед с площадью основания, равной единице, и высотой, равной $2a_0$. Общий объем прореагировавшего реагента в этом параллелепипеде может быть получен суммированием объемов $\alpha(x, t) dx$ прореагировавшего вещества в каждом слое толщиной dx , параллельном основаниям. Отношение этой суммы к объему всего параллелепипеда $2a_0$ даст его общую степень превращения. Если в качестве единицы площади поверхности

выбрано значение, достаточно большое, чтобы степень превращения каждого слоя равнялась среднестатической степени превращения плоскости, расположенной на той же глубине, то полученное таким образом значение α действительно характеризует образец в целом. Будем считать, что это происходит на самом деле.

Поскольку пластинка симметрична относительно средней плоскости, суммирование объемов $\alpha(x, t) dx$ можно проводить для x в промежутке между 0 и a_0 с той лишь разницей, что для приведения полученного значения к единичному объему нужно делить его на a_0 вместо $2a_0$. Получаем

$$\alpha = \int_0^{a_0} \frac{1}{a_0} \alpha(x, t) dx. \quad (11.116)$$

С помощью соотношений из разд. 11.4.11 можно получить формулы, дающие α в каждой из областей значений времени t .

При $t < a_0/k_i$ значение $\alpha(x, t)$ отличается от нуля только для $x \leq k_i t$. Тогда можно записать

$$\alpha = \frac{1}{a_0} \int_0^{k_i t} \{1 - \exp[-F_P(x, t)]\} dx \quad \text{для } 0 \leq t \leq a_0/k_i. \quad (11.117.1)$$

Если значение t заключено в интервале между a_0/k_i и $2a_0/k_i$, то интеграл разбивается на два члена, один из которых соответствует слоям, расположенным на глубине меньше $2a_0 - k_i t$, а второй — слоям, расположенным на большей глубине:

$$\begin{aligned} \alpha = & \frac{1}{a_0} \int_0^{2a_0 - k_i t} \{1 - \exp[-F_P(x, t)]\} dx + \\ & + \frac{1}{a_0} \int_{2a_0 - k_i t}^{a_0} \{1 - \exp[-F_P(x, t) - H_P(x, t)]\} dx \quad \text{для } \frac{a_0}{k_i} \leq t \leq \frac{2a_0}{k_i}. \end{aligned} \quad (11.117.2)$$

Наконец, для $t \geq \frac{2a_0}{k_i}$ находим

$$\alpha = \frac{1}{a_0} \int_0^{a_0} \{1 - \exp[-F_P(x, t) - H_P(x, t)]\} dx. \quad (11.117.3)$$

Формулы (11.117) являются общими соотношениями, описывающими превращение совокупности пластинок равной толщины, когда реакция инициируется зародышеобразованием в точках, произвольно расположенных на поверхности пластинок.

11.4.2. Мгновенное зародышеобразование и зародышеобразование с постоянной скоростью

11.4.2.1. Мгновенное зародышеобразование

Для нахождения формул, описывающих ход реакции для мгновенного зародышеобразования, следует обратиться к рассуждениям, аналогичным тем, что были ранее использованы в отношении образцов, состоящих из сферических частиц (разд. 11.3.2.1). Этим способом легко получить функции $F_P(x, t)$ и $H_P(x, t)$:

$$F_P(x, t) = \pi v_0 (k_i^2 t^2 - x^2), \quad (11.118)$$

$$H_P(x, t) = \pi v_0 [k_i^2 t^2 - (2a_0 - x)^2]. \quad (11.119)$$

Эти формулы можно получить непосредственно, считая, что $F_P(x, t)$ — сумма площадей поверхности v_0 дисков, вырезаемых на плоскости, расположенной на глубине x , зародышами, появившимися на ближайшей поверхности, а $H_P(x, t)$ — аналогичная величина, относящаяся к зародышам, появившимся на противоположной поверхности.

Как и в случае реакций образцов, состоящих из сферических зерен, прежде чем продолжить расчеты, целесообразно ввести несколько приведенных величин. Предположим, что

$$B_{P(i)} = \pi v_0 a_0^2, \quad (11.120)$$

$$\tau = \frac{k_i}{a_0} t, \quad (11.121)$$

$$\xi = \frac{x}{a_0}. \quad (11.122)$$

Параметр $B_{P(i)}$ имеет конкретное значение и представляет собой среднее число зародышей, появляющихся в круге, вырезаемом на поверхности пластинки и имеющем диаметр, равный толщине пластинки $2a_0$.

Приведенная величина τ играет роль времени. Она меняется от нуля до единицы в промежутке времени, необходимого появившемуся на пластинке зародышу для достижения плоскости, делящей пластинку пополам.

Из соотношений (11.117) в совокупности с выражениями (11.118) — (11.122) можно найти формулы, описывающие ход реакции как функцию времени. Дифференцирование получаемых выражений по приведенному времени τ дает величину $d\alpha/d\tau$, пропорциональную скорости реакции. Таким образом, получаем для $0 \leq \tau \leq 1$

$$\alpha = \tau - \exp(-B_{P(i)}\tau^2) \int_0^\tau \exp(-B_{P(i)}\xi^2) d\xi, \quad (11.123.1)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 2B_{P(i)}\tau \exp(-B_{P(i)}\tau^2) \int_0^\tau \exp(B_{P(i)}\xi^2) d\xi; \quad (11.124.1)$$

для $1 \leq \tau \leq 2$

$$\alpha = 1 - \exp(-B_{P(i)}\tau^2) \int_0^{2-\tau} \exp(B_{P(i)}\xi^2) d\xi - \\ - \exp[2B_{P(i)}(2-\tau^2)] \int_{2-\tau}^1 \exp[2B_{P(i)}\xi(\xi-2)] d\xi, \quad (11.123.2)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 2B_{P(i)}\tau \exp(-B_{P(i)}\tau^2) \int_0^{2-\tau} \exp(B_{P(i)}\xi^2) d\xi + \\ + 4B_{P(i)}\tau \exp[2B_{P(i)}(2-\tau^2)] \int_{2-\tau}^1 \exp[2B_{P(i)}\xi(\xi-2)] d\xi; \quad (11.124.2)$$

для $\tau \geq 2$

$$\alpha = 1 - \exp[2B_{P(i)}(2-\tau^2)] \int_0^1 \exp[2B_{P(i)}\xi(\xi-2)] d\xi, \quad (11.123.3)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 4B_{P(i)}\tau \exp[2B_{P(i)}(2-\tau^2)] \int_0^1 \exp[2B_{P(i)}\xi(\xi-2)] d\xi. \quad (11.124.3)$$

Очевидно, что интегралы в формулах (11.123) и (11.124) сводятся к выражениям типа $\int_0^X \exp \zeta^2 d\zeta$.

Так, в интегралах, содержащих выражение $\exp(B_{P(i)}\xi^2)$, для этого нужно принять:

$$\zeta = \sqrt{B_{P(i)}} \xi. \quad (11.125)$$

Если обозначить с помощью $b(\tau)$ верхний предел в рассматриваемых интегралах, который равен τ в формулах (11.123.1) и (11.124.1) и $2-\tau$ в формулах (11.123.2) и (11.124.2), то получаем

$$\int_0^{b(\tau)} \exp(B_{P(i)}\xi^2) d\xi = \frac{1}{\sqrt{B_{P(i)}}} \int_0^{\sqrt{B_{P(i)}b(\tau)}} \exp \zeta^2 d\zeta. \quad (11.126)$$

Для других интегралов, содержащих функцию $\exp[2B_{P(i)}\xi(\xi-2)]$, можно ввести следующую вспомогательную переменную:

$$\zeta = \sqrt{2B_{P(i)}}(1-\xi). \quad (11.127)$$

Обозначая с помощью $b(\tau)$ нижний предел интегралов, фигурирующих в выражениях (11.123.2) и (11.124.2) и в выражениях (11.123.3) и (11.124.3), находим

$$\int_{b(\tau)}^1 \exp[2B_{P(i)}\xi(\xi-2)] d\xi = \frac{\exp(-2B_{P(i)})}{\sqrt{2B_{P(i)}}} \int_0^{\sqrt{2B_{P(i)}[1-b(\tau)]}} \exp \zeta^2 d\zeta. \quad (11.128)$$

Если параметр $B_{P(i)}$ меньше 4,5, то зависимость α и $d\alpha/d\tau$ от τ может быть вычислена с использованием табличных значений интеграла $f(X) = \int_0^X \exp \zeta^2 d\zeta$ для величин X , меньших 3 (приложение 5). Если верхний предел интегралов, стоящих в правой части выражений (11.126) и (11.128), может превысить значение 3 при некоторых значениях τ , тогда нужно воспользоваться таблицами Карпова [5].

11.4.2.2. Зародышеобразование с постоянной скоростью

Если зародышеобразование происходит с постоянной скоростью, то функцию $g(\theta, v_0)$ следует заменить константой k'_{g0} [формула (11.55)]. Функции $F_P(x, t)$ и $H_P(x, t)$ могут быть получены соответственно из формул (11.111) и (11.113). После некоторых преобразований находим

$$F_P(x, t) = \frac{\pi k'_{g0}}{3k_i} (k_i^3 t^3 - 3k_i t x^2 + 2x^3), \quad (11.129)$$

$$H_P(x, t) = \frac{\pi k'_{g0}}{3k_i} [k_i^3 t^3 - (2a_0 - x)^2 (3k_i t + 2x - 4a_0)]. \quad (11.130)$$

Вводим приведенные величины, аналогичные использованным в других случаях:

$$A_{P(0)} = \pi a_0^3 k'_{g0} / k_i, \quad (11.131)$$

$$\tau = k_i t / a_0, \quad (11.132)$$

$$\xi = x / a_0. \quad (11.133)$$

После расчетов получаем следующие формулы:
для $0 \leq \tau \leq 1$

$$\alpha = \tau - \exp\left(-\frac{A_{P(0)}}{3} \tau^3\right) \int_0^\tau \exp\left[\frac{A_{P(0)}}{3} \xi^2 (3\tau - 2\xi)\right] d\xi, \quad (11.134.1)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = A_{P(0)} \exp\left(-\frac{A_{P(0)}}{3} \tau^3\right) \int_0^\tau (\tau^2 - \xi^2) \exp\left[\frac{A_{P(0)}}{3} \xi^2 (3\tau - 2\xi)\right] d\xi; \quad (11.135.1)$$

для $1 \leq \tau \leq 2$

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\frac{A_{P(0)}}{3} \tau^3\right) \int_0^{2-\tau} \exp\left[\frac{A_{P(0)}}{3} \xi^2 (3\tau - 2\xi)\right] d\xi - \\ - \exp\left[-\frac{2A_{P(0)}}{3} (\tau^3 - 6\tau + 8)\right] \int_{2-\tau}^1 \exp[2A_{P(0)}\xi (\xi - 2) (\tau - 2)] d\xi, \quad (11.134.2)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = A_{P(0)} \exp\left(-\frac{A_{P(0)}}{3} \tau^3\right) \int_0^{2-\tau} (\tau^2 - \xi^2) \exp\left[\frac{A_{P(0)}}{3} \xi^2 (3\tau - 2\xi)\right] d\xi + \\ + 2A_{P(0)} \exp\left[-\frac{2A_{P(0)}}{3} (\tau^3 - 6\tau + 8)\right] \int_{2-\tau}^1 (\tau^2 - \xi^2 + 2\xi - 2) \exp[2A_{P(0)}\xi \times \\ \times (\xi - 2) (\tau - 2)] d\xi; \quad (11.135.2)$$

для $\tau \geq 2$

$$\alpha = 1 - \exp\left[-\frac{2A_{P(0)}}{3} (\tau^3 - 6\tau + 8)\right] \int_0^1 \exp[2A_{P(0)}\xi (\xi - 2) (\tau - 2)] d\xi, \quad (11.134.3)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 2A_{P(0)} \exp\left[-\frac{2A_{P(0)}}{3} (\tau^3 - 6\tau + 8)\right] \times \\ \times \int_0^1 (\tau^2 - \xi^2 + 2\xi - 2) \exp[2A_{P(0)}\xi (\xi - 2) (\tau - 2)] d\xi. \quad (11.135.3)$$

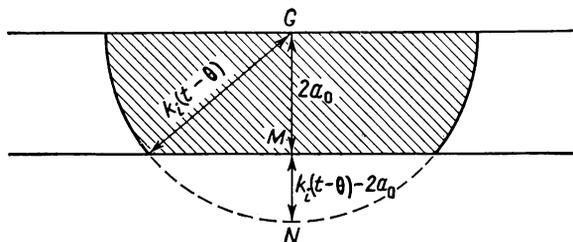
Для практического использования этих формул следовало бы составить таблицы численных значений функций α и $d\alpha/d\tau$, как это было проделано для образцов, состоящих из сферических зерен. Однако расчет таких таблиц весьма трудоемок и пока неоправдан ввиду ограниченного использования образцов, состоящих из пластинок.

11.4.3. Приближенное рассмотрение

Используя приемы, аналогичные тем, что были описаны для образцов, состоящих из сферических частиц, можно получить приближенные формулы и для образцов, состоящих из пластинок. Поставленная здесь задача ограничена нахождением общих соотношений, причем не делается попыток дать детальные гипотезы относительно кинетики зародышеобразования. Действительно, поскольку для образцов, состоящих из пластинок, отсутствуют численные расчеты по теоретическим зависимостям степени превращения от времени, невозможно разграничить области применимости приближенных выражений, полученных для каждого частного случая. Приведем формулы

для случая мгновенного зародышеобразования, так как они могут быть получены косвенным путем из общих формул.

Прежде всего оценим для момента t объем превращенного вещества за счет зародыша, появившегося в момент θ . В расчете не учитывается перекрытие, которое может происходить; по этой причине символ $v_{gf}(t, \theta)$ с помощью которого обозначается искомый объем, содержит в качестве второго индекса букву f , указывающую на то, что речь идет о *фиктивном* объеме.



Р и с. 11.34.

До тех пор пока зародыш не прорастет пластинку насквозь, т. е. пока его радиус $k_i(t - \theta)$ остается меньше $2a_0$, его объем равен объему полусферы того же радиуса:

$$v_{gf}(t, \theta) = \frac{2\pi}{3} k_i^3 (t - \theta)^3 \text{ для } t \leq \theta + \frac{2a_0}{k_i}. \quad (11.136.1)$$

Начиная с момента $\theta + \frac{2a_0}{k_i}$, радиус зародыша превышает $2a_0$, и его объем теперь может быть представлен сферическим сегментом высотой $2a_0$ (рис. 11.34). Этот объем соответствует разности между объемом полусферы радиусом $k_i(t - \theta)$ и объемом сферического сегмента высотой $k_i(t - \theta) - 2a_0$, ограниченного шаровым сегментом радиусом $k_i(t - \theta)$. Последнюю величину можно найти по формуле (11.39). Окончательно получим объем $v_{gf}(t, \theta)$ из выражения

$$v_{gf}(t, \theta) = \frac{2\pi}{3} a_0 [3k_i^2 (t - \theta)^2 - 4a_0^2] \text{ для } t \geq \theta + \frac{2a_0}{k_i}. \quad (11.136.2)$$

Рассмотрим параллелепипед высотой $2a_0$, две стороны которого прилегают к противоположным поверхностям пластинки и имеют площади, равные единице. Пусть \mathcal{V}_f — средний активный объем реагента в таком параллелепипеде, превращенного совокупностью зародышей, появившихся на этих двух сторонах. Сумма фиктивных объемов зародышей, появившихся в интервале времени между θ и $\theta + d\theta$ на каждой из сторон, равна $g(\theta, \nu_0) v_{gf}(t, \theta) d\theta$. Объем \mathcal{V}_f можно получить суммированием всех таких величин, относящихся к зародышам разного возраста, появившимся на одной и другой сторонах:

$$\mathcal{V}_f = 2 \int_0^t g(\theta, \nu_0) v_{gf}(t, \theta) d\theta. \quad (11.137)$$

Чтобы найти среднюю кажущуюся глубину протекания реакции α_f , нужно разделить величину \mathcal{V}_f на высоту $2a_0$ рассматриваемого параллелепипеда:

$$\alpha_f = \frac{1}{a_0} \int_0^t g(\theta, \nu_0) v_{gf}(t, \theta) d\theta. \quad (11.138)$$

При $t < 2a_0/k_i$ ни один зародыш еще не достиг противоположной поверхности пластинки, и величину $v_{gf}(t, \theta)$ можно заменить соответствующим

выражением из соотношения (11.136.1):

$$\alpha_f = \int_0^t \frac{2\pi}{3} \frac{1}{a_0} g(\theta, \nu_0) k_i^3 (t - \theta)^3 d\theta \quad \text{для } t \leq 2a_0/k_i. \quad (11.139.1)$$

При $t > 2a_0/k_i$ нужно различать зародыши, появившиеся до момента $t - \frac{2a_0}{k_i}$, и зародыши, появившиеся позднее, так как для каждого из этих случаев имеется свое соотношение — формулы (11.136.2) и (11.136.1) соответственно. Тогда кажущаяся глубина протекания реакции может быть записана в виде для $t \geq \frac{2a_0}{k_i}$

$$\alpha_f = \int_0^{t - \frac{2a_0}{k_i}} \frac{2\pi}{3} g(\theta, \nu_0) [3k_i^2 (t - \theta)^2 - 4a_0^2] d\theta + \int_{t - \frac{2a_0}{k_i}}^t \frac{2\pi}{3} \frac{1}{a_0} g(\theta, \nu_0) k_i^3 (t - \theta)^3 d\theta. \quad (11.139.2)$$

Вводим приведенные величины τ и ϑ , заменяющие величины t и θ :

$$\tau = \frac{k_i}{a_0} t, \quad (11.140)$$

$$\vartheta = \frac{k_i}{a_0} \theta. \quad (11.141)$$

Окончательно получаем:

Общий случай

$$\alpha_f = \int_0^\tau \frac{2\pi a_0^3}{3k_i} g\left(\frac{a_0}{k_i} \vartheta, \nu_0\right) (\tau - \vartheta)^3 d\vartheta \quad \text{для } \tau \leq 2, \quad (11.142.1)$$

$$\alpha_f = \int_0^{2-\tau} \frac{2\pi a_0^3}{3k_i} g\left(\frac{a_0}{k_i} \vartheta, \nu_0\right) [3(\tau - \vartheta)^2 - 4] d\vartheta + \int_{2-\tau}^\tau \frac{2\pi a_0^3}{3k_i} g\left(\frac{a_0}{k_i} \vartheta, \nu_0\right) (\tau - \vartheta)^3 d\vartheta \quad \text{для } \tau \geq 2. \quad (11.142.2)$$

Для частного случая мгновенного зародышеобразования формулы (11.142) применимы только при использовании искусственных математических приемов, изложенных в разд. 11.3.2.1. Однако соответствующие уравнения можно найти и прямым путем. Действительно, в этом случае легко рассчитать объем \mathcal{V}_f . Если предположить, что на единице площади каждой из поверхностей содержится в среднем ν_0 потенциальных зародышей и если выбрать в качестве начальной точки отсчета времени момент, когда зародыши активизируются, то оказывается, что \mathcal{V}_f равно произведению $2\nu_0$ на объем этих зародышей $v_{gf}(t, 0)$. Тогда кажущаяся глубина протекания реакции α_f равна следующим выражениям:

Мгновенное зародышеобразование

$$\alpha_f = \frac{2\pi a_0^2 \nu_0}{3} \tau^3 \quad \text{для } \tau \leq 2, \quad (11.143.1)$$

$$\alpha_f = \frac{2\pi a_0^2 \nu_0}{3} (3\tau^2 - 4) \quad \text{для } \tau \geq 2. \quad (11.143.2)$$

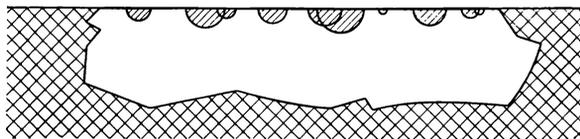
Таким образом, из соотношений (11.142) и (11.143) можно определить кажущуюся глубину протекания реакции с любой кинетикой зародышеобразования. Для практического использования этих формул необходимо только определить соотношение между реальной глубиной протекания реакции α и кажущейся. Как и в случае образцов, состоящих из сферических частиц, можно в качестве первого приближения принять, что если число зародышей относительно невелико, то величины α и α_f связаны уравнением

$$\alpha_f = -\ln(1 - \alpha). \quad (11.144)$$

Формулы, которые можно получить из совокупности соотношений (11.142) — (11.144), имеют ту же область применимости, что и аналогичные формулы для случая сфер.

11.5. ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИИ НА ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Изготовление образцов, состоящих из идентичных сферических зерен или из пластинок, не представляет особых трудностей. Если массе реагента можно придать форму компактного блока, то легко получить и срез тех



Р и с. 11.35.

плоскостей, которые желательно подвергнуть воздействию жидких или газообразных реагентов. Чтобы избежать осложнений, связанных с возможностью протекания реакции по другим поверхностям, последние следует изолировать, например помещая блоки реагента в инертный корпус (рис. 11.35).

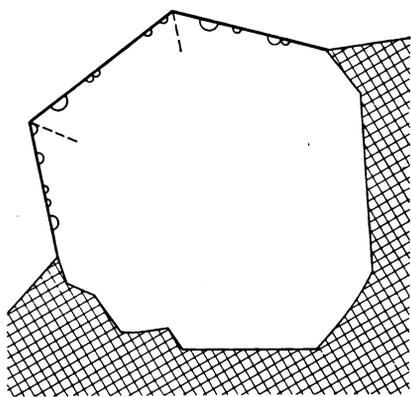
В большинстве случаев поверхность, доступная воздействию жидких или газообразных реагентов, оказывается существенно меньше, чем в случае образцов, состоящих из сфер или даже из пластинок. Это основной недостаток таких образцов, так как для наблюдения за ходом реакции приходится привлекать гораздо более чувствительные методы.

Однако этот недостаток компенсируется значительным преимуществом таких образцов. Действительно, в подобных образцах все измерения будут относиться к поверхностям, совершенно определенно ориентированным относительно кристаллографических осей, тогда как в случае сфер измерения относились бы к средней реакционной способности по всем возможным ориентациям. Конечно, реакционную способность поверхности заданной ориентации можно было бы определить, используя пластинки, у которых одна из поверхностей параллельна той или другой кристаллографической плоскости. Между тем обычно гораздо труднее изготовить такие пластинки, чем обрезать и отполировать плоскую поверхность у блока. Поэтому для изучения изменений реакционной способности разных кристаллических ориентаций рекомендуется использовать более подходящие для этого случая образцы в форме блоков.

Перейдем теперь к выводу формул, дающих кинетическое описание реагирования ограниченной плоской поверхности твердого реагента. Речь может идти как о рассмотренном выше случае, когда такую поверхность получали обрезанием блока, так и о плоской поверхности какой-либо тонкой

пленки, закрепленной на подложке. Кроме того, полученные результаты в равной мере могут быть распространены и на случай одновременного реагирования многих плоских поверхностей реагента (рис. 11.36); чтобы результаты были достаточно определенными, все плоские поверхности должны иметь эквивалентную ориентацию относительно кристаллографических осей.

При проведении расчетов предполагается, что реагирующая поверхность достаточно велика, чтобы могло образоваться большое число зародышей. Можно видеть, что зародышеобразование удовлетворительно описывается



Р и с. 11.36.

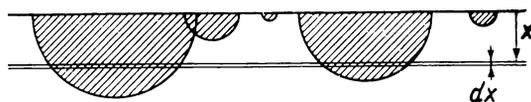
непрерывной математической функцией и, кроме того, *статистический подход* к описанию распределения потенциальных центров зародышеобразования и перекрытия зародышей обоснован. При этом число зародышей, находящихся по краям плоской поверхности, должно быть минимально по сравнению с общим числом зародышей, что позволяет пренебречь осложнениями, связанными с ограничением роста зародышей боковыми поверхностями образца.

Помимо сказанного, можно также предположить, что в ходе процесса зародыши достаточно малы, чтобы не достигнуть поверхности образца, противоположной реагирующей. Этим, пожалуй, могут быть ограничены все предварительные требования.

Согласно последнему условию, можно рассматривать только *первые* стадии превращения. Получаемые выражения будут существенно отличаться от формул, выведенных для сфер и пластинок и дающих описание всех стадий процесса. Это различие оправдывает специальное рассмотрение реагирования плоских поверхностей, хотя на первый взгляд такой процесс представляется упрощенным случаем реагирования пластинок, изученным в разд. 11.4.

11.5.1. Общая формула

Расчеты, приведенные в разд. 11.4, позволяют вычислить степень превращения в слое, расположенном на глубине x и параллельном плоскости реагирующей поверхности (рис. 11.37). Общая поверхность дисков, вырезанных на единице этого слоя, может быть найдена с помощью функции



Р и с. 11.37.

$F_P(x, t)$ [формула (11.111)], если пренебречь перекрытием. Степень превращения этого слоя рассчитывается из соотношения (11.112).

Пусть \mathcal{F}_S — площадь поверхности, подвергающейся действию реагента. Очевидно, что этой же величине равна и площадь любого параллельного этой поверхности слоя. Пусть $d\mathcal{V}$ — превращенный объем таких слоев толщиной dx . Тогда

$$d\mathcal{V} = \mathcal{F}_S \alpha(x, t) dx. \quad (11.145)$$

Для вычисления всего превращенного объема \mathcal{V} нужно просуммировать объемы, относящиеся к различным слоям:

$$\mathcal{V} = \mathcal{S}_S \int \alpha(x, t) dx. \quad (11.146)$$

Подставив в это соотношение величину $\alpha(x, t)$, из уравнений (11.112.1) и (11.112.2) получим

$$\frac{\mathcal{V}^0}{\mathcal{S}_S} = \int_0^{k_i t} \{1 - \exp[-F_P(x, t)]\} dx. \quad (11.147)$$

Это и есть общая формула, описывающая реагирование плоской поверхности твердого тела. Для большего удобства при использовании формулы (11.147) целесообразно заменить два члена безразмерным отношением

$$\beta = \frac{\mathcal{V}^0}{\mathcal{S}_S^{3/2}}. \quad (11.148)$$

Отношение β выражает меру *продвижения реакции*. Хотя β имеет тот же смысл, что и степень превращения α , условимся их не смешивать.

Разделив обе части уравнения (11.147) на $\mathcal{S}_S^{1/2}$ и подставляя β , получаем

$$\beta = \frac{1}{\mathcal{S}_S^{1/2}} \int_0^{k_i t} \{1 - \exp[-F_P(x, t)]\} dx. \quad (11.149)$$

В дальнейшем рассматриваются эта формула и формулы, выведенные для мгновенного зародышеобразования и зародышеобразования с постоянной скоростью.

11.5.2. Мгновенное зародышеобразование

Для мгновенного зародышеобразования функция $F_P(x, t)$ дается формулой (11.118), поэтому соотношение (11.149) принимает вид

$$\beta = \frac{1}{\mathcal{S}_S^{1/2}} \int_0^{k_i t} \{1 - \exp[-\pi v_0 (k_i^2 t^2 - x^2)]\} dx. \quad (11.150)$$

Введем следующие безразмерные величины (индекс F при символе $B_{F(i)}$ означает, что реагирование происходит по плоской поверхности):

$$B_{F(i)} = 1/\sqrt{\pi v_0 \mathcal{S}_S}, \quad (11.151)$$

$$\tau = \sqrt{\pi v_0} k_i t, \quad (11.152)$$

$$\xi = \frac{x}{k_i t}. \quad (11.153)$$

В данном случае τ и ξ имеют совершенно другое значение, чем величины, обозначенные этими же символами в разд. 11.3 и 11.4. Используя безразмерные величины, введенные с помощью соотношений (11.151) — (11.153), преобразуем формулу (11.150):

$$\beta = B_{F(i)} F_{(i)}(\tau), \quad (11.154)$$

где

$$F_{(i)}(\tau) = \tau \left\{ 1 - \int_0^1 \exp[-\tau^2 (1 - \xi^2)] d\xi \right\}. \quad (11.155)$$

Таким образом, величина β выражается как произведение характеристического параметра $B_{F(i)}$ на функцию $F_{(i)}(\tau)$, где τ — величина, пропорциональная времени.

11.5.3. Зародышеобразование с постоянной скоростью

В этом случае в формулу (11.149) следует подставлять функцию $F_P(x, t)$ из уравнения (11.129), относящегося к зародышеобразованию с постоянной скоростью:

$$\beta = \frac{1}{\mathcal{G}_S^{1/2}} \int_0^{k_i t} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{\pi k'_g 0}{3k_i} (k_i^3 t^3 - 3k_i t x^2 + 2x^3) \right] \right\} dx. \quad (11.156)$$

Предположим

$$A_{F(0)} = \frac{1}{\mathcal{G}_S^{1/2} \sqrt{\frac{\pi k'_g 0}{3k_i}}}, \quad (11.157)$$

$$\tau = \sqrt[3]{\frac{\pi k'_g 0 k_i^2}{3}} t, \quad (11.158)$$

$$\xi = \frac{x}{k_i t}. \quad (11.159)$$

Таким образом, уравнение, описывающее реагирование, инициируемое зародышеобразованием с постоянной скоростью, имеет следующий вид:

$$\beta = A_{F(0)} F_{(0)}(\tau). \quad (11.160)$$

Функция $F_{(0)}(\tau)$, фигурирующая в этом уравнении, определяется соотношением

$$F_{(0)}(\tau) = \tau \left\{ 1 - \int_0^1 \exp[-\tau^3 (1 - 3\xi^2 + 2\xi^3)] d\xi \right\}. \quad (11.161)$$

11.5.4. Использование результатов

Выражения (11.154) и (11.160) формально аналогичны уравнениям, описывающим ход реакций, обусловленных присутствием потенциальных зародышей, которые рассеяны в массе твердого тела (разд. 10.3.2.2 и 10.3.2.3). Однако соотношения, получаемые из уравнения (11.149), пригодны для любого типа зародышеобразования. Способы применения этих формул для кинетической интерпретации в принципе те же, что были предложены для случая зародышеобразования в объеме. Напомним кратко различные пути, которыми можно воспользоваться.

Прежде всего следует составить достаточно полную таблицу функций $F(\tau)$, соответствующих основным типам зародышеобразования.

Затем для каждого случая необходимо построить кривые, изображающие ход процесса для разных значений характеристического параметра $B_{F(i)}$ или $A_{F(0)}$. Можно использовать различные типы кривых, в частности кривые зависимости β от отношения t/t_{β^*} текущего времени к времени t_{β^*} , необходимому для достижения заданной величины β^* .

Сравнивая экспериментальные кривые с теоретической сеткой, можно в принципе сразу определить и закон, по которому происходит зародышеобразование, и значение характеристического параметра. Однако на практике приходится прибегать к прямым методам, чтобы удостовериться в правильности найденного закона зародышеобразования, так как идентификация последнего связана с теми же трудностями, какие встречаются в случае образцов, состоящих из сферических зерен. Установив закон зародышеобразования, можно определить характеристический параметр. Например, если известно время t_{β^*} , то можно рассчитать все кинетические параметры процессов зародышеобразования и продвижения поверхности раздела.

Существуют и другие методы для определения характеристических параметров $V_{F(i)}$, $A_{F(0)}$ или аналогичных величин; правда, они более косвенны и основываются на принципе, который упоминался в случае зародышеобразования в объеме (разд. 10.3.2.2, *в* и 10.3.2.3, *в*).

В частности, один из таких методов — измерение тангенса угла наклона касательной в выбранной точке кривой, изображающей зависимость β от логарифма времени. С помощью такого измерения можно рассчитать коэффициент пропорциональности, связывающий переменную τ с действительным временем t . Зная этот коэффициент, можно затем оценить характеристический параметр и найти кинетические константы.

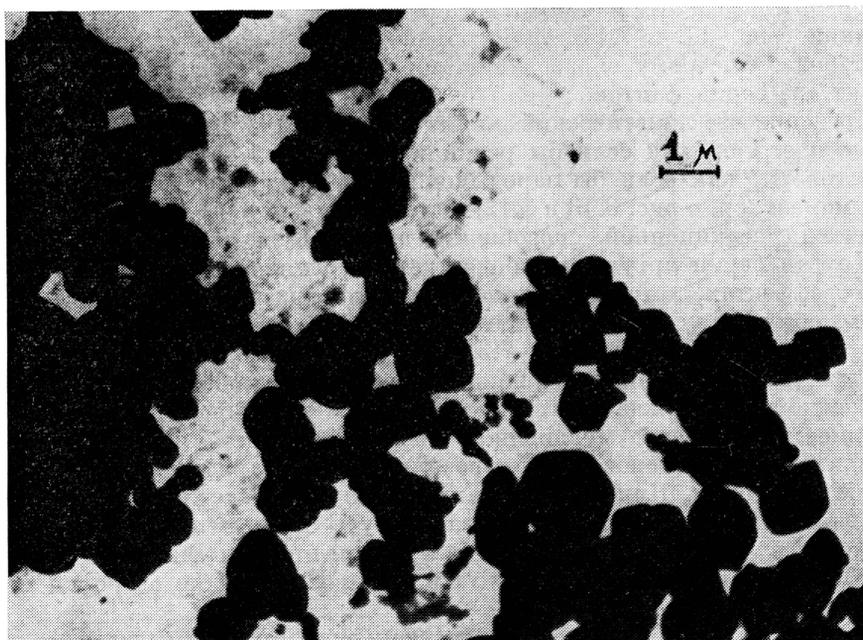
11.6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПРИМЕРЫ

Теперь проиллюстрируем возможности изложенной выше теории на отдельных примерах восстановления окислов металлов водородом.

Для этого воспользуемся моделью, описанной в разд. 11.3 (образцы, состоящие из сфер).

11.6.1. Восстановление окиси никеля водородом

Восстановление окиси никеля — один из тех процессов, для которых осуществима глубокая теоретическая интерпретация, поскольку при этом не приходится сильно отклоняться от рассмотренных ранее моделей. С одной



Р и с. 11.38. Окись никеля (фотография получена на электронном микроскопе) [6].

стороны, в таком процессе диффузия не является лимитирующей стадией, так как применяется реактор с перемешиванием (установка II на рис. 4.9 или установка на рис. 4.13 и 4.14) и используются очень малые количества реагента (1 или 1,5 г в большинстве опытов). С другой стороны, зерна используемых образцов имеют почти сферическую форму (рис. 11.38) [6]. Гранулометрические измерения показывают, что, за редким исключением, диаметр

частиц лежит в интервале 0,25—1 мк; более того, подавляющее число частиц имеет размеры около 0,7 или 0,8 мк в зависимости от характера образца [6—9]. Таким образом, в первом приближении можно считать, что исследуемые порошки отвечают требованиям теории.

11.6.1.1. Восстановление окиси никеля, инициируемое искусственным зародышеобразованием

В разд. 7.2 было показано, что обработка образцов окиси никеля муравьиной кислотой сопровождается разложением в вакууме образованного на поверхности формиата (рис. 3.13 и 7.13). Этот эффект рассмотрен как искусственное зародышеобразование, т. е. считалось, что никель, появляющийся при разложении формиата, играет ту же роль, что и зародыши никеля, возникающие под действием водорода в случае, когда окись предварительно не обрабатывали.

В этой связи желательно детально рассмотреть или по меньшей мере собрать вместе все факты, касающиеся такого искусственного зародышеобразования. Первый важный факт — присутствие заметных количеств никеля в образце. Никелевая фаза обнаруживается, несмотря на малую чувствительность методов рентгеноструктурного анализа в (необработанных образцах выявляется только чистая окись NiO) [6]. Таким образом, количество никеля на поверхности образцов не является пренебрежимо малым.

Вопрос, который следует разрешить, таков: либо именно никель инициирует реакцию, как только образец вступает в контакт с водородом, так как без обработки реакция начинается только после очень длительного периода индукции (рис. 2.8 и 7.14), либо обработка муравьиной кислотой способствует более быстрому образованию зародышей. В пользу первого вывода говорят две серии фактов.

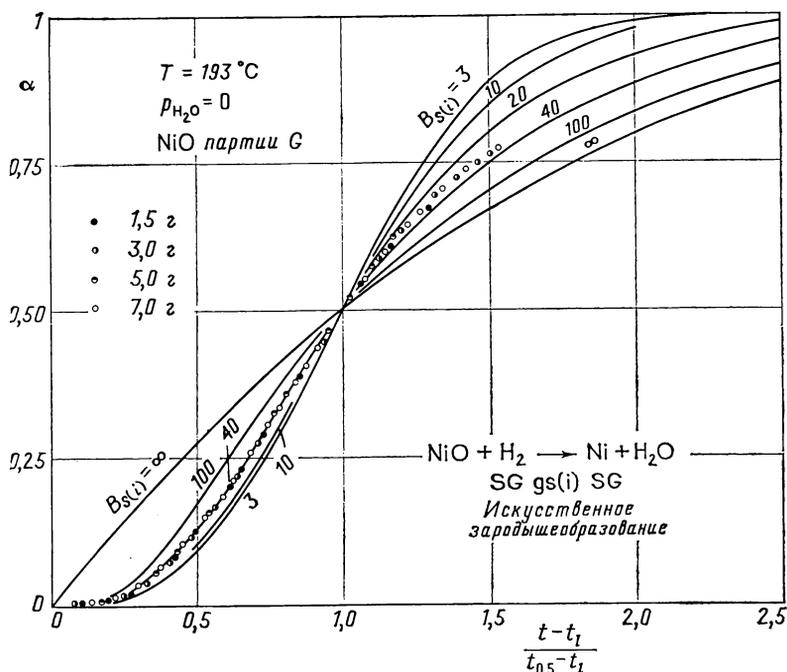
Прежде всего кинетический анализ первых стадий процесса показывает, что все идет так, как если бы реакция начиналась до введения водорода, иначе говоря, как если бы зародыши имели достаточно большие размеры в этот момент (ср. с рис. 3.13 и 3.12). Это не согласуется с гипотезой простого увеличения реакционной способности поверхности окисла.

Другая серия аргументов более детально изложена в разд. 7.2. Речь идет об эффектах, которые возникают при добавлении никеля или другого металла обычно в условиях, исключающих какую-либо модификацию поверхности окиси никеля (рис. 7.2, 7.3 и 7.5). Более тщательный анализ этих результатов можно провести с помощью теории, изложенной в разд. 11.3.2.

Рассмотрим прежде всего искусственное зародышеобразование, обусловленное обработкой муравьиной кислотой. Будем предполагать, что муравьиная кислота способствует возникновению зародышей до взаимодействия с водородом. Кинетически такие реакции соответствуют одновременному зародышеобразованию, протекающему в отрицательные моменты времени, если в качестве начала отсчета времени брать момент введения водорода. Нет никаких оснований считать, что возникающие островки никеля сильно отличаются по размерам.

Допустим, что процесс идет так, как если бы зародыши появлялись одновременно в момент t_1 до начала реакции: из рис. 3.13 видно, что такое предположение прекрасно согласуется с экспериментальными данными. Таким образом, можно сравнить результаты с теоретическими кривыми из разд. 11.3.2, вводя поправки в значение времени, соответствующие t_1 .

Как видно из рис. 11.39, на котором изображены результаты, полученные при 193 °C на образцах переменного веса, опытные данные хорошо согласуются с теорией. На этом рисунке по абсциссе вместо отношения $t/t_{0,5}$ отложено отношение $(t - t_1)/(t_{0,5} - t_1)$, которое учитывает отрицательный период индукции. Ход кривых не зависит от температуры опыта (рис. 11.40).

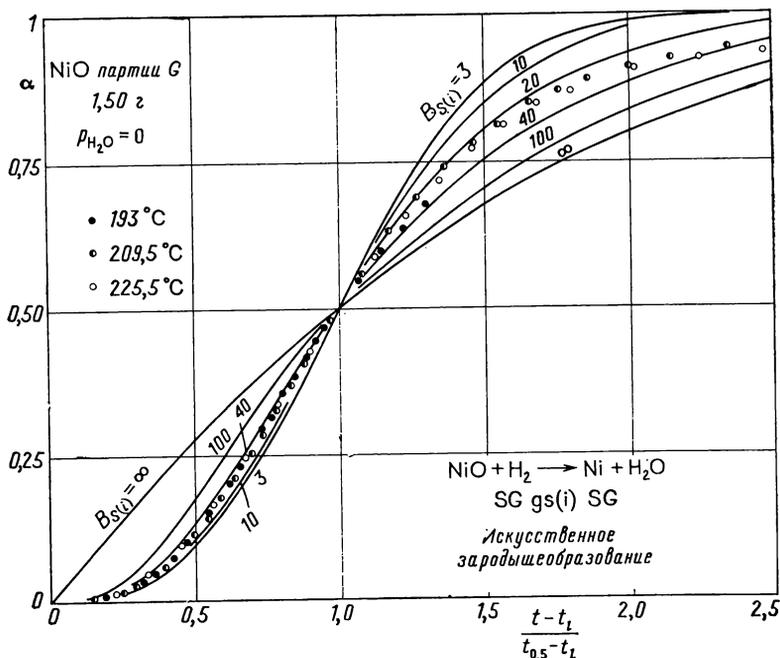


Р и с. 11.39. Анализ кривых восстановления окиси никеля водородом (искусственное зародышеобразование) [6].

Опыты проведены на установке, изображенной на рис. 4.13 и 4.14. В качестве образцов использовали образцы окиси партии G. Как и в случае результатов, представленных на рис. 3.13, по начальным участкам кривых можно определить отрицательный период индукции, необходимый для дальнейших расчетов:

$$t_i = -3 \text{ мин.}$$

Точки соответствуют экспериментальным данным, кривые — теоретическим.



Р и с. 11.40. Анализ кривых восстановления окиси никеля водородом (искусственное зародышеобразование) [8].

Условия опытов и методы обработки результатов те же, что и для рис. 11.39.

Это естественно, так как зародышеобразование обусловлено исключительно предварительной обработкой.

Рис. 11.39 и 11.40 позволяют оценить значение характеристического параметра $B_{S(i)}$. Оно лежит в интервале 20—30. Для дальнейших расчетов примем значение 30, найденное из рис. 11.39, на котором для основной массы использованных образцов гарантирована высокая точность.

Таблица 11.4

NiO ПАРТИИ G^{a)}
 $a_0 = 3,5 \cdot 10^{-5}$ см

$B_{S(i)} = 30, \nu_0 = 7,8 \cdot 10^9$ число зародышей/см ²		
$T, ^\circ\text{C}$	$(t_{0,5} - t_i), \text{ мин}$	$10^7 \cdot k_i, \text{ см}^2/\text{мин}$
193	52	1,86
209,5	20,4	4,8
225,5	8,9	11,0

^{a)} Delmon B., Pouchot M. T., Bull. Soc. chim., 1966, 2677—2682.

Результаты расчетов представлены в табл. 11.4. Порядок вычислений следующий. Зная $B_{S(i)}$, рассчитываем с помощью таблиц приложения 3 значение параметра τ для глубины протекания реакции 0,5:

$$\tau_{0,5} = 0,279$$

Используя уравнение (11.51) и экспериментальное значение $(t - t_i)$ для продвижения 0,5 ($52,4 \pm 1$ мин в четырех опытах; рис. 11.39), по табл. 11.4 (193 °C) находим значение k_i . Ошибка ± 10 в оценке параметра $B_{S(i)}$ приводит к ошибке 7% в определении k_i . Остальные значения в табл. 11.4 для двух других температур рассчитываются точно так же.

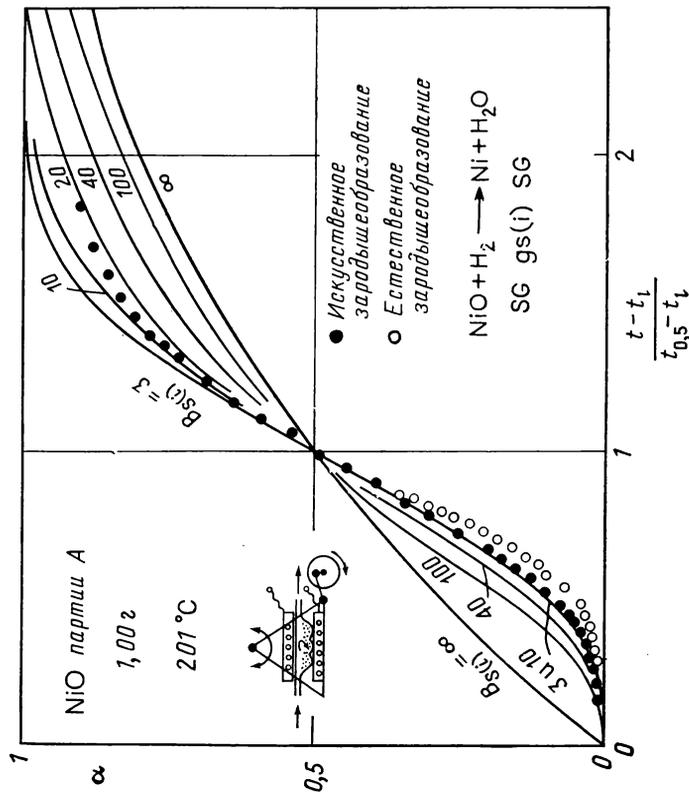
Таким образом, приведенные расчеты позволяют сразу находить число зародышей и удельную скорость на поверхности раздела.

11.6.1.2. Восстановление окиси никеля в случае естественного зародышеобразования

На современном уровне знаний точное кинетическое описание естественного зародышеобразования при восстановлении окиси никеля получить нельзя. Однако в качестве первого приближения можно принять, что зародышеобразование описывается законом нулевого порядка (скорость приблизительно постоянна и равна средней скорости, заключенной в интервале между началом реакции и моментом достижения заданной глубины протекания реакции), и попытаться интерпретировать ход полученных кривых для естественного зародышеобразования с помощью теории, изложенной в разд. 11.3.3. В дальнейшем будет показано (разд. 11.6.1.3), как с помощью теорий, изложенных в разд. 11.3.2 и 11.3.3, согласовать совокупность полученных результатов по восстановлению окиси никеля и, в частности, объяснить изменение реакционной способности образцов, вызванное предварительной обработкой.

Эти результаты относятся к другим образцам по сравнению с теми, что были использованы в опытах, описанных в предыдущем разделе. Соответствующие необработанные эксперименты представлены на рис. 2.8.

Если анализ, проведенный в предыдущем разделе для образца G, проделать для образца A, изученного в условиях искусственного зародышеобразования, то в результате можно получить картину, изображенную

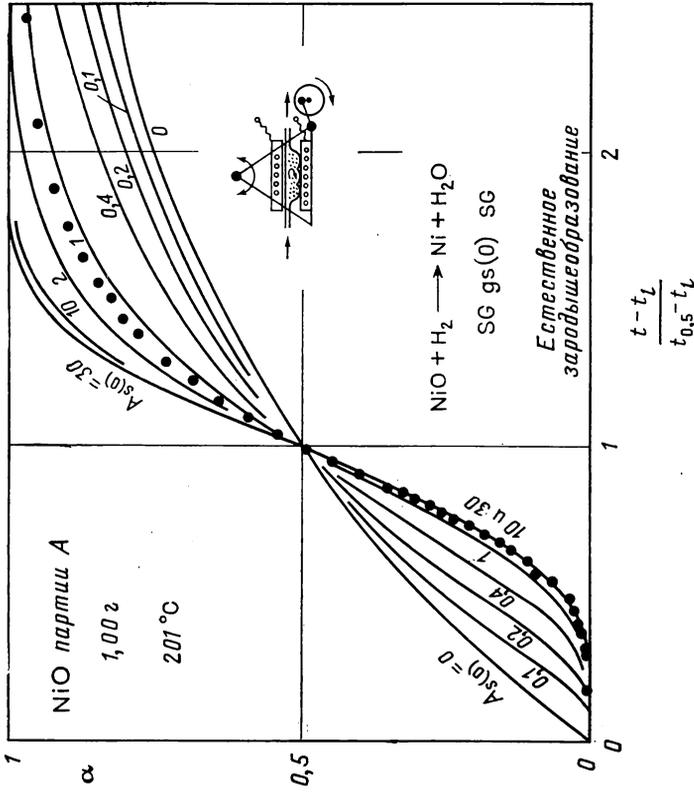


Р и с. 11.44. Восстановление окиси никеля водородом (искусственное зародышеобразование) [6].

Опыты проведены на установке II, изображенной на рис. 4.9. Образцы взяты из партии А. По начальным участкам кривой искусственного зародышеобразования независимо определен период индукции.

$$t_l = -1,3 \text{ мин.}$$

Эту величину использовали в дальнейших расчетах. Черные кружки соответствуют результатам опыта с искусственным зародышеобразованием, а светлые кружки, перенесенные из рис. 11.42, — результатам опыта с естественным зародышеобразованием. Теоретические кривые построены для случая мгновенного зародышеобразования.



Р и с. 11.42. Восстановление окиси никеля водородом (естественное зародышеобразование) [6].

Опыт проведен на установке II, изображенной на рис. 4.9. Образец взят из партии А. Величину периода индукции, использованную в дальнейших расчетах, нашли по начальному участку кривой:

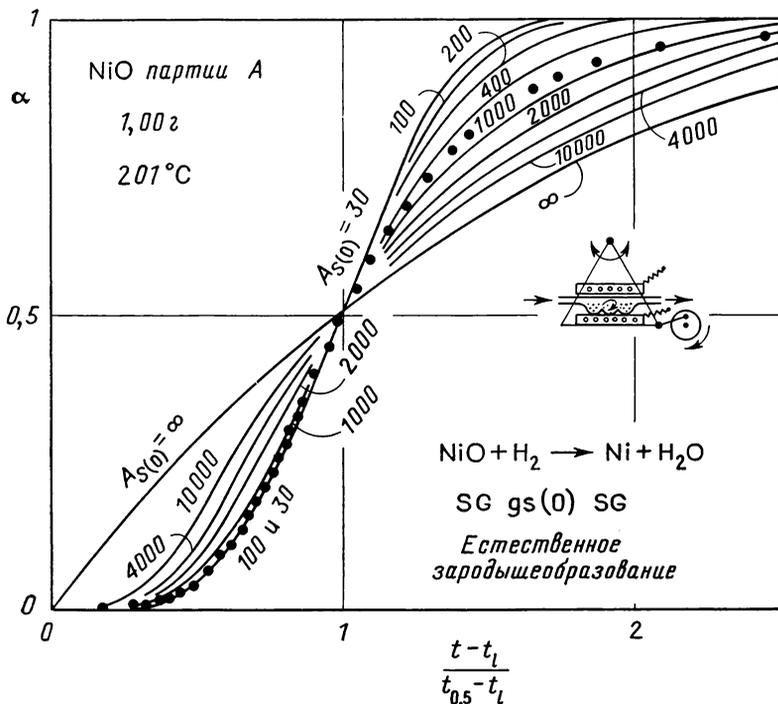
$$t_l = 22 \text{ мин.}$$

Точки соответствуют экспериментальным данным, кривые — теоретическим.

на рис. 11.41. Экспериментальные точки хорошо укладываются на теоретическую кривую, характеризующуюся значением параметра $B_{S(i)}$, равным 10.

Рис. 11.42 и 11.43 относятся к опытам по естественному зародышеобразованию. Изображенные на этих рисунках для сравнения теоретические кривые из разд. 11.3.3 соответствуют зародышеобразованию с постоянной скоростью. Для большей ясности совокупность кривых разбита на две части, как на рис. 11.25.

Экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на теоретические кривые. Однако степень достоверности этого совпадения отличается от таковой для кривых, соответствующих мгновенному зародышеобразованию



Р и с. 11.43. Восстановление окиси никеля водородом (естественное зародышеобразование) [6].

Экспериментальные точки те же, что и на рис. 11.42; теоретические кривые соответствуют другим величинам $A_{S(0)}$.

(рис. 11.41). Несмотря на кажущееся соответствие данных, неточность в определении параметра $A_{S(0)}$ велика: экспериментальные результаты согласуются как со значением 1,3 (рис. 11.42), так и со значением 600 (рис. 11.43). Правда, лучшее совпадение наблюдается для первого значения.

Кинетические параметры двух рассматриваемых реакций представлены в табл. 11.5. Для искусственного зародышеобразования расчеты проводятся точно так же, как в предыдущем разделе. Соответствующие результаты приведены в левой части табл. 11.5. Для естественного зародышеобразования поступаем точно так же, используя в качестве основных формул соотношения (11.50) и (11.59). Последовательность вычислений следует из таблицы. Расчеты проведены для двух возможных значений параметра $A_{S(0)}$.

Из сравнения скоростей k_i для случаев искусственного и естественного зародышеобразования очевидно, что для параметра $A_{S(0)}$ следует брать значение 1,3.

Таблица 11.5

РАСЧЕТ ОСНОВНЫХ КОНСТАНТ ДЛЯ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ОКИСИ НИКЕЛЯ ВОДОРОДОМ ^{а)}

$$T = 201 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{NiO партии } A; a_0 = 0,4 \text{ мк}$$

Искусственное зародышеобразование		Естественное зародышеобразование		
t_i , МИН	—1,6	t_i , МИН	22	
$t_{0,5}$, МИН	24,7	$t_{0,5}$, МИН	110	
	Рис. 11.41		Рис. 11.42	Рис. 11.43
$BS^{(i)}$	10	$AS^{(0)}$	1,3	600
$\tau_{0,5}$	0,371	$\tau_{0,5}$	1,73	0,357
k_i , СМ/МИН	$0,57 \cdot 10^{-6}$	k_i , СМ/МИН	$0,78 \cdot 10^{-6}$	$0,16 \cdot 10^{-6}$
ν_0 , ЧИСЛО ЗАРОДЫШЕЙ В 1 СМ ²	$2,0 \cdot 10^9$	k'_{g0} , 1/(СМ ² ·МИН)	$1,26 \cdot 10^6$	$1,19 \cdot 10^8$

^{а)} Delmon B., Rev. Inst. Franç. du pétrole, XX-4-5-6, 615—634, 804—848, 938—967 (1965).

11.6.1.3. Интерпретация изменения реакционной способности образцов в результате предварительной обработки

До настоящего времени мы неизменно убеждались, что любая реакция, обусловленная искусственным или естественным зародышеобразованием, может быть рассмотрена в рамках какой-либо частной теории из разд. 11.3.2 или 11.3.3.

Поскольку всякая интерпретация основана на сходстве механизмов, необходимо проверить, согласуется ли совокупность опытных данных с теоретическими положениями. Действительно, рост зародышей должен всегда происходить одинаково, т. е. характеризоваться одинаковым значением k_i . Разница может быть лишь в кинетике появления зародышей. Таким образом, необходимо знать, можно ли, учитывая указанное выше сходство между процессами, объяснить с помощью группы соответствующих теорий формы кривых и наблюдаемые абсолютные скорости.

Результаты табл. 11.5 подтверждают соответствие теории экспериментальным данным в случае искусственного зародышеобразования, вызванного обработкой муравьиной кислотой и возникшего естественным путем. Найденные значения для скорости на реакционной поверхности раздела k_i ($0,56 \cdot 10^{-6}$ и $0,78 \cdot 10^{-6}$ см/мин) согласуются между собой настолько, что эти значения можно считать вполне удовлетворительными, если вспомнить, что каждое из них получено в результате достаточно длинной последовательности расчетов на основе абсолютно независимых измерений.

Указанное соответствие можно обосновать более четко. Рассчитаем, исходя из какого-нибудь эксперимента с искусственным зародышеобразованием (пусть это будет опыт при 201 °С; рис. 2.8 и 11.41), скорость на реакционной поверхности раздела k_i при рассматриваемой температуре. Зная энергию активации реакции на поверхности раздела, определенную ранее (рис. 7.7 и 7.15), можно рассчитать эту скорость при других температурах. Учитывая величину периода индукции в опыте с естественным зародышеобразованием и термический инкремент этого периода [7], вычислим *a priori* кривые восстановления в предположении, что зародышеобразование происходит с постоянной скоростью.

Таблица 11.6

РАСЧЕТ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ, ПРЕДСТАВЛЕННЫХ НА РИС. 11.44 а)

Таблица содержит данные, необходимые для расчета теоретических кривых на рис. 11.44. Жирным шрифтом даны экспериментальные значения, обычным — расчетные.

NiO партии А; $a_0 = 0,4$ мк				
$E_i = 28$ ккал/моль $E_l = 33$ ккал/моль		$B_{S(i)} = 10$ ($v_0 = 2,0 \cdot 10^9$ число зародышей/см ²)		
Опыты	t_l , мин	k_i , см/мин	k_i/a_0 , 1/мин	k'_{g0} , число зародышей/(см ² ·мин) ($A_{S(0)} = 3,5$)
201 °С, искусственное зародышеобразование	—1,6	0,57·10 ⁻⁶	1,42·10 ⁻²	
201 °С, естественное зародышеобразование	22	0,57·10 ⁻⁶	1,42·10 ⁻²	2,5·10 ⁻⁶
216 °С, естественное зародышеобразование	7,3	1,46·10 ⁻⁶	3,64·10 ⁻²	6,3·10 ⁻⁶
224 °С, естественное зародышеобразование	4,3	2,26·10 ⁻⁶	5,62·10 ⁻²	9,8·10 ⁻⁶

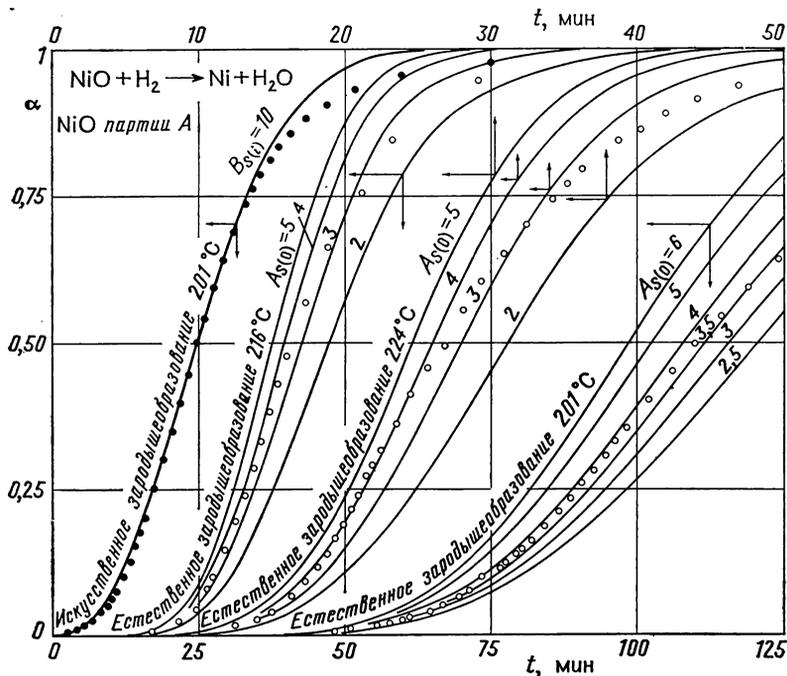
а) Delmon B., Rev. Inst. Franç. du pétrole, XX-4-5-6, 615–634, 804–848, 938–967 (1965).

В табл. 11.6 собраны данные, послужившие основой для расчета (жирные числа), и значения, вычисленные с помощью энергий активации. На рис. 11.44 представлены, с одной стороны, экспериментальные точки, соответствующие основным опытам с искусственным зародышеобразованием, и теоретическая кривая, которая лучше всего совпадает с этими точками, а с другой стороны, экспериментальные точки, взятые из трех опытов по естественному зародышеобразованию, и три отдельные сетки кривых, рассчитанные по только что описанному методу. Из рисунка видно, что совпадение очень хорошее. Для трех изученных температур параметр $A_{S(0)}$ примерно равен 3,5. В последнем столбце табл. 11.6 даны значения k'_{g0} , рассчитанные для $A_{S(0)} = 3,5$.

Значения параметра $A_{S(0)}$, найденные, с одной стороны, с помощью анализа формы кривых ($A_{S(0)} = 1,3$; рис. 11.42) и, с другой, из расчетов ($A_{S(0)} \sim 3,5$), согласуются вполне удовлетворительно. Однако следует отметить, что значение 3,5 не соответствует расположению точек и кривых на рис. 11.42.

Наблюдаемое согласие экспериментальных результатов с теорией, хотя и не является абсолютно количественным, все же позволяет крайне просто объяснить разницу в реакционной способности образцов для двух типов зародышеобразования — искусственного и естественного. Очень слабая реакционная способность для естественного зародышеобразования обусловлена малой скоростью появления зародышей и их немногочисленностью. Учитывая значения параметров $A_{S(0)}$ и $B_{S(i)}$, в первом приближении можно принять, что на каждое зерно окисла в каждый промежуток времени только 3,5 зародыша проходит расстояние a_0/k_i , тогда как в опытах с искусственным зародышеобразованием на каждое зерно приходится в среднем около 40 зародышей с момента начала реакции ($B_{S(i)} = 10$).

Аналогичное совпадение с теорией наблюдается для всех экспериментальных результатов, полученных для самых разных типов затравок. Соответствующие опыты описаны в гл. 7 (рис. 7.2, 7.3 и 7.5). Все эти затравки были использованы для того, чтобы в момент начала реакции присутствовало некоторое число зародышей. Из рис. 11.45 видно, что кривые, соответствующие разным способам затравки, удовлетворительно укладываются в сетку теоретических кривых из разд. 11.3.2 (одновременное зародышеобразование).



Р и с. 11.44. Восстановление окиси никеля водородом [6].

Точки относятся к результатам четырех опытов, представленных на рис. 2.8. Критерием подбора основных параметров служило наилучшее соответствие экспериментальным результатам по искусственному зародышеобразованию при 201°C. Найденные значения приведены в табл. 11.6. Функции $\alpha = \alpha(B_{S(i)}, \tau)$ имеются в таблицах приложения 3. Жирная кривая описывается уравнением

$$\alpha = \alpha \left[10, \frac{ki}{a_0} (t+1,6) \right].$$

Зная величину периода индукции t_1 для естественного зародышеобразования при 201°C, можно с помощью таблиц приложения 4 рассчитать сетку кривых, соответствующих зародышеобразованию с постоянной скоростью, для разных значений параметра $A_{S(0)}$:

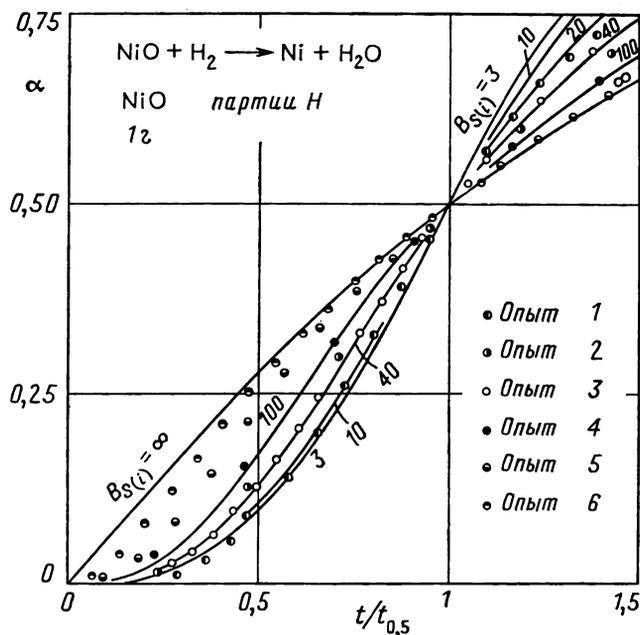
$$\alpha = \alpha \left[A_{S(0)}, \frac{ki}{a_0} (t-t_1) \right].$$

В этих расчетах используют ту же величину константы скорости на поверхности раздела, что и в случае естественного зародышеобразования. Зная энергию активации E_i процесса продвижения реакционной поверхности раздела (28 ккал/моль) и термический инкремент E_l обратной величины периода индукции (33 ккал/моль), можно, не обращаясь к другим экспериментальным данным, рассчитать две аналогичные сетки для естественного зародышеобразования при 216 и 224°C. Необходимые для расчетов величины берутся из табл. 11.6.

Отметим, что, по крайней мере в одном из случаев, процесс по характеру приближается к одновременному вступлению в реакцию всех зерен, чему соответствует кривая $B_{S(i)} = \infty$. Это, по-видимому, первый пример реакции между газом и твердым веществом, в ходе которой может меняться тип зародышеобразования, хотя лимитирующей стадией здесь является только продвижение реакционной поверхности раздела.

На рис. 11.45 существенна лишь форма кривых. Более строгая проверка теории основана на оценках наблюдаемых скоростей. Чем больше зароды-

шей, тем больше скорость. Поэтому можно ожидать, что методы обработки, приводящие к кривым восстановления, которые характеризуются высокими значениями параметра $B_{S(i)}$, указывающими на присутствие большого числа зародышей, должны вызвать и наибольшее ускорение реакции. С этим выво-

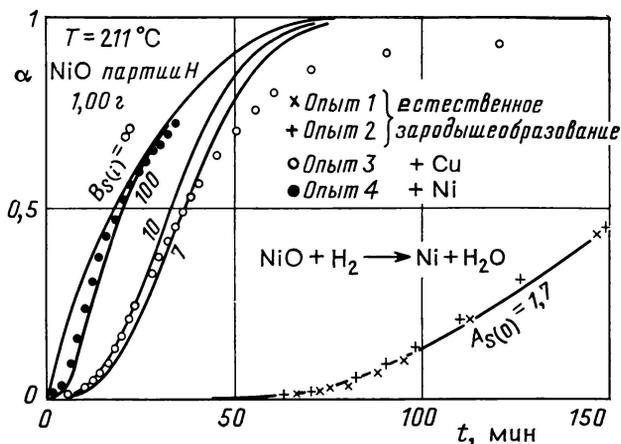


Р и с. 11.45. Восстановление окиси никеля водородом (различные добавки) [9].

Точки соответствуют экспериментальным данным, кривые — теоретическим.
 Опыт 1: добавка никеля, полученного разложением формиата. Реактор II без перемешивания (рис. 4.9); $T = 229^\circ\text{C}$ (рис. 7.2, кривая 4).
 Опыт 2: обработка муравьиной кислотой. Реактор II (рис. 4.9); $T = 232^\circ\text{C}$.
 Опыт 3: добавка меди, полученной разложением формиата. Реактор II с перемешиванием (рис. 4.9); $T = 211^\circ\text{C}$ (рис. 7.5).
 Опыт 4: осаждение никеля разложением карбонила. Реактор II с перемешиванием (рис. 4.9); $T = 229^\circ\text{C}$ (рис. 7.3).
 Опыт 5: осаждение никеля разложением карбонила. Установка на рис. 4.5; $T = 190^\circ\text{C}$.
 Опыт 6: осаждение никеля разложением карбонила (длительная обработка). Установка на рис. 4.5; $T = 187^\circ\text{C}$.

дом качественно согласуются результаты из гл. 7: действие меди (рис. 7.5) и в еще большей степени результаты действия никеля, полученного разложением карбонила (рис. 7.3), гораздо сильнее, чем действие никеля, полученного из формиата либо непосредственно, либо после обработки муравьиной кислотой.

По рис. 11.46, на котором представлены результаты опытов, проведенных в абсолютно идентичных условиях, можно более количественно проверить совпадение наблюдаемых эффектов с теорией. На этом рисунке даны теоретические кривые. Они рассчитаны для единственного значения скорости на реакционной поверхности раздела k_i и для разных значений кинетических параметров, указанных на рисунке и в подписи к нему. Экспериментальные точки ложатся на кривые удовлетворительно. В частности, необходимо отметить, что значительное ускорение, обусловленное различными обработками, абсолютно согласуется с предсказаниями теории, если считать, что самопроизвольная реакция характеризуется малой скоростью зародышеобразования, соответствующей значению параметра $A_{S(0)}$, равному 1,7. Для реакции, в которой затравкой был никель, полученный разложением карбонила, значение параметра $B_{S(i)}$ превышает 100. Это заставляет пересмотреть результаты, относящиеся к аналогичным опытам (рис. 11.45). При использовании в качестве затравки меди значение параметра $B_{S(i)}$ достигает примерно 10, что вполне сравнимо со значением 40, найденным



Р и с. 11.46. Восстановление окиси никеля водородом (различные добавки) [9]. Кривые построены для значений параметров $V_{S(t)}$ (одновременное зародышеобразование) и $A_{S(0)}$ (зародышеобразование с постоянной скоростью), указанных на рисунке, и значения константы скорости на поверхности раздела k_i , определяемой выражением

$$k_i = 1,11 \cdot 10^{-2} a_0 \text{ мин}^{-1}.$$

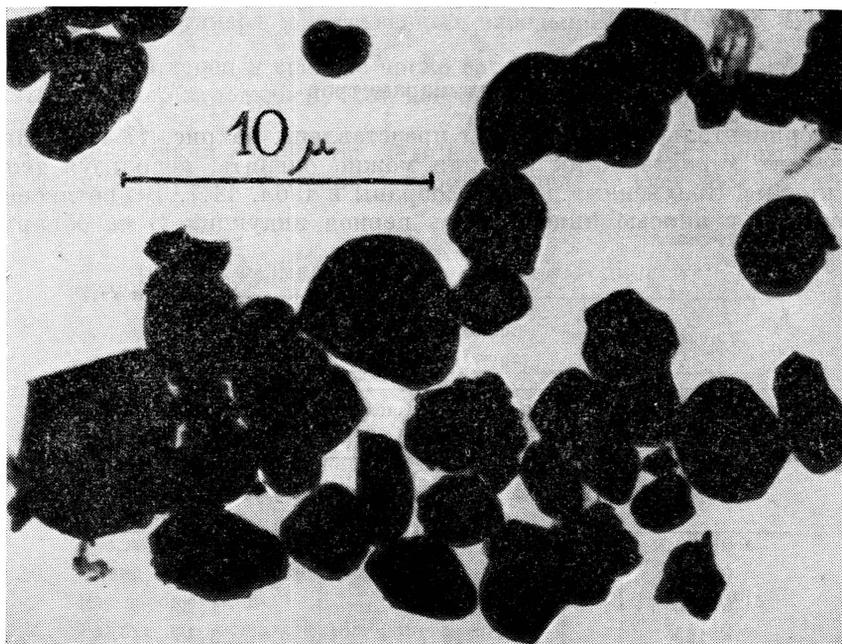
Для кривой $A_{S(0)} = 1,7$ учтено существование периода индукции, равного 13 мин.

Точки соответствуют экспериментальным данным. Опыты 1, 2 (естественное зародышеобразование) и 4 (образец покрыт никелем, полученным при разложении карбонила) те же, что и на рис. 7.3. Опыт 3, в котором использована медь, под тем же номером представлен на рис. 11.45.

из рис. 11.45. Таким способом можно проверить и все другие серии экспериментальных данных, представленных выше.

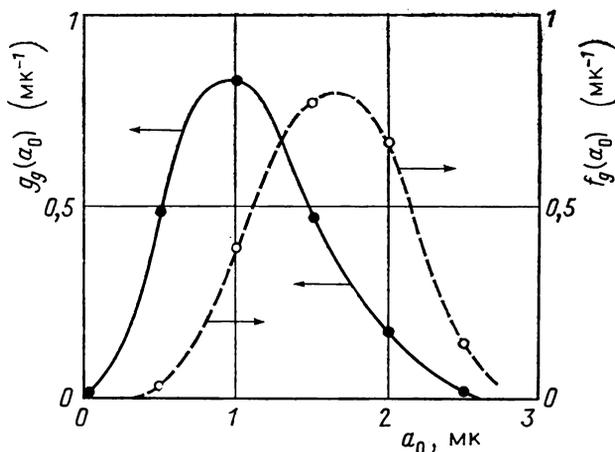
11.6.2. Восстановление окиси меди водородом

Образцы окиси меди, использованные в экспериментах, так же как и образцы окиси никеля, хорошо отвечают требованиям теории [10]. На снимке,



Р и с. 11.47. Окись меди CuO , партия А (фотография получена на электронном микроскопе) [10].

сделанном с помощью электронного микроскопа (рис. 11.47), видно, что зерна имеют приблизительно форму сфер, диаметр которых колеблется между 1 и 10 мк; распределение по размеру представлено на рис. 11.48. Функция $g_g(a_0)$ дает относительное число зерен, радиус которых в микронах заключен между $a_0 - 0,25$ и $a_0 + 0,25$, а функция $f_g(a_0)$ — относительную



Р и с. 11.48. Гранулометрическое распределение окиси меди CuO , партия А [10].

массу этих групп зерен. Видно, что гранулометрическое распределение достаточно узкое. С учетом удельной площади поверхности показано, что эти зерна практически не имеют пор [10].

В описываемых опытах по восстановлению окиси меди было возможно осуществить искусственное зародышеобразование с помощью обработки муравьиной кислотой [10].

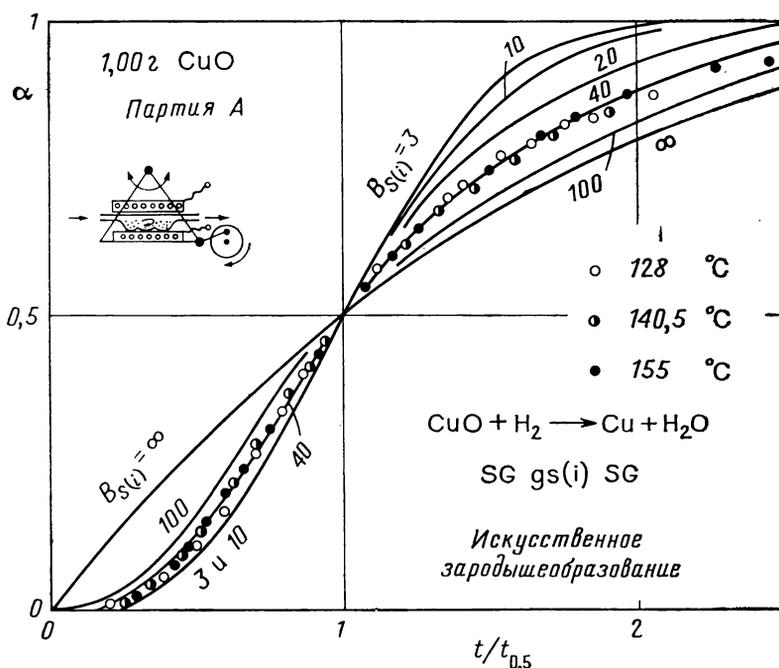
11.6.2.1. Определение кинетических параметров

Экспериментальные результаты представлены на рис. 11.49. Значения кинетических характеристик реакции можно оценить, используя теоретические кривые. Полученные данные собраны в табл. 11.7. В противоположность опытам с окисью никеля здесь период индукции t_i не обнаружен.

Таблица 11.7

CuO ПАРТИИ А а)		
$a_0 = 1,5 \cdot 10^{-4}$ см		
$B_S(i) = 40$, $v_0 = 5,7 \cdot 10^8$ число зародышей/см ²		
$t_i \approx 0$		
T , °C	$t_{0,5}$, мин	$10^5 \cdot k_i$, см/мин
128	44	0,89
140,5	32	1,23
155	16,7	2,35

а) Delmon B., Pouchot M. T., Bull. Soc. chim., 1966, 2677–2682.



Р и с. 11.49. Анализ кривых восстановления окиси меди водородом (искусственное зародышеобразование) [8].

Восстановление проводили на установке, аналогичной изображенной на рис. 4.9, при использовании реактора (рис. 4.10) от установки на рис. 4.13 и 4.14. Кривые соответствуют теоретическим данным, а точки — экспериментальным. Период индукции неопределим, поэтому по абсциссе отложено отношение действительного времени к времени полупревращения $t_{0,5}$; значения последнего приведены в табл. 11.7.

11.6.2.2. Оценка размера искусственных зародышей

Зная размер зерен и среднее число зародышей на каждое зерно, можно рассчитать размер зародышей, если известно количество металлической меди на 1 г образца.

Для определения количества меди в зернах, с одной стороны, требуется учесть формат, присутствующий в зернах окисла за счет обработки послед-

Таблица 11.8

ОЦЕНКА РАЗМЕРА ИСКУССТВЕННЫХ ЗАРОДЫШЕЙ а)

CuO партии А	1,00 г
Общее количество меди, мг	9,3
рассеяно в реакторе	4,0
присутствует на зернах	5,3
Вес зерна CuO радиусом 1,5 мк, г	$9,07 \cdot 10^{-11}$
Число зародышей на зернах ($B_{S(t)} = 40$)	160
Вес зародыша, г	$3,0 \cdot 10^{-15}$
Радиус зародыша в форме полусферы, см	$5,3 \cdot 10^{-6}$

а) Delmon B., Pouchot M. T., Bull. Soc. chim., 1966, 2677-2682.

него муравьиной кислотой [10], а с другой — медь, полученную при разложении этого формиата, которая вместо того, чтобы оставаться в зернах, в виде зеркала оседает на стенках реакционной камеры. Если предположить, согласно литературным данным [11], количественный выход меди при разложении формиата, то искомое значение равно разности между двумя указанными выше значениями [8]. В табл. 11.8 приведены полученные данные и результаты расчетов радиуса зародышей.

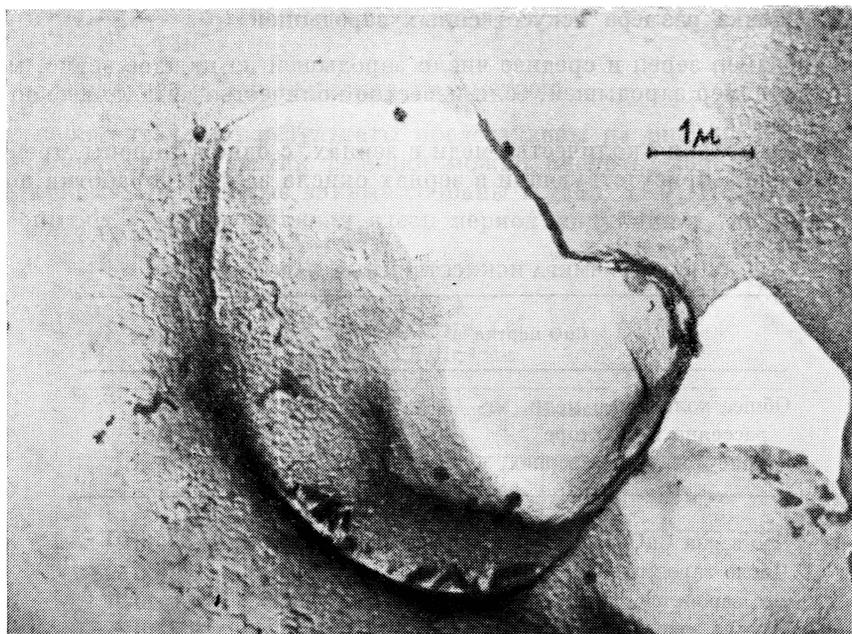
Поскольку скорость продвижения реакционной поверхности равна $8,9 \cdot 10^{-6}$ см/мин при 128°C и $23,5 \cdot 10^{-6}$ см/мин при 155°C , очевидно, что отрицательный период индукции, соответствующий времени, за которое бесконечно малый зародыш достигнет величины искусственного зародыша (радиус $5,3 \cdot 10^{-6}$ см), мал: 35 и 13 с соответственно. Начальные участки кривых не точны вследствие искажений, возникающих при введении водорода, поэтому такой короткий период индукции невозможно обнаружить (в табл. 11.7 он приравнен нулю).

11.6.2.3. Наблюдения с помощью электронного микроскопа

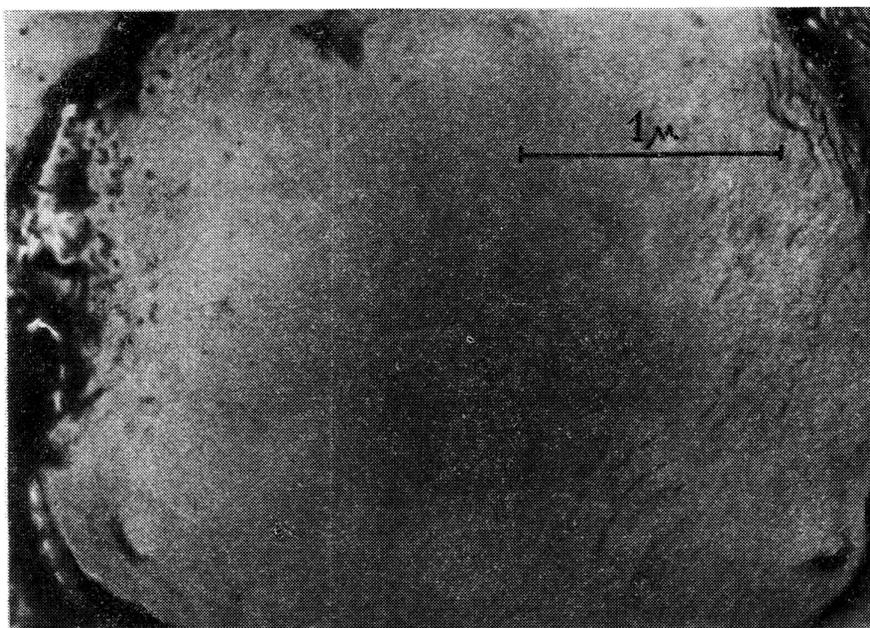
С помощью метода отдельных реплик, разработанного Пелисье [12], зерна окислов можно наблюдать под микроскопом.

На рис. 11.50 и 11.51 изображены прореагировавшие зерна окиси меди, а на рис. 11.52—11.56 — зерна после искусственного зародышеобразования. На последних рисунках зародыши видны исключительно четко.

При подсчете зародышей, расположенных на видимой стороне совокупности 206 зерен, оказалось, что их число равно 2550. Если считать, что на скрытой стороне зерен их столько же, то получается, что на одном зерне появляется в среднем около 25 зародышей. Это число сравнимо с соответствующим числом, равным примерно 160 и найденным по значению пара-



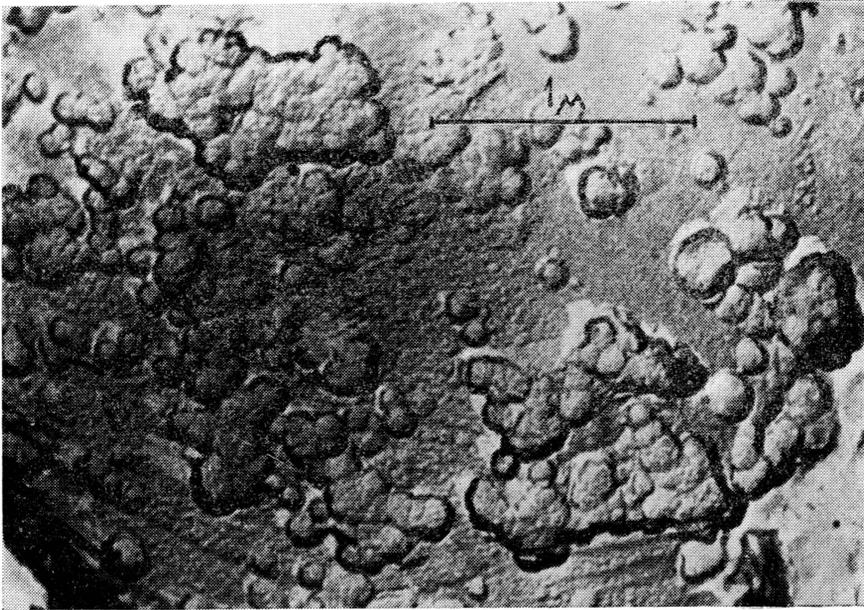
Р и с. 11.50. Необработанная окись меди.
Реплика зерна (фотография получена Пелисье на электронном микроскопе).



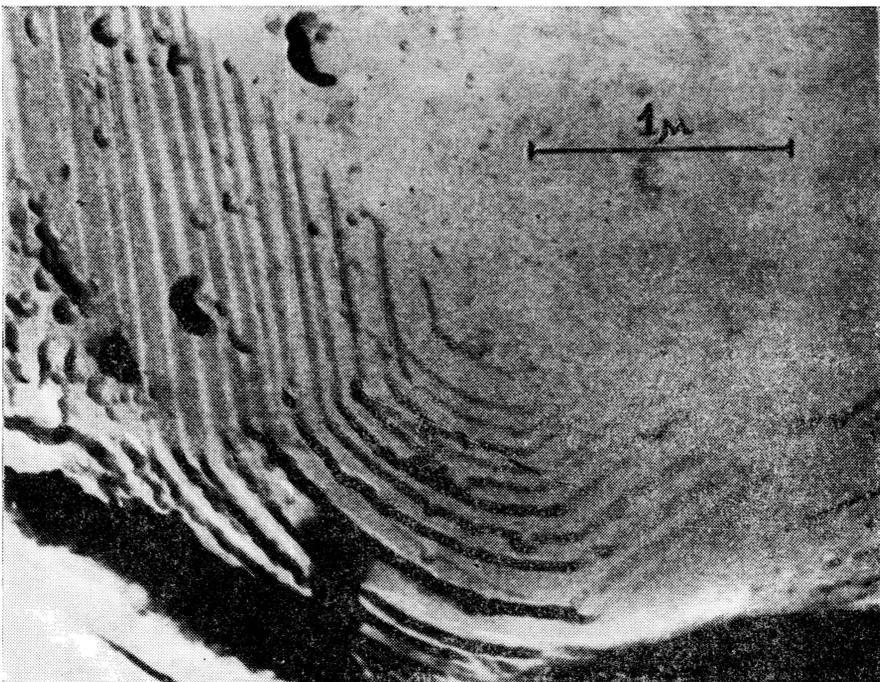
Р и с. 11.51. Необработанная окись меди [12].
Деталь поверхности зерна (реплика получена с помощью электронного микроскопа).



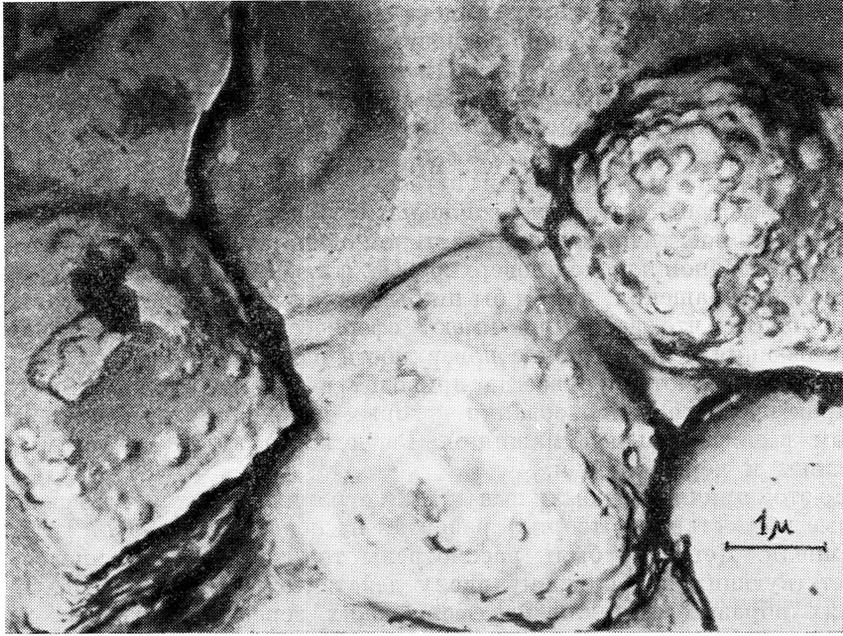
Р и с. 11.52. Окись меди, подвергнутая искусственному зародышеобразованию [12].
Реплика зерна (фотография получена на электронном микроскопе).



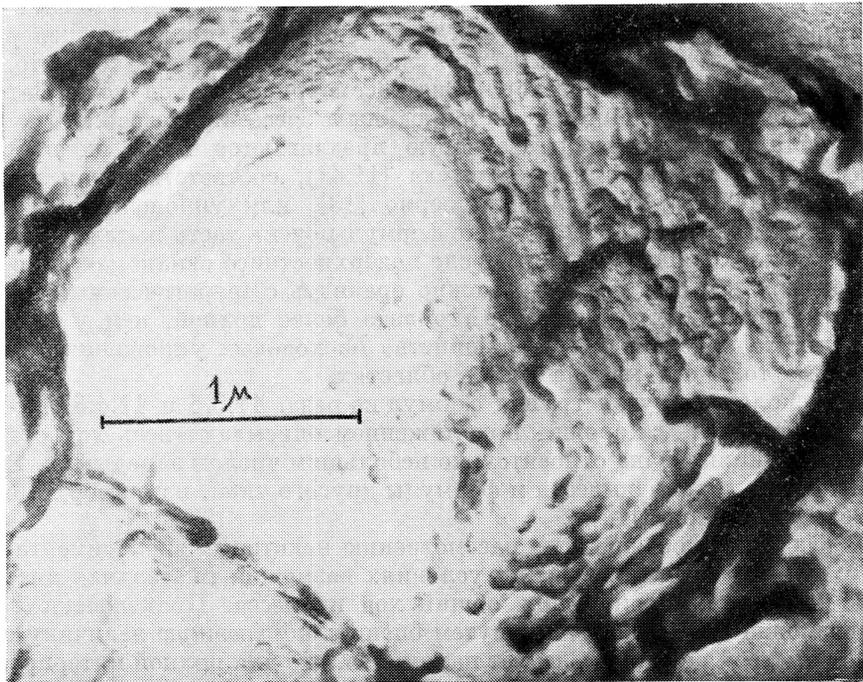
Р и с. 11.53. Окись меди, подвергнутая искусственному зародышеобразованию. Деталь поверхности зерна (реплика получена Пелисье с помощью электронного микроскопа).



Р и с. 11.54. Окись меди, подвергнутая искусственному зародышеобразованию [12]. Деталь поверхности зерна (реплика получена с помощью электронного микроскопа).



Р и с. 11.55. Окись меди, подвергнутая искусственному зародышеобразованию [12].
Реплика различных зерен (фотография получена на электронном микроскопе).



Р и с. 11.56. Окись меди, подвергнутая искусственному зародышеобразованию.
Деталь поверхности зерна (реплика получена Пелисье с помощью электронного микроскопа).

метра $B_{S(i)}$. Согласие между этими числами, которые *a priori* могут иметь любое другое значение, можно расценивать как вполне удовлетворительное.

Наблюдения показывают, что диаметр зародышей колеблется между 500 и 1000 Å, что прекрасно согласуется со значением 1060 Å, полученным ранее (табл. 11.8).

11.7. ВЫВОДЫ

Из рассмотрения этой главы следует, что при использовании образцов, состоящих из идентичных сфер, пластинок одинаковой толщины или блоков, реагируемых одной плоской поверхностью, в любом случае можно рассчитать кинетику превращения, каким бы ни был закон зародышеобразования, если предположить, что зародыши имеют сферическую форму, а вероятность их нахождения в любой точке поверхности одинакова.

Точное рассмотрение всегда приводит к крайне сложным формулам, для практического использования которых необходимо прибегать к электронным вычислительным машинам. Расчеты по этим формулам обычно длительны и дорогостоящи.

По этой причине мы были вынуждены ограничиться теми возможностями, которые предоставляет теория, развитая на основе идей Меля, Джонсона и Мампеля. Детально были рассмотрены только два важнейших случая, соответствующих наибольшему числу действительных процессов. В обоих случаях образцы состояли из сферических зерен одинакового размера, а зародышеобразование происходило либо мгновенно, либо с постоянной скоростью. К первому случаю относятся все процессы с искусственным зародышеобразованием, представляющие интерес с точки зрения фундаментального изучения. Второй случай можно рассматривать как прототип или как хорошее приближение процессов, обусловленных усиленным зародышеобразованием.

Для этих двух случаев мы пытались отыскать элементы, полезные с точки зрения эффективного использования теории для интерпретации экспериментальных данных. Эти элементы, как выяснилось, сложнее тех, что были предложены Мампелем для второго из рассматриваемых случаев. Зато они достаточны для большинства из описанных здесь процессов.

Приближенные формулы зачастую предлагаются из-за их простоты. К ним относятся, например, формула (11.41), соответствующая гипотезе единственного зародыша на одно зерно [13], или упрощенные формулы (11.43), (11.72) — (11.74). Последние формулы очень часто пытаются использовать в неподходящих случаях после поверхностного ознакомления с работой Мампеля [2]. Эти формулы можно сравнить с теоретическими по совокупности численных результатов, гораздо более полной, чем у Мампеля. В результате показано, что большинство из ходовых упрощенных формул применимо только в крайне узких областях.

Зато полезна другая группа формул из разд. 11.3.5 и 11.4.3. По-видимому, эти формулы с хорошим приближением описывают весь ход реакции, если она инициирована относительно небольшим числом зародышей. Весьма вероятно, что можно вывести и формулы другого типа, например на основе гипотезы Измайлова [14].

В разделах, посвященных рассмотрению некоторых экспериментальных данных, было выяснено, в каких условиях возможна тщательная интерпретация кривых, изображающих общий ход процесса. Практически теория дает возможность независимым путем оценить *абсолютную* величину основных параметров реакции. Следует напомнить, что для полной интерпретации необходимо определенное число независимых измерений; это особенно важно при нахождении некоторых характеристик зародышеобразования.

Несмотря на их ограниченность, методы, изложенные в данной главе, в настоящее время дают единственно возможный подход к количественному

изучению кинетики реакций, инициируемых искусственным зародышеобразованием.

Роль теории в кинетическом анализе еще отчетливее проявляется на экспериментальных примерах. Наиболее полный анализ элементарных процессов возможен в случаях восстановления окислов никеля и меди водородом, для которых удалось определить большую часть основных параметров. Рассмотренные примеры являются первыми, для которых проведен такой анализ на порошкообразных образцах. Этот путь оказался единственно возможным. Изложенная здесь теория в дальнейшем была использована и развита в других работах [15, 16].

ЛИТЕРАТУРА

1. Johnson W. A., Mehl R. F., Trans. Amer. Inst. Mining Metall. Engrs, 135, 416—458 (1939).
2. Mampel K. L., Z. phys. Chem., A 187, 43—57, 235—249 (1940).
3. Mampel K. L., Z. phys. Chem., A 187, 53—55 (1940); Borel E., *Eléments de la théorie des probabilités*, Albin Michel, Paris, 1950, p. 186—188; Parzen E., *Modern Probability Theory and its Applications*, J. Wiley, New York, 1960, p. 252—254.
4. Topley B., Hume J., Proc. Roy. Soc., A 120, 211—221 (1928).
5. Карпов К. А., Таблицы функции $F(z) = \int_0^z \exp(x^2) dx$ в комплексной области, Изд. АН СССР, М., 1958.
6. Delmon B., Rev. Inst. Franç du pétrole, XX-4-5-6, 615—634, 804—848, 938—967 (1965).
7. Delmon B., Bull. Soc. chim., 1961, 590—597.
8. Delmon B., Pouchot M. T., Bull. Soc. chim., 1966, 2677—2682.
9. Verhoeven W., Delmon B., Bull. Soc. chim., 1966, 3065—3073.
10. Pouchot M. T., Verhoeven W., Delmon B., Bull. Soc. chim., 1966, 911—917.
11. Becue C., Bull. Soc. chim., 1950, 564—566.
12. Pelissier J., J. Micr., 4, 783—786 (1965).
13. Topley B., Hume J., Proc. Roy. Soc., A 120, 211—221 (1928).
14. Янг Д., Кинетика разложения твердых веществ, изд-во «Мир», М., 1969.
15. Frety R., Charcosset H., Turlier P., Trambouze Y., C.R. Acad. Sci., 264, Série C, 1451—1454 (1967).
16. Frety R., Thèse 3-e cycle, Lyon, 1967.

Глава 12

ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ ПО РАЗВЕТВЛЕННОМУ ЦЕПНОМУ МЕХАНИЗМУ*

12.1. ВВЕДЕНИЕ

Глава посвящена рассмотрению своеобразного класса реакций, обусловленных зародышеобразованием по разветвленному цепному механизму. Этот тип зародышеобразования, как уже указывалось в гл. 3, предложен для объяснения резкого ускорения превращения, наблюдаемого в начале различных гетерогенных реакций, например при термическом разложении. Предполагается, что ускорение может быть обусловлено разветвленным цепным механизмом, когда каждый появившийся зародыш способствует быстрому возникновению множества других зародышей.

Очевидно, что это предположение имеет сугубо феноменологический характер, и для его подтверждения нужны прямые экспериментальные доказательства. Быстрое ускорение можно объяснить, не прибегая к разветвленному цепному механизму. В гл. 3 указывалось, что к эффектам такого порядка может приводить сложный характер зародышеобразования, обусловленный химическими причинами.

Возможная природа зародышеобразования по разветвленному цепному механизму, а также ряд аргументов в пользу этого обсуждались в работах [1—4] и статьях, упоминаемых ниже.

Не касаясь доказательств действительного существования таких процессов, ограничимся нахождением математических закономерностей, описывающих кинетику превращений, обусловленных зародышеобразованием по разветвленному цепному механизму.

Прежде всего рассмотрим существующие теории. Затем попытаемся создать более удовлетворительную теорию, с помощью которой можно избежать тех трудностей, которые не удалось преодолеть для прежних теорий. Новая теория должна иметь широкую область применимости и достаточно просто объяснять экспериментальные результаты.

12.2. Проверка существующих теорий

В течение последних 40 лет разработке теории зародышеобразования по разветвленному цепному механизму было посвящено много работ. Чаще всего исследовались закономерности, описывающие кинетику превращения твердого вещества. Несмотря на очевидную слабость аргументов в пользу разветвленного цепного механизма зародышеобразования, детальная проверка каждой из таких теорий необходима для оценки их действительного значения и выявления пределов их применимости.

* Глава написана совместно с А. Роменом.

12.2.1. Теория Гарнера и Хайлса

Само понятие зародышеобразования по разветвленному цепному механизму введено Гарнером и Хайлсом [5, 6].

Согласно первоначальной теории, скорость зародышеобразования выражалась в виде суммы двух членов; первый характеризовал самопроизвольное зародышеобразование с постоянной скоростью, а второй учитывал влияние размножения зародышей, пропорционального числу уже существующих зародышей. Используя принятые обозначения, эту гипотезу можно сформулировать следующим образом:

$$\frac{d\mathcal{G}}{dt} = k'_{g0} \mathcal{N}^0 + k_{gb} \mathcal{G}. \quad (12.1)$$

Авторы допускали, что степень превращения α пропорциональна числу образовавшихся зародышей:

$$\alpha = A_{gG} (e^{k_{gb}t} - 1), \quad (12.2)$$

где A_{gG} — константа, пропорциональная $k'_{g0} \mathcal{N}^0 / k_{gb}$.

Однако трудно допустить, что эта гипотеза верна. Очевидно, что зародыши растут, следовательно, при расчете α необходимо учитывать рост каждого из них [формула (3.85)]. Поэтому в дальнейшем [1] эта теория была уточнена за счет замены гипотезы о пропорциональности α числу зародышей на более приемлемую. Гарнер предположил, что зародыш растет только в одном измерении ($p = 1$, согласно обозначениям гл. 3), но расчеты возможны и в случаях роста в двух и трех измерениях. Кроме того, можно учесть расходование потенциальных центров зародышеобразования вследствие их перехода в реальные зародыши; это равносильно замене $k'_{g0} \mathcal{N}^0$ на член вида $k_{g1} (\mathcal{N}^0 - \mathcal{G})$. Гарнер получил следующее уравнение:

$$\alpha = A'_{gG} (e^{k_{g1}t} - k_{gb}t - 1). \quad (12.3)$$

На практике уравнения (12.2) и (12.3) часто используют в сокращенной форме:

$$\alpha = A''_{gG} e^{k_{gb}t}. \quad (12.4)$$

Существенный недостаток теорий такого типа — пренебрежение факторами, препятствующими бесконечному размножению зародышей, процессами превращения зародышей, особенно их перекрыванием. Таким образом, в лучшем случае эти теории применимы лишь к первым стадиям реакции.

12.2.2. Теории Прюта и Томпкинса

Прют и Томпкинс [1, 7] в своих теориях, основанных, может быть, на работе Макдональда [8], попытались частично устранить указанные выше недостатки. С этой целью они ввели член, учитывающий уменьшение эффективности разветвления цепи по мере протекания реакции:

$$\frac{d\mathcal{G}}{dt} = k_{g1} \mathcal{N}^0 + (k_{gb} - k_{gm}) \mathcal{G}. \quad (12.5)$$

Дополнительный член $-k_{gm} \mathcal{G}$ выражает вероятность гибели зародыша, которая приводит к обрыву цепи.

Существенным положением теории является допущение, что вероятность обрыва цепи k_{gm} меняется в ходе реакции пропорционально α . Для расчета соотношения между k_{gm} и α вводится степень превращения α_i в точке перегиба сигмоидной кривой, изображающей зависимость α от времени:

$$k_{gm} = k_{gb} \frac{\alpha}{\alpha_i}. \quad (12.6)$$

Сначала Пррут и Томпкинс выбрали для α_i значение $1/2$ [7]. Впоследствии расчеты были проведены и для других значений α_i [9].

Допуская, что член $k_{gt}\mathcal{N}$ в формуле (12.5) пренебрежимо мал, эти авторы предположили, что степень превращения α пропорциональна числу зародышей \mathcal{G} . С учетом этого предположения для $\alpha_i = 1/2$ с помощью простого расчета, который стал в настоящее время классическим [1, 4, 7], было получено следующее уравнение:

$$\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = k_{gb}t + B_{gPT}, \quad (12.7)$$

где B_{gPT} — константа.

Уравнение (12.7) — результат *первой теории* Пррута и Томпкинса, к которой обычно и обращаются в работах по кинетике гетерогенных реакций; теория Пррута и Томпкинса наиболее популярна. Однако и она имеет существенные недостатки. Теория не учитывает зародышеобразования не по разветвленному цепному механизму, без которого, строго говоря, нельзя представить инициирование процесса. Кроме того, предположение, что степень превращения пропорциональна числу зародышей, является слишком грубым приближением, так как оно не принимает во внимание рост зародышей. В действительности рост и, как следствие этого, перекрывание зародышей следует учитывать.

Можно заметить, что с математической точки зрения [4, 10, 11] уравнение Пррута и Томпкинса аналогично выражению для скорости автокаталитического процесса:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{gb}\alpha(1-\alpha). \quad (12.8)$$

В рамках разветвленного цепного механизма довольно трудно прийти к достаточно общему уравнению, объяснимому с различных точек зрения. Фактически с помощью уравнений (12.7) и (12.8), описывающих в основном автокаталитический процесс, невозможно строго обосновать начало реакции, если не допускать наличия следов продукта реакции до того, как она начнется. Янг [4] отметил в качестве еще одного недостатка этой теории то, что на практике в формуле (12.7) приходится использовать две различные константы k_{gb} для начального и конечного участка экспериментальной кривой [12—16]. Следовательно, если принять во внимание изложенное выше, то представление о реакции усложняется настолько, что рассматриваемую закономерность следует признать эмпирической. Такое положение не может быть исправлено использованием значений α_i , отличающихся от $1/2$ [9].

Во *второй теории* Пррут и Томпкинс [1, 7] дополнительно предположили, что член, учитывающий разветвление цепи k_{gb} , не остается постоянным, а изменяется обратно пропорционально времени. Они получили уравнение следующего вида:

$$\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = A_{gPT} \ln t + B'_{gPT}. \quad (12.9)$$

Произвольное введение дополнительной гипотезы снижает ценность уравнения (12.9) по сравнению с уравнением первой теории. По-видимому, по этой причине другие исследователи крайне редко используют вторую теорию.

12.2.3. Теория Хилла

Хилл [18] предположил, что зародышеобразование по разветвленному цепному механизму, иначе говоря, размножение зародышей, обусловлено взаимодействием потенциальных центров зародышеобразования, находящихся в реагенте, с ионами (или частицами другой химической природы), диффундирующими из тех частей твердого вещества, которые уже подверглись

превращению. Хилл описывает появление зародышей простым соотношением, с помощью которого можно провести расчеты. Он предположил, что скорость зародышеобразования пропорциональна числу потенциальных центров $\mathcal{N}_0 - \mathcal{G}$, имеющихся в данный момент времени, и объему превращенного твердого вещества, вычисленному без учета перекрывания зародышей $[\mathcal{V}_f(t)]$. В наших обозначениях полученное Хиллом уравнение имеет вид

$$\frac{d\mathcal{G}}{dt} = W_{gH} (\mathcal{N}_0 - \mathcal{G}) \mathcal{V}_f(t), \quad (12.10)$$

где W_{gH} — постоянная. В действительности более логично было бы считать, что общая скорость появления зародышей $d\mathcal{G}/dt$ пропорциональна произведению числа зародышей на кажущийся объем прореагировавшей части твердого вещества. Очевидно, что эта гипотеза ставит вопрос, касающийся оценки относительной значимости обоих членов уравнения. Другая возможность связана с допущением, что скорость $d\mathcal{G}/dt$ пропорциональна произведению числа зародышей на степень превращения или произведению кажущегося объема на концентрацию зародышей, т. е. на их число в единице объема. В отличие от этих предположений, по гипотезе Хилла, ход процесса зависит от размера образца. Формально расчеты остаются одинаковыми, если заменить числа \mathcal{N}_0 и \mathcal{G} на концентрации v_0 и γ соответственно. Чтобы не отклоняться от гипотезы Хилла, в дальнейшем в формулах будут использованы числа \mathcal{N}_0 и \mathcal{G} .

Формула (12.10) не описывает начала реакции. Для начала реакции необходимо, чтобы в исходный момент времени скорость зародышеобразования не равнялась нулю. Хилл вводит эту начальную скорость с помощью двух гипотез.

Согласно первой гипотезе, даже в отсутствие ионов-активаторов существует некоторая постоянная по величине вероятность самопроизвольной активации потенциальных центров (в изложенном виде это предположение не совпадает с первоначальной формулировкой Хилла, зато оно точнее передает смысл математического выражения). Можно записать

$$\frac{d\mathcal{G}}{dt} = W_{gH} (\mathcal{N}_0 - \mathcal{G}) \mathcal{V}_f(t) + A_{gH} W_{gH} (\mathcal{N}_0 - \mathcal{G}). \quad (12.11)$$

Чтобы удобнее было вести расчет, вероятность самопроизвольного зародышеобразования выражается с помощью члена $A_{gH} W_{gH}$, где искусственно выделена константа W_{gH} .

По второй гипотезе допускается, что с самого начала имеется некоторое число зародышей \mathcal{G}_0 , служащих затравкой. Если $v_g(t, 0)$ — объем зародыша (появившегося в нулевой момент) в момент времени t , то закон зародышеобразования может быть записан в наших обозначениях следующим образом:

$$\frac{d\mathcal{G}}{dt} = W_{gH} (\mathcal{N}_0 - \mathcal{G}) [\mathcal{V}_f(t) + \mathcal{G}_0 v_g(t, 0)]. \quad (12.12)$$

Для получения окончательного уравнения необходимо просуммировать объемы зародышей, появившихся в разные моменты времени без учета их перекрывания, и найти кажущийся объем превращенного реагента. Следует отметить, что расчеты становятся возможными в предположении, что потенциальные центры имеются в большом избытке; тогда $\mathcal{N}_0 - \mathcal{G}$ можно заменить постоянной величиной \mathcal{N}_0 .

Для первой гипотезы [формула (12.11)] получаем

$$\mathcal{V}_f(t) = W_{gH} \mathcal{N}_0 \int_0^t v_g(t, \theta) [\mathcal{V}_f(\theta) + A_{gH}] d\theta. \quad (12.13)$$

Это уравнение решается с помощью методов, изложенных в разд. 9.3.1. Если объем $v_g(t, \theta)$ выразить в наших обозначениях с помощью соотношения

$$v_g(t, \theta) = \varphi_f k_f^p (t - \theta)^p, \quad (12.14)$$

то для одно-, двух- и трехмерного зародышеобразования получаем следующие уравнения:

а) $p = 1$

$$\mathcal{V}_f(t) = A_{gH} (\operatorname{ch} B_{gH}t - 1), \quad (12.15)$$

где

$$B_{gH} = (\varphi_f k_i W_{gH} \mathcal{N}_0)^{1/2}. \quad (12.16)$$

б) $p = 2$

$$\mathcal{V}_f(t) = \frac{A_{gH}}{3} \left[\exp B'_{gH}t + 2 \exp \left(-\frac{B'_{gH}t}{2} \right) \cos \left(\frac{\sqrt{3}}{2} B'_{gH}t \right) - 3 \right], \quad (12.17)$$

где

$$B'_{gH} = (2\varphi_f k_i^2 W_{gH} \mathcal{N}_0)^{1/3}. \quad (12.18)$$

в) $p = 3$

$$\mathcal{V}_f(t) = \frac{A_{gH}}{2} (\operatorname{ch} B''_{gH}t + \cos B''_{gH}t - 2), \quad (12.19)$$

где

$$B''_{gH} = (6\varphi_f k_i^3 W_{gH} \mathcal{N}_0)^{1/4}. \quad (12.20)$$

По второй гипотезе [формула (12.12)] необходимо решить уравнение

$$\mathcal{V}_f(t) = W_{gH} \mathcal{N}_0 \int_0^t v_g(t, \theta) [\mathcal{V}_f(\theta) + \mathcal{E}_0 v_g(\theta, 0)] d\theta. \quad (12.21)$$

Хилл рассматривал и другие уравнения, физический смысл которых неясен; полученные выражения имеют сложную форму, они содержат как минимум четыре группы основных параметров, что создает дополнительные трудности для их использования. Поэтому они здесь не приводятся.

Кроме указанных очевидных неясностей в теории Хилла можно обнаружить и другие недостатки. Этот автор допускает, что скорость образования зародышей пропорциональна кажущемуся объему превращенного реагента \mathcal{V}_f , рассчитанному без учета перекрывания зародышей. Однако очевидно, что только реальный объем \mathcal{V} существует. Кроме того, по-видимому, выход ионов-активаторов скорее всего пропорционален не объему превращенного реагента, а площади его поверхности. Тогда в случае трехмерных зародышей в уравнениях (12.11) и (12.12) следует использовать не \mathcal{V} , а $\mathcal{V}^{2/3}$. Далее, довольно трудно допустить, что ионы-активаторы имеют равную вероятность нахождения в разных частях объема непрореагировавшего твердого вещества. Эта вероятность должна сильно уменьшаться по мере удаления от поверхности раздела. В уравнениях Хилла этот факт не учитывается.

Эти критические замечания в основном касаются связанности рассматриваемой теории. В более общем случае Янг [4] считает, что диффузия ионов-активаторов всего лишь гипотеза, причем не самая правдоподобная среди других гипотез, объясняющих инициирование на расстоянии.

Наконец, следует отметить, что в теории Хилла фигурирует кажущийся объем \mathcal{V}_f , а не реальный объем превращенного реагента. Можно, конечно, попытаться выразить реальный объем как функцию кажущегося объема, используя приемы, изложенные в разд. 10.2.2.2. Однако вводимая поправка будет иметь эмпирический характер, если принять во внимание способ получения уравнений Хилла.

12.2.4. Теория Хасимото

В обширных трудах Хасимото содержится ряд идей, заслуживающих внимания. Прежде всего это модель зародышеобразования, согласно которой между зародышеобразованием и фрагментацией твердого вещества существует взаимосвязь, причем каждый из этих процессов способствует развитию

другого [19]. С математической точки зрения идея состоит в применении закона зародышеобразования к прогрессивно увеличивающейся площади поверхности по мере прохождения реакции. Соответствующий вывод достаточно трудоемок, и в форме, приведенной у этого автора, выглядит мало убедительно из-за последовательного введения различных гипотез. Автор не пытался на основе предложенного им закона зародышеобразования создать теорию, с помощью которой можно описать кинетику всего превращения.

Другая теория Хасимото [20] очень близка к теории Хилла и имеет те же недостатки.

Хасимото пытался разработать третью, более удовлетворительную теорию для реакций, обусловленных зародышеобразованием по разветвленному цепному механизму [21]. Гипотеза, лежащая в основе этой теории, в определенном отношении очень близка к действительности для случая разложения твердого вещества, сопровождающегося фрагментацией (например, разложение перхлората аммония при низкой температуре [22]). Хасимото предположил, что каждая отдельная частица реагента состоит из тесно связанных между собой блоков. В каждом блоке образуется затравка путем зародышеобразования на различных точках поверхности, так что скорость реакции быстро достигает значения, характерного для равномерного реагирования по всей поверхности. Чем дальше блок удален от поверхности всей частицы, тем позднее и с меньшей скоростью он начинает участвовать в реакции; при этом реакция в каком-либо внутреннем блоке невозможна до тех пор, пока не начнут реагировать расположенные выше блоки.

К сожалению, расчеты этой хорошей модели очень трудоемки и требуют приближений, вносящих в нее неопределенность. Уравнения, соответствующие наиболее общему случаю, практически непригодны из-за их сложности. Что касается упрощенных вариантов, то они воспроизводят уже известные типы уравнений из общепринятых теорий.

12.2.5. Другие теории

В течение последних 40 лет было предпринято немало попыток теоретически описать реакции, обусловленные зародышеобразованием по разветвленному цепному механизму. В основном эти попытки представляют собой варианты изложенных выше теорий. Например, теория Макдональда [8] формально приводит к одной из формул Гарнера и Хайлса. Многие теории дают слишком сложные и потому неприемлемые уравнения. Можно считать, что рассмотренные выше четыре типа теорий вполне представляют всю совокупность гипотез относительно зародышеобразования по разветвленному цепному механизму.

12.3. ОБЩИЕ ЧЕРТЫ РАССМОТРЕННЫХ ТЕОРИЙ

Центральная идея имеющихся теорий — *разветвленный цепной механизм* образования зародышей, объясняющий их быстрое размножение. Основная задача — нахождение для такого механизма математической модели, достаточно строгой и имеющей реальный физический смысл.

Само понятие разветвления подсказывает, что в ходе реакции нитевидные зародыши разветвляются и, следовательно, распространение зародышей происходит по одному направлению. Если же зародыши имеют форму диска, то они растут в двух направлениях и разветвляются один от другого; при этом диск, начинающий расти из центра, расположенного на более старом диске, распространяется в плоскости, отличной от плоскости последнего. Наоборот, из геометрических соображений невозможно представить разветвление зародышей при росте в трех измерениях, по крайней мере при усло-

вию, что новый зародыш не растет быстрее старого. Если скорость роста одинакова, то сферическая поверхность старого зародыша будет всегда служить оболочкой для новых зародышей, появившихся на ее поверхности. Единственно приемлемый путь разветвления зародышей при росте в трех измерениях предложен Хиллом. В этом случае центры зародышеобразования должны появляться впереди поверхности раздела исходного вещества со старым зародышем. В теориях, которые обсуждаются ниже, рассмотрены определенные случаи разветвления, начинающегося прямо от старых зародышей; речь идет о зародышах в форме нитей и дисков. Теоретическим закономерностям для этих двух моделей посвящены два следующих раздела. Сферические модели очень кратко рассмотрены в разд. 12.6.

В результате разветвления зародышей реакционная поверхность раздела проникает в твердое вещество и с большой скоростью распространяется по *периферии*, поэтому в дальнейшем происходит превращение массы твердого вещества в направлении, *перпендикулярном* поверхности раздела. Следует различать эти две стадии: быстрый рост, связанный с распространением зародышей, охватывающих реагент, и последующий более медленный рост, вызывающий превращение реагента.

Таким образом, при изложении теории будут отдельно рассмотрены процессы зародышеобразования и распространения зародышей и затем процессы превращения твердого вещества. Быстрый рост реакционной поверхности раздела возможен двумя путями: рост нитей или рост дисков. Для медленного роста могут существовать другие возможности, не обязательно связанные с ростом нитей или дисков, которые рассматриваются в ходе детального изложения теорий.

12.4. ТЕОРИИ ЦЕПНОГО ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ДЛЯ НИТЕВИДНЫХ ЗАРОДЫШЕЙ

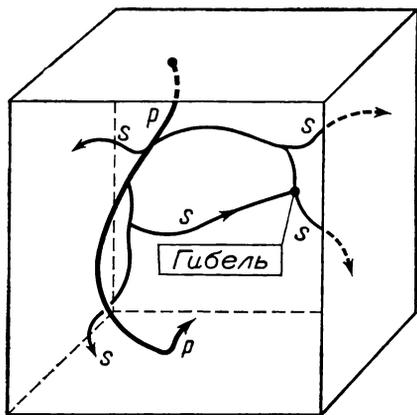
12.4.1. Зародышеобразование

12.4.1.1. Общее описание зародышеобразования

На рис. 12.1 схематически изображен процесс разветвленного цепного зародышеобразования нитевидных зародышей. Предполагается, что зародыши распространяются с гораздо большей скоростью в каком-либо одном направлении из всех возможных. Можно представить, что зародыши проникают внутрь твердого вещества вдоль дислокаций примерно так же, как корни в трещины скалы. Если обозначить общую длину зародышей l_g , а их число \mathcal{G} , то, считая линейную скорость проникновения зародышей k_{il} постоянной, получим

$$\frac{dl_g}{dt} = k_{il}\mathcal{G}. \quad (12.22)$$

Считается, что появление *первичных зародышей* (на рис. 12.1 такие зародыши обозначены буквой p) происходит по ранее установленному закону. Пусть \mathcal{G}_p — число таких зародышей в данный момент вре-



Р и с. 12.1.

мени. Для рассматриваемого случая зародышеобразования наиболее существенный процесс — *разветвление* зародышей. *Вторичные зародыши*, обозначенные на рис. 12.1 буквой s , имеют ту же форму, что и первичные,

и разветвляются от предшествующих зародышей. Допустим, что частота их появления пропорциональна общей длине зародышей, первичных или вторичных:

$$\frac{d\mathcal{G}_s}{dt} = k_{gs} l_g. \quad (12.23)$$

Следует предположить, что рост некоторых зародышей приостанавливается и они *гибнут*. Если представить себе, что развитие реакции происходит в зоне дислокаций, то целесообразно допустить, что гибель зародыша происходит при встрече с другим зародышем, что и изображено схематически на рис. 12.1.

Математически гибель зародыша можно выразить по-разному. Проще всего принять, что вероятность такой гибели пропорциональна общей длине зародышей:

$$-\frac{d\mathcal{G}_m}{dt} = k_{gm} l_g. \quad (12.24)$$

Рассуждая так же, как при учете перекрывания зародышей в случае зародышеобразования в объеме твердого вещества (гл. 10), можно прийти к другому способу. Рассчитывают кажущуюся длину зародыша $(l_g)_f$ без учета столкновений с другими зародышами, приводящими к его гибели. В этом случае, правда, возникает проблема нахождения связи между действительной длиной l_g и кажущейся $(l_g)_f$.

Для расчета необходимо ввести величину $(l_g)_s$ — общую возможную длину зародышей, т. е. общую длину дислокаций. Отношения $l_g/(l_g)_s$ и $(l_g)_f/(l_g)_s$ играют ту же роль, что α и α_f в расчетах, изложенных в разд. 10.2.2. Согласно этой аналогии, рассматриваемые величины связаны уравнением, идентичным уравнению (10.8):

$$l_g = (l_g)_s \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{(l_g)_f}{(l_g)_s} \right] \right\}. \quad (12.25)$$

12.4.1.2. Вывод формул, описывающих зародышеобразование

Выведем формулы, описывающие процесс зародышеобразования на основе различных закономерностей появления первичных зародышей, относящихся либо к активации потенциальных центров, либо к зародышеобразованию в каждой точке, которое происходит с одинаковой вероятностью.

а. Зародышеобразование за счет активации потенциальных центров: мгновенное зародышеобразование

В наиболее простом случае \mathcal{N}_0 потенциальных зародышей активируется одновременно:

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{G}_p &= 0 && \text{для } t < 0, \\ \mathcal{G}_p &= \mathcal{N}_0 && \text{для } t \geq 0 \end{aligned} \right\} \quad (12.26)$$

При этом производная $d\mathcal{G}/dt$ от общего числа первичных и вторичных зародышей равна

$$\frac{d\mathcal{G}}{dt} = \frac{d\mathcal{G}_s}{dt} - \frac{d\mathcal{G}_m}{dt}.$$

Учитывая простую гипотезу о гибели зародышей, выражаемой формулой (12.24), и уравнение (12.23), получим

$$\frac{d\mathcal{G}}{dt} = (k_{gs} - k_{gm}) l_g. \quad (12.27)$$

Таким образом, закон зародышеобразования можно получить, решая следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dl_g}{dt} = k_{il}\mathcal{G}, & (12.22) \\ \frac{d\mathcal{G}}{dt} = (k_{gs} - k_{gm})l_g. & (12.27) \end{cases}$$

Эта система сводится к дифференциальному уравнению второго порядка

$$\frac{d^2 l_g}{dt^2} = k_{il}(k_{gs} - k_{gm})l_g.$$

Используя начальные условия $\mathcal{G} = \mathcal{N}_0$ для $t=0$, после интегрирования находим

$$l_g = \frac{\mathcal{N}_0}{B_{gl(i)}} \operatorname{sh} B_{gl(i)} t \quad (12.28)$$

и

$$\frac{dl_g}{dt} = \mathcal{N}_0 \operatorname{ch} B_{gl(i)} t, \quad (12.29)$$

где

$$B_{gl(i)} = \sqrt{k_{il}(k_{gs} - k_{gm})}. \quad (12.30)$$

Вместо того чтобы использовать простую гипотезу, выражаемую формулой (12.24), l_g можно рассчитать посредством кажущейся величины $(l_g)_f$. Последняя может быть легко найдена из уравнения (12.28), если во втором члене произвести замену $k_{gs} - k_{gm}$ на k_{gs} :

$$(l_g)_f = \frac{\mathcal{N}_0}{\sqrt{k_{il}k_{gs}}} \operatorname{sh} (\sqrt{k_{il}k_{gs}} t) \quad (12.31)$$

Тогда l_g определяют по формуле (12.25).

6. Зародышеобразование за счет активации потенциальных центров: зародышеобразование по закону первого порядка

Если считать, что активация \mathcal{N} потенциальных центров, приводящая к появлению первичных зародышей, происходит с постоянной вероятностью во времени, то получим закон первого порядка для зародышеобразования:

$$\frac{d\mathcal{G}_p}{dt} = k_{g1}\mathcal{N}, \quad (12.32)$$

где \mathcal{N} — число потенциальных центров в момент времени t .

Пусть \mathcal{N}_0 — начальное число потенциальных центров. Чтобы рассчитать \mathcal{N} , нужно учесть разрушение потенциальных центров за счет появления и роста реальных зародышей. Если потенциальные центры распределяются на дислокациях с линейной плотностью ν_l , то

$$\mathcal{N} = \mathcal{N}_0 - \nu_l l_g. \quad (12.33)$$

Это уравнение выражает исчезновение потенциальных центров вследствие превращения их в зародыши.

Производная общего числа зародышей $d\mathcal{G}/dt$ получается сложением скоростей исчезновения первичных [уравнение (12.32)] и вторичных [уравнение (12.23)] зародышей и скорости гибели зародышей [уравнение (12.24)]. В результате находим уравнение (12.34), которое вместе с уравнением (12.22) составляет систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dl_g}{dt} = k_{il}\mathcal{G}, & (12.22) \\ \frac{d\mathcal{G}}{dt} = k_{g1}\mathcal{N}_0 + (k_{gs} - k_{g1}\nu_l - k_{gm})l_g. & (12.34) \end{cases}$$

Эта система дифференциальных уравнений, так же как и совокупность уравнений (12.22) и (12.27), может быть сведена к одному уравнению второго порядка, которое легко решается. При начальных условиях ($l_g = 0$ при $t = 0$) находим

$$l_g = \frac{k_{g1} \mathcal{N}_0}{k_{gs} - k_{g1} \nu_l - k_{gm}} (\text{ch } B_{gl(1)} t - 1) \quad (12.35)$$

и

$$\frac{dl_g}{dt} = \frac{k_{g1} \mathcal{N}_0}{k_{gs} - k_{g1} \nu_l - k_{gm}} B_{gl(1)} \text{sh } B_{gl(1)} t, \quad (12.36)$$

где

$$B_{gl(1)} = \sqrt{k_{il} (k_{gs} - k_{g1} \nu_l - k_{gm})}. \quad (12.37)$$

Если для описания гибели зародышей уравнение (12.24) нельзя применять, то расчеты усложняются. Нужно находить кажущуюся длину $(l_g)_f$ и решать уравнение (12.25), связывающее l_g и $(l_g)_f$. Для большей ясности проведем этот расчет более детально, чем это было сделано для мгновенного зародышеобразования.

Обозначим кажущееся число зародышей символом \mathcal{G}_f . Принимая во внимание соображения, изложенные в разд. 10.2.2.1, можно сказать, что кажущиеся скорости появления первичных и вторичных зародышей соответственно равны

$$\frac{d(\mathcal{G}_p)_f}{dt} = k_{g1} \mathcal{N} = k_{g1} \mathcal{N}_0 \exp(-k_{g1} t)$$

и

$$\frac{d(\mathcal{G}_s)_f}{dt} = k_{gs} (l_g)_f.$$

Таким образом, получаем систему уравнений

$$\begin{cases} \frac{d(l_g)_f}{dt} = k_{il} \mathcal{G}_f, \\ \frac{d\mathcal{G}_f}{dt} = k_{g1} \mathcal{N}_0 \exp(-k_{g1} t) + k_{gs} (l_g)_f. \end{cases} \quad (12.38)$$

$$\quad (12.39)$$

Решение этой системы довольно трудоемко, поэтому приводим окончательное выражение

$$(l_g)_f = \frac{k_{g1} k_{il} \mathcal{N}_0}{k_{g1}^2 - k_{gs} k_{il}} \exp(-k_{g1} t) \left[1 + \frac{\exp k_{g1} t}{\sqrt{k_{gs} k_{il}}} (k_{g1} \text{sh } \sqrt{k_{gs} k_{il}} t - \sqrt{k_{gs} k_{il}} \text{ch } \sqrt{k_{gs} k_{il}} t) \right]. \quad (12.40)$$

в. Зародышеобразование за счет активации потенциальных центров: другие случаи

Расчеты, основанные на других законах появления первичных зародышей при активации потенциальных центров, представляют значительную трудность. Интересно отметить, что пока результаты таких расчетов, по-видимому, не оправдывают затраченных усилий. Кроме того два рассмотренных выше случая являются достаточно хорошими приближениями для большинства более сложных законов зародышеобразования.

г. Зародышеобразование с одинаковой вероятностью: мгновенное зародышеобразование

Теперь перейдем к рассмотрению закономерностей, справедливых в тех случаях, когда предполагается, что появление зародышей происходит с одинаковой вероятностью в любой точке реагента. Наиболее простой случай —

мгновенное зародышеобразование. Формально он неотличим от мгновенного зародышеобразования, обусловленного активацией потенциальных центров; поэтому к нему вполне применимы формулы (12.28) и (12.31), в которых нужно только заменить \mathcal{N}_0 — число потенциальных центров — на \mathcal{G}_0 — число реальных зародышей, появляющихся в начальный момент времени.

**д. Зародышеобразование с одинаковой вероятностью:
зародышеобразование с постоянной скоростью**

Если первичное зародышеобразование происходит с постоянной скоростью, то

$$\frac{d\mathcal{G}_p}{dt} = k'_{g0}\mathcal{E}_S. \quad (12.41)$$

Правая часть уравнения включает произведение удельной скорости зародышеобразования, имеющей постоянное значение, на размер области зародышеобразования \mathcal{E}_S . В зависимости от конкретных условий, этот размер имеет смысл либо объема твердого реагента \mathcal{V}_S , если первичное зародышеобразование происходит во всем объеме, либо площади поверхности \mathcal{S}_S , если зародышеобразование происходит только на поверхности.

Если гибель зародышей описывается соотношением (12.24), то l_g легко получить решением следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dl_g}{dt} = k_{il}\mathcal{G}, & (12.22) \\ \frac{d\mathcal{G}}{dt} = k'_{g0}\mathcal{E}_S + (k_{gs} - k_{gm})l_g. & (12.42) \end{cases}$$

Уравнение (12.42) формально идентично уравнению (12.34). Итак, получаем

$$l_g = \frac{k'_{g0}\mathcal{E}_S}{k_{gs} - k_{gm}} (\text{ch } B'_{gl}t - 1) \quad (12.43)$$

или

$$\frac{dl_g}{dt} = \frac{k'_{g0}\mathcal{E}_S}{k_{gs} - k_{gm}} B'_{gl} \text{sh } B'_{gl}t, \quad (12.44)$$

где

$$B'_{gl} = \sqrt{k_{il}(k_{gs} - k_{gm})}. \quad (12.45)$$

Если гибель зародышей учитывается искусственно через их кажущуюся длину, то членом $k_{gm}l_g$ нужно пренебречь; тогда

$$(l_g)_f = \frac{k'_{g0}\mathcal{E}_S}{k_{gs}} (\text{ch } \sqrt{k_{il}k_{gs}}t - 1). \quad (12.46)$$

**е. Зародышеобразование с одинаковой вероятностью:
зародышеобразование по степенному закону**

В этом случае первичное зародышеобразование проходит по степенному закону

$$\frac{d\mathcal{G}_p}{dt} = k'_g\mathcal{E}_S t^{q_g}. \quad (12.47)$$

Нужно решить следующую систему уравнений: \square

$$\begin{cases} \frac{dl_g}{dt} = k_{il}\mathcal{G}, & (12.22) \\ \frac{d\mathcal{G}}{dt} = k'_g\mathcal{E}_S t^{q_g} + (k_{gs} - k_{gm})l_g. & (12.48) \end{cases}$$

Ее решение сводится к решению уравнения второго порядка

$$\frac{d^2 l_g}{dt^2} - k_{il}(k_{gs} - k_{gm}) l_g = k_{il} k'_g \mathcal{E}_S t^{q_g}. \quad (12.49)$$

При начальных условиях ($l_g = 0$ при $t = 0$) для значений q_g , равных 1, 2 и 3, получаем следующие выражения, в которых B'_{gl} определяется соотношением (12.45):

$$l_g = \frac{k'_g \mathcal{E}_S}{k_{gs} - k_{gm}} \left(\frac{\text{sh } B'_{gl} t}{B'_{gl}} - t \right) \text{ для } q_g = 1, \quad (12.50)$$

$$l_g = \frac{k'_g \mathcal{E}_S}{k_{gs} - k_{gm}} \left[\frac{2}{B'^2_{gl}} (\text{ch } B'_{gl} t - 1) - t^2 \right] \text{ для } q_g = 2, \quad (12.51)$$

$$l_g = \frac{k'_g \mathcal{E}_S}{k_{gs} - k_{gm}} \left[\frac{6}{B'^3_{gl}} \left(\frac{\text{sh } B'_{gl} t}{B'_{gl}} - t \right) - t^3 \right] \text{ для } q_g = 3. \quad (12.52)$$

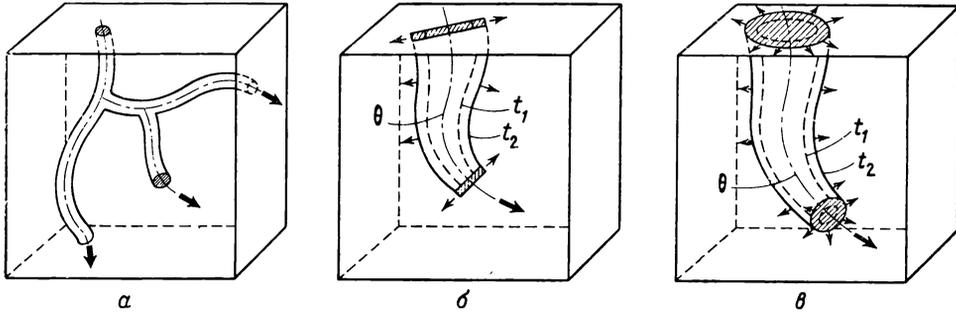
Если учитывать гибель зародышей искусственно, путем введения кажущейся длины зародышей (l_g)_f, то соответствующие выражения могут быть получены из предыдущих при замене B'_{gl} на $\sqrt{k_{il} k_{gs}}$.

12.4.2. Превращение твердого вещества за счет развития зародышей

До сих пор рассматривались лишь процессы образования и распространения зародышей. Теперь проследим, каким образом в ходе своего развития зародыши вызывают превращение твердого вещества.

12.4.2.1. Расчет кажущегося объема превращенной части реагента

Прежде всего определим объем превращенной части реагента, не принимая пока во внимание эффекты перекрывания превращенных зон.



Р и с. 12.2.

а - клубок; б - лента; в - цилиндр.

В момент времени t объем единицы длины зародыша, сформированного в момент времени θ , равен

$$v_l(t, \theta) = \varphi'_j(t - \theta)^p, \quad (12.53)$$

где φ'_j и p — параметры, значение которых зависит от одного из рассматриваемых случаев.

а) Отсутствует поперечный рост зародыша (рис. 12.2, а): превращение твердого вещества обусловлено удлинением и разветвлением зародышей, образующих *клубок*, постепенно заполняющий весь первоначальный объем. Показатель степени p равен нулю, а коэффициент пропорциональности представляет поперечную часть зародыша.

б) Зародыш имеет поперечный рост в одном направлении (рис. 12.2, б): рост в форме *ленты*. Показатель степени p равен 1, а коэффициент пропорциональности φ'_f — произведению постоянной линейной скорости роста в поперечном направлении на толщину ленты.

в) Зародыш растет радиально в плоскости, перпендикулярной его оси (рис. 12.2, в): рост в форме *цилиндра*. Показатель степени p равен 2, а коэффициент пропорциональности φ'_f — произведению квадрата скорости радиального роста на π или на другой фактор, если поперечное сечение отличается от круга.

Во всех случаях проводится расчет кажущегося объема превращенного вещества без учета перекрывания зародышей:

$$\mathcal{V}_f(t) = \int_0^t v_l(t, \theta) \left(\frac{dl_g}{dt} \right)_\theta d\theta. \quad (12.54)$$

В качестве исходных берутся уравнения, приведенные в разд. 12.4.1.2, с помощью которых находится l_g , и формула (12.53). Примеры таких расчетов будут рассмотрены в разд. 12.4.3.

Кажущаяся степень превращения α_f определяется из отношения

$$\alpha_f = \frac{\mathcal{V}_f(t)}{\mathcal{V}_S} \quad (12.55)$$

12.4.2.2. Расчет действительной степени превращения

Такой расчет необходим, когда перекрывание зародышей становится существенным.

Если рост зародышей происходит практически независимо, то

$$\alpha = \alpha_f. \quad (12.56)$$

Если зародыши мешают расти друг другу, то в качестве соотношения между α и α_f следует выбирать какое-либо уравнение из разд. 10.2.2.2, описывающее перекрывание зародышей в объеме твердого вещества. Если вероятность перекрывания зародышей пропорциональна объему превращенного вещества, то

$$-\ln(1 - \alpha) = \alpha_f. \quad (12.57)$$

Если вероятность перекрывания зародышей возрастает гораздо быстрее объема превращенного вещества, то можно использовать полуэмпирическое уравнение (разд. 10.2.2.2, б):

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = \alpha_f. \quad (12.58)$$

12.4.3. Кинетические формулы

Выведем теперь формулы, связывающие степень превращения α и время, для различных случаев, рассмотренных в предыдущем разделе. Таблицы, содержащие цифровой материал, необходимый для численных расчетов, и различные графики, значительно облегчающие использование экспериментальных результатов, приведены в разд. 12.4.4.

Нахождение искоемых формул основано на использовании уравнения (12.24), описывающего гибель зародышей. Действительно, если исходить из формулы (12.25) и других выражений для $(l_g)_f$, то простое интегрирование уравнения (12.54) невозможно. Конечно, при необходимости можно обращаться и к формулам, дающим $(l_g)_f$, однако это связано с проведением численных расчетов на электронной вычислительной машине.

12.4.3.1. Мгновенное зародышеобразование

Ранее было показано, что для мгновенного первичного зародышеобразования уравнение, дающее l_g , совпадает с уравнениями для зародышеобразования, происходящего с одинаковой вероятностью или за счет активации потенциальных центров. Воспользуемся здесь формулами для второго случая, заменив в них \mathcal{G}_0 на \mathcal{N}_0 [см., например, формулу (12.29)].

Учитывая формулы (12.29), (12.53) — (12.55), можно записать

$$\alpha_f = \frac{\varphi'_f \mathcal{N}_0}{\tilde{\nu}^c S} \int_0^t (t - \theta)^p \operatorname{ch} (B_{gl(i)} \theta) d\theta. \quad (12.59)$$

Напомним, что

$$B_{gl(i)} = \sqrt{k_{il} (k_{gs} - k_{gm})}. \quad (12.30)$$

Для дальнейших расчетов полезно ввести приведенное время τ :

$$\tau = B_{gl(i)} t. \quad (12.60)$$

Для рассмотренных выше случаев роста зародышей получим

а) $p = 0$

$$\alpha_f = A_{gl(i)} \operatorname{sh} \tau, \quad (12.61)$$

где

$$A_{gl(i)} = \frac{\varphi'_f \mathcal{N}_0}{\tilde{\nu}^c S \sqrt{k_{il} (k_{gs} - k_{gm})}}. \quad (12.62)$$

б) $p = 1$

$$\alpha_f = A'_{gl(i)} (\operatorname{ch} \tau - 1), \quad (12.63)$$

где

$$A'_{gl(i)} = \frac{\varphi'_f \mathcal{N}_0}{\tilde{\nu}^c S k_{il} (k_{gs} - k_{gm})}. \quad (12.64)$$

в) $p = 2$

$$\alpha_f = A''_{gl(i)} (\operatorname{sh} \tau - \tau), \quad (12.65)$$

где

$$A''_{gl(i)} = \frac{2\varphi'_f \mathcal{N}_0}{\tilde{\nu}^c S [k_{il} (k_{gs} - k_{gm})]^{3/2}}. \quad (12.66)$$

Значения различных функций τ приведены в табл. 12.2. На рис. 12.3—12.8 представлены примеры графиков, полученных на основе уравнений (12.61), (12.63) и (12.65) [формула (12.57) использована для нахождения α из α_f].

12.4.3.2. Зародышеобразование по реакции первого порядка за счет активации потенциальных центров или зародышеобразование по реакции нулевого порядка, происходящее с одинаковой вероятностью

Как указывалось ранее, выражение для длины зародышей l_g формально идентично выражениям для первичного зародышеобразования по реакции первого порядка за счет активации потенциальных центров и для первичного зародышеобразования по реакции нулевого порядка, происходящего с одинаковой вероятностью. Поэтому рассмотрим оба эти случая параллельно.

Комбинируя соотношение (12.36) или (12.44) с уравнениями (12.53) — (12.55), получим

$$\alpha = \frac{\varphi'_f k_{g1} \mathcal{N}_0 B_{gl(i)}}{\tilde{\nu}^c S (k_{gs} - k_{g1\nu l} - k_{gm})} \int_0^t (t - \theta)^p \operatorname{sh} B_{gl(i)} \theta d\theta \quad (12.67)$$

или

$$\alpha_f = \frac{\varphi'_i k'_{g0} \mathcal{E}_S B'_{gl}}{\gamma^{\circ} S (k_{gs} - k_{gm})} \int_0^t (t - \vartheta)^p \operatorname{sh} B'_{gl} \vartheta d\vartheta. \quad (12.68)$$

В этих уравнениях константы $B_{gl(1)}$ и B'_{gl} имеют следующее значение:

$$B_{gl(1)} = \sqrt{k_{il} (k_{gs} - k_{g1v_l} - k_{gm})}, \quad (12.37)$$

$$B'_{gl} = \sqrt{k_{il} (k_{gs} - k_{gm})}. \quad (12.45)$$

Как и ранее, вводим приведенное время τ :

$$\tau = Bt, \quad (12.69)$$

где константа B в зависимости от случая равна $B_{gl(1)}$ или B'_{gl} .

Для рассматриваемых типов роста зародышей находим

а) $p = 0$

$$\alpha_f = A (\operatorname{ch} \tau - 1), \quad (12.70)$$

где A в зависимости от случая принимает значения

$$A_{gl(1)} = \frac{\varphi'_i k_{g1} \mathcal{N}_0}{\gamma^{\circ} S (k_{gs} - k_{g1v_l} - k_{gm})} \quad (12.71)$$

или

$$A_{gl(0)} = \frac{\varphi'_i k'_{g0} \mathcal{E}_S}{\gamma^{\circ} S (k_{gs} - k_{gm})}. \quad (12.72)$$

б) $p = 1$

$$\alpha_f = A' (\operatorname{sh} \tau - \tau), \quad (12.73)$$

где

$$A' = A'_{gl(1)} = \frac{\varphi'_i k_{g1} \mathcal{N}_0}{\gamma^{\circ} S k_{il}^{1/2} (k_{gs} - k_{g1v_l} - k_{gm})^{3/2}} \quad (12.74)$$

или

$$A' = A'_{gl(0)} = \frac{\varphi'_i k'_{g0} \mathcal{E}_S}{\gamma^{\circ} S k_{il}^{1/2} (k_{gs} - k_{gm})^{3/2}}. \quad (12.75)$$

в) $p = 2$

$$\alpha_f = A'' (\operatorname{ch} \tau - 1 - \tau^2/2), \quad (12.76)$$

где константа A'' имеет одно из двух значений:

$$A''_{gl(1)} = \frac{2\varphi'_i k_{g1} \mathcal{N}_0}{\gamma^{\circ} S k_{il} (k_{gs} - k_{g1v_l} - k_{gm})^2} \quad (12.77)$$

или

$$A''_{gl(0)} = \frac{2\varphi'_i k'_{g0} \mathcal{E}_S}{\gamma^{\circ} S k_{il} (k_{gs} - k_{gm})^2}. \quad (12.78)$$

Рассчитанные по этим уравнениям значения различных функций τ приведены в табл. 12.2. На рис. 12.5—12.14 даны скорости, полученные из разных закономерностей.

12.4.3.3. Зародышеобразование по степенному закону, происходящее с одинаковой вероятностью

Из всех возможных случаев рассмотрим лишь первичное зародышеобразование, характеризующееся степенной зависимостью по времени с показателем степени, равным 1 [формула (12.50)]: все остальные примеры, обсуж-

давшиеся в разд. 12.4.1.2, решаются достаточно элементарно, но требуют больших усилий.

Основную формулу, получаемую комбинацией уравнений (12.53) — (12.55) и производной соотношения (12.50), можно записать следующим образом:

$$\alpha_f = \frac{\varphi_j k'_g \mathcal{E}_S}{\gamma^{\circ} S (k_{gs} - k_{gm})} \int_0^t (t - \theta)^p (\operatorname{ch} B'_{gl} \theta - 1) d\theta, \quad (12.79)$$

где B'_{gl} определяется по формуле (12.45).

Как и раньше, вводим приведенное время τ :

$$\tau = B'_{gl} t. \quad (12.80)$$

Для рассмотренных выше случаев роста зародышей получим

а) $p = 0$

$$\alpha_f = A_{gl} (\operatorname{sh} \tau - \tau), \quad (12.81)$$

где

$$A_{gl} = \frac{\varphi_j k'_g \mathcal{E}_S}{\gamma^{\circ} S k_{il}^{1/2} (k_{gs} - k_{gm})^{3/2}}. \quad (12.82)$$

б) $p = 1$

$$\alpha_f = A'_{gl} \left(\operatorname{ch} \tau - 1 - \frac{\tau^2}{2} \right), \quad (12.83)$$

где

$$A'_{gl} = \frac{\varphi_j k'_g \mathcal{E}_S}{\gamma^{\circ} S k_{il} (k_{gs} - k_{gm})^2}. \quad (12.84)$$

в) $p = 2$

$$\alpha_f = A''_{gl} \left(\operatorname{sh} \tau - \tau - \frac{\tau^3}{6} \right), \quad (12.85)$$

где

$$A''_{gl} = \frac{2\varphi_j k'_g \mathcal{E}_S}{\gamma^{\circ} S k_{il}^{3/2} (k_{gs} - k_{gm})^{5/2}}. \quad (12.86)$$

Расчеты по уравнениям (12.81) и (12.83) можно проводить, пользуясь табл. 12.2. Получающиеся кинетические зависимости показаны на рис. 12.7—12.14. В случае необходимости аналогичные расчеты можно осуществить и для уравнения (12.85).

12.4.3.4. Сводная таблица

Все выражения для α_f имеют общий вид

$$\alpha_f = AF(\tau).$$

Используя различные возможные соотношения между α_f и α [формулы (12.56) — (12.58)], можно получить уравнения для действительной степени превращения α .

Табл. 12.1 содержит полученные результаты и позволяет очень быстро найти нужное уравнение, соответствующее рассматриваемой комбинации типов *первичного зародышеобразования, роста зародышей и перекрывания зародышей* в ходе их j роста.

12.4.4. Таблицы и номограммы

Для облегчения расчета значений α_f удобно составить таблицу значений функции $F(\tau)$, фигурирующей в качестве сомножителя константы A . Некоторое число таких значений, достаточное для их использования, дано

Таблица 12.1

ЗАКОМЕРНОСТИ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ПО РАЗВЕТВЛЕННОМУ ЦЕПНОМУ МЕХАНИЗМУ С ПОМОЩЬЮ НИТЕВИДНЫХ ЗАРОДЫШЕЙ
 Уравнения имеют общий вид: $\alpha_f = AF(\tau)$. Конкретные выражения можно получить подстановкой табличных значений этих трех величин. В первой части таблицы дана α_f как функция α . Вторая часть содержит A и $F(\tau)$. Кроме того, для различных случаев приведены значения B .

Перекрывание зародышей	Перекрывание отсутствует	Пропорционально объему превращенного вещества	Уравнение (12.58)
α_f	α	$-\ln(1-\alpha)$	$\frac{\alpha}{1-\alpha}$

Зародышеобразование	Тип роста зародышей			
	закон	направление роста отсутствует (глубок; $p=0$)	рост в одном измерении (лента; $p=1$)	рост в двух измерениях (цилиндр; $p=2$)
Зародышеобразование, обусловленное центрами потенциальных центров	Мгновенное	1.i.0 $A = \frac{\varphi'_f k_{gs} \mathcal{J}'_0}{\mathcal{J}'_0 S [k_{il} (k_{gs} - k_{gm})]^{1/2}}$ $F(\tau) = \text{sh } \tau$	1.i.1 $A = \frac{\varphi'_f k_{gt} \mathcal{J}'_0}{\mathcal{J}'_0 S k_{il} (k_{gs} - k_{gm})}$ $F(\tau) = \text{ch } \tau - 1$	1.i.2 $A = \frac{\varphi'_f k_{gt} \mathcal{J}'_0}{\mathcal{J}'_0 S [k_{il} (k_{gs} - k_{gm})]^{3/2}}$ $F(\tau) = \text{sh } \tau - \tau$
		1.1.0 $A = \frac{\varphi'_f k_{gs} \mathcal{J}'_0}{\mathcal{J}'_0 S (k_{gs} - k_{gt} \nu_l - k_{gm})}$ $F(\tau) = \text{ch } \tau - 1$	1.1.1 $A = \frac{\varphi'_f k_{gt} \mathcal{J}'_0}{\mathcal{J}'_0 S k_{il}^{1/2} (k_{gs} - k_{gt} \nu_l - k_{gm})^{3/2}}$ $F(\tau) = \text{sh } \tau - \tau$	1.1.2 $A = \frac{2\varphi'_f k_{gt} \mathcal{J}'_0}{\mathcal{J}'_0 S k_{il} (k_{gs} - k_{gt} \nu_l - k_{gm})^2}$ $F(\tau) = \text{ch } \tau - 1 - \frac{\tau^2}{2}$
по степенному закону		Сложное уравнение	Сложное уравнение	Сложное уравнение

Зарядноеобразование, происходящее с вероятностью, плотность которой имеет
 одинаковое распределение по всему объему

<p>мгновенное</p>	$[k_{il}(k_{gs} - k_{gm})]^{1/2}$	<p>2.i.0</p> $A = \frac{\varphi'_f \mathcal{G}_0}{\gamma^{\circ} S [k_{il}(k_{gs} - k_{gm})]^{1/2}}$ $F(\tau) = \text{sh } \tau$	<p>2.i.1</p> $A = \frac{\varphi'_f \mathcal{G}_0}{\gamma^{\circ} S k_{il} (k_{gs} - k_{gm})}$ $F(\tau) = \text{ch } \tau - 1$	<p>2.i.2</p> $A = \frac{\varphi'_f \mathcal{G}_0}{\gamma^{\circ} S [k_{il} (k_{gs} - k_{gm})]^{3/2}}$ $F(\tau) = \text{sh } \tau - \tau$
<p>с постоянной скоростью</p>	$[k_{il}(k_{gs} - k_{gm})]^{1/2}$	<p>2.0.0</p> $A = \frac{\varphi'_f k'_g \mathcal{G}_0 S}{\gamma^{\circ} S (k_{gs} - k_{gm})}$ $F(\tau) = \text{ch } \tau - 1$	<p>2.0.1</p> $A = \frac{\varphi'_f k'_g \mathcal{G}_0 S}{\gamma^{\circ} S k_{il}^{1/2} (k_{gs} - k_{gm})^{3/2}}$ $F(\tau) = \text{sh } \tau - \tau$	<p>2.0.2</p> $A = \frac{2\varphi'_f k'_g \mathcal{G}_0 S}{\gamma^{\circ} S k_{il} (k_{gs} - k_{gm})^2}$ $F(\tau) = \text{ch } \tau - 1 - \frac{\tau^2}{2}$
<p>показатель степени равен 1</p>	$[k_{il}(k_{gs} - k_{gm})]^{1/2}$	<p>2.p1.0</p> $A = \frac{\varphi'_f k'_g \mathcal{G}_0 S}{\gamma^{\circ} S k_{il}^{1/2} (k_{gs} - k_{gm})^{3/2}}$ $F(\tau) = \text{sh } \tau - \tau$	<p>2.p1.1</p> $A = \frac{\varphi'_f k'_g \mathcal{G}_0 S}{\gamma^{\circ} S k_{il} (k_{gs} - k_{gm})^2}$ $F(\tau) = \text{ch } \tau - 1 - \frac{\tau^2}{2}$	<p>2.p1.2</p> $A = \frac{2\varphi'_f k'_g \mathcal{G}_0 S}{\gamma^{\circ} S k_{il}^{3/2} (k_{gs} - k_{gm})^{5/2}}$ $F(\tau) = \text{sh } \tau - \tau - \frac{\tau^3}{6}$
<p>показатель степени больше 1</p>		<p>Разрешимо</p>	<p>Разрешимо</p>	<p>Разрешимо</p>

в табл. 12.2. Функцию $\text{sh } \tau$, входящую в уравнение (12.61), можно находить по обычным таблицам.

Представлен ряд сеток теоретических кривых в обычных координатах: по абсциссе отложено отношение $t/t_{0,5}$ или $t/t_{0,9}$, а по ординате — степень превращения α .

Первая группа кривых (рис. 12.3—12.10) построена на основе предположения, что вероятность перекрывания зародышей пропорциональна превращенному объему:

$$-\ln(1-\alpha) = \alpha_f. \quad (12.57)$$

Эта гипотеза ближе к истине, чем две такие гипотезы, одна из которых вообще не учитывает перекрывания, а другая сформулирована с помощью уравнения (12.58). Поэтому первая группа кривых составляет большую часть всех изображенных зависимостей.

Вторая группа кривых (рис. 12.11—12.14) построена на основе других моделей перекрывания зародышей. Наиболее типичный случай — рост зародышей в виде цилиндра, когда первичное зародышеобразование обусловлено активацией потенциальных центров по реакции первого порядка или происходит с одинаковой вероятностью и подчиняется закону нулевого порядка. Этот тип роста зародышей наиболее правдоподобен; кроме того, его можно рассматривать как удовлетворительное первое приближение для любого случая прогрессирующего первичного зародышеобразования.

Табл. 12.3 позволяет легко найти рисунки, соответствующие различным уравнениям табл. 12.1, с помощью символов, помещенных в первом столбце и верхних строках таблицы.

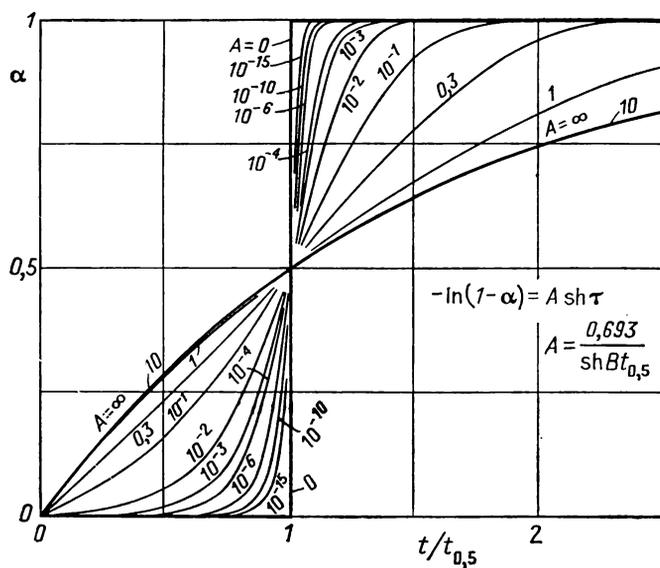
Сетки кривых используются для интерпретации экспериментальных данных точно так же, как это описано в предыдущих главах (например, гл. 10). Константа A оценивается по положению экспериментальной кривой на сетке теоретических кривых. Зная ее значение, а также значения $t_{0,5}$ и $t_{0,9}$, можно рассчитать B из зависимости α от времени; причем в уравнении нужно подставлять значения $t_{0,5}$ и $t_{0,9}$ (это частное численное соотношение приводится на графиках под общим кинетическим уравнением). Гораздо проще находить B по графику, на котором изображена зависимость $\tau_{0,5}$ или $\tau_{0,9}$ от A . Такой график похож на графики, изображенные на рис. 11.18 и 11.28, и рассчитывается очень просто. С его помощью по значению A определяют $\tau_{0,5}$ или $\tau_{0,9}$, а затем, используя экспериментальные значения $t_{0,5}$ или $t_{0,9}$, сразу вычисляют B .

Способы обработки результатов можно упростить и другими искусственными приемами. Рассмотренные кинетические зависимости формально совпадают с уравнениями (10.13), (10.27) и (10.46), поэтому можно использовать все искусственные приемы, изложенные в гл. 10.

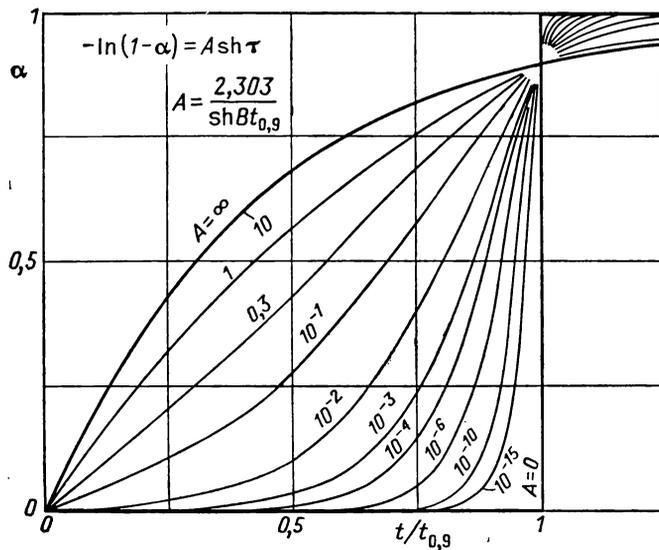
В частности, заметим, что семейство функций $F(\tau)$ обладает рядом свойств, присущих также и функциям $F_{p(0)}(\tau)$ и $F_{p(p1)}(\tau)$, описанным в гл. 10. Такие функции можно представить в виде последовательности $F_{gl(1)}(\tau)$, $F_{gl(2)}(\tau)$, ..., $F_{gl(j)}(\tau)$, где цифра в скобках указывает наименьший показатель степени члена разложения в ряд [$F_{gl(1)}(\tau)$ обозначает $\text{sh } \tau$ и т. д.]. Эти функции подчиняются соотношению, конкретно выражаемому формулами (10.30) или (10.58):

$$\frac{d}{d\tau} F_{gl(j)}(\tau) = F_{gl(j-1)}(\tau). \quad (12.87)$$

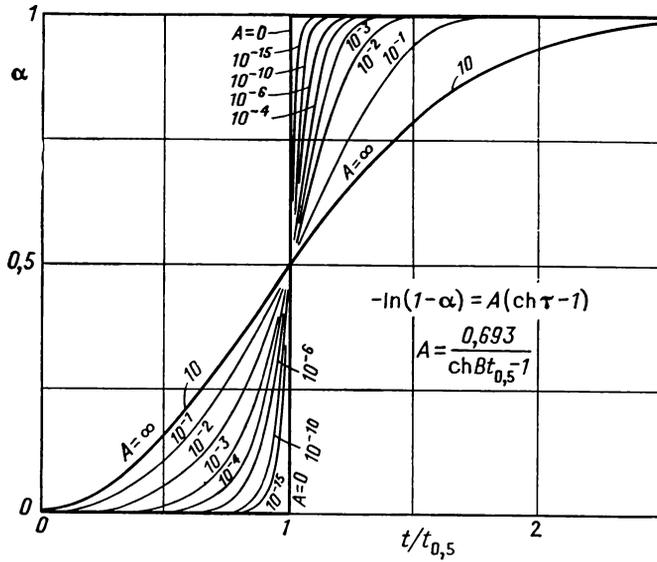
Таким образом, в случае зародышеобразования нитевидных зародышей для обработки результатов можно использовать искусственные приемы, рассмотренные в разд. 10.3.2.2, *в* и 10.3.2.3, *в* и иллюстрированные рис. 10.9 и 10.17.



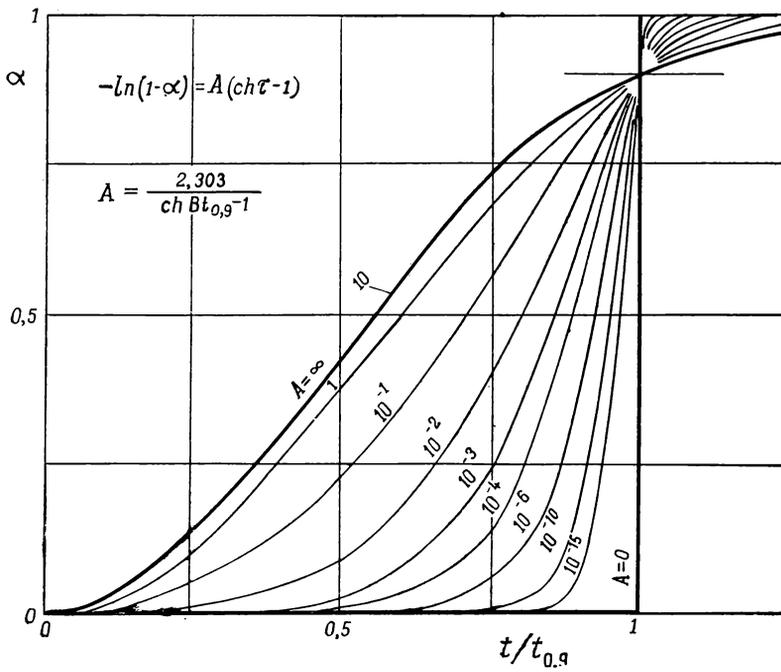
Р и с. 12.3. Нитевидные зародыши. Уравнения 1.i.0 и 2.i.0; $\alpha_f = -\ln(1 - \alpha)$.



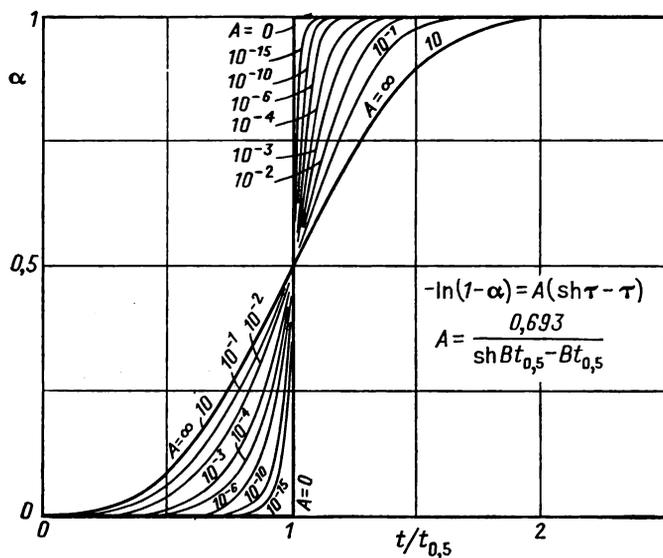
Р и с. 12.4. Нитевидные зародыши. Уравнения 1.i.0 и 2.i.0; $\alpha_f = -\ln(1 - \alpha)$.



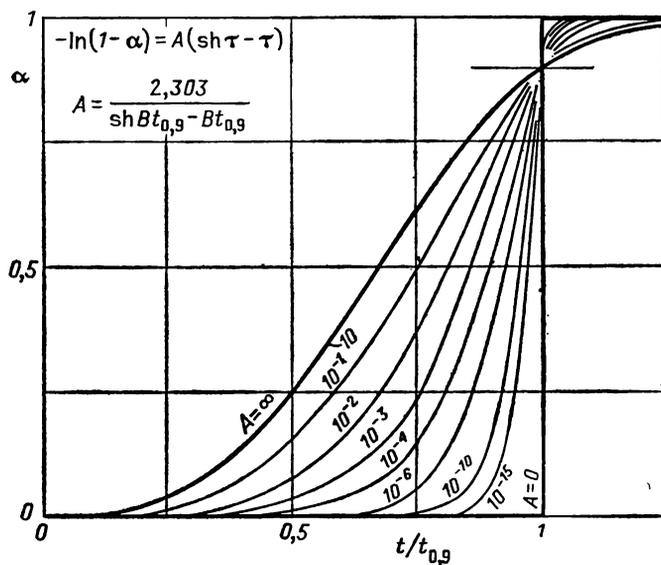
Р и с. 12.5. Нитевидные зародыши. Уравнения 1.1.1, 1.1.0, 2.1.1 и 2.0.0; $\alpha_f = -\ln(1 - \alpha)$.



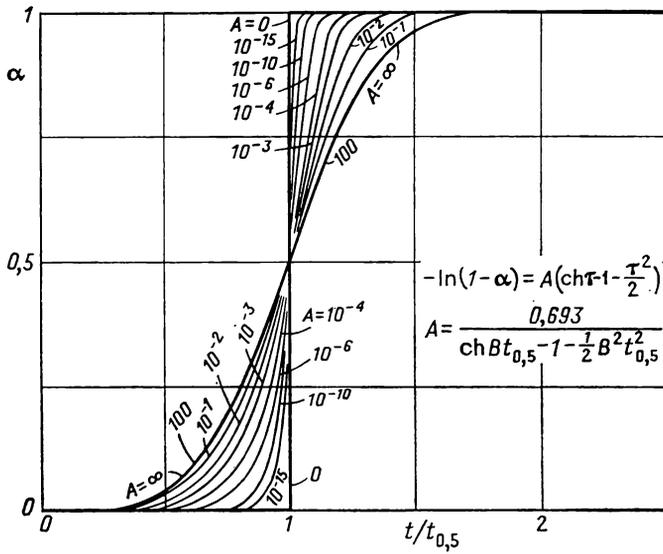
Р и с. 12.6. Нитевидные зародыши. Уравнения 1.1.1, 1.1.0, 2.1.1 и 2.0.0; $\alpha_f = -\ln(1 - \alpha)$.



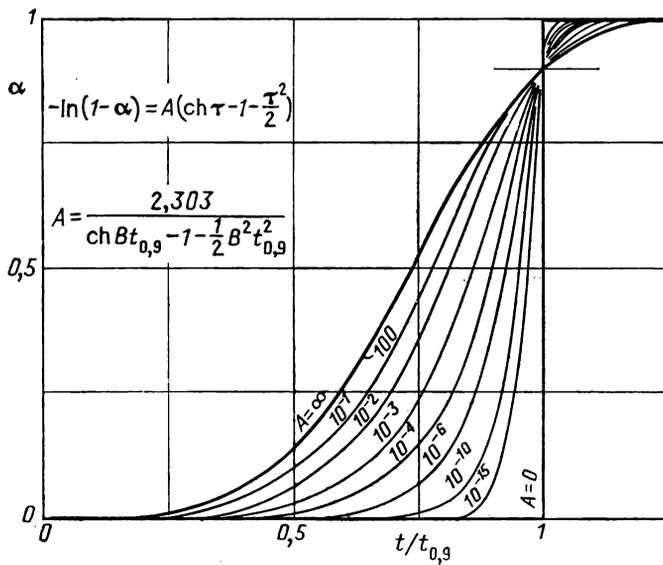
Р и с. 12.7. Нитевидные зародыши. Уравнения 1.1.2, 1.1.1, 2.1.2, 2.0.1 и 2.р1.0; $\alpha_f = -\ln(1 - \alpha)$.



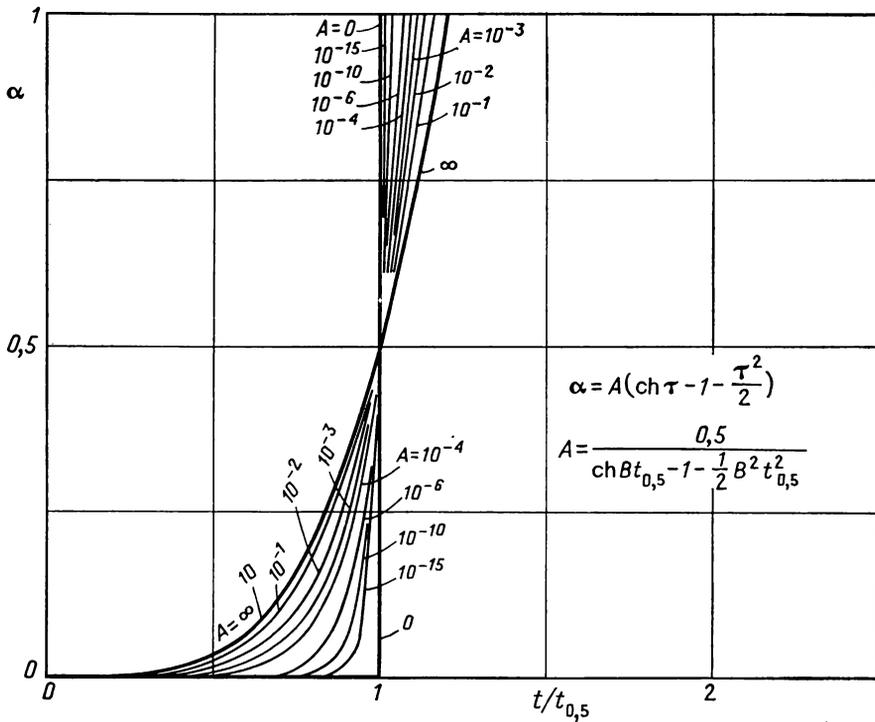
Р и с. 12.8. Нитевидные зародыши. Уравнения 1.1.2, 1.1.1, 2.1.2, 2.0.1 и 2.р1.0; $\alpha_f = -\ln(1 - \alpha)$.



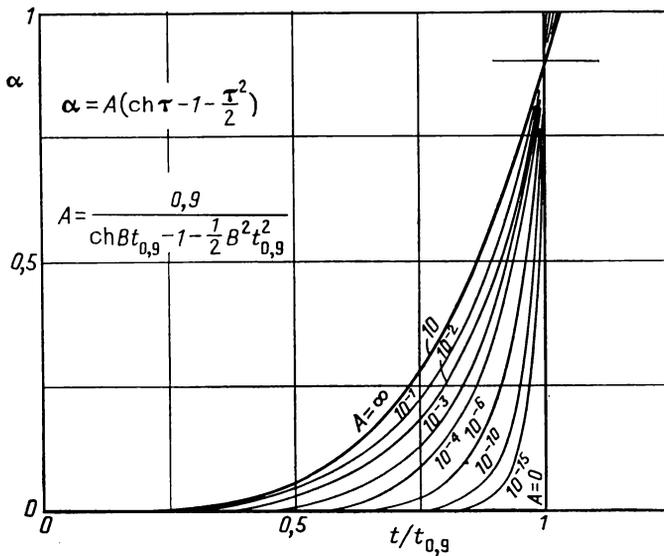
Р и с. 12.9. Нитевидные зародыши. Уравнения 1.1.2, 2.0.2 и 2.п1.1; $\alpha_f = -\ln(1-\alpha)$.



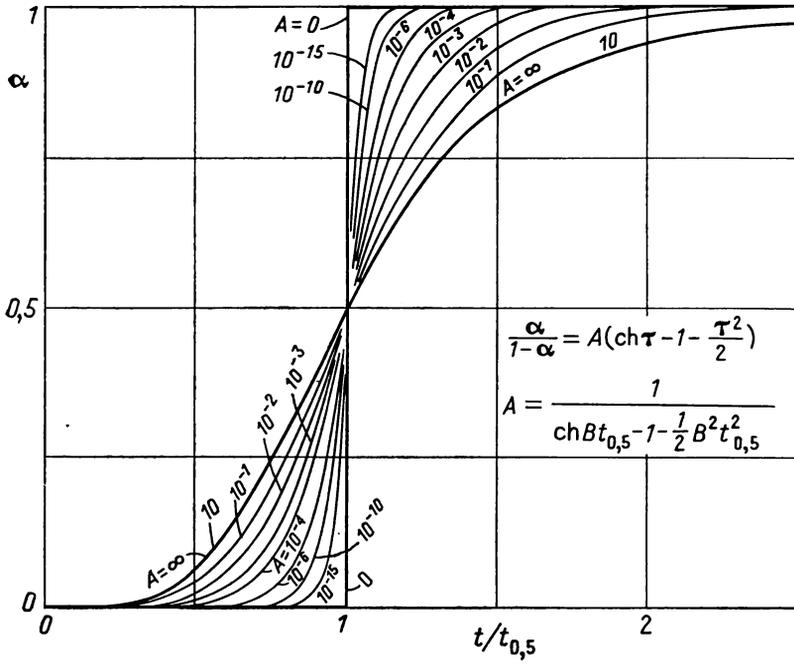
Р и с. 12.10. Нитевидные зародыши. Уравнения 1.1.2, 2.0.2 и 2.п1.1; $\alpha_f = -\ln(1-\alpha)$.



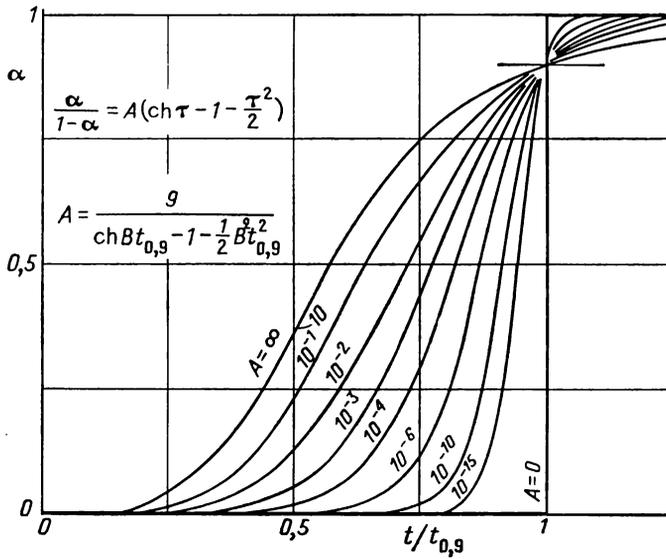
Р и с. 12.11. Нитевидные зародыши. Уравнения 1.1.2, 2.0.2 и 2.р1.1; $\alpha_f = \alpha$.



Р и с. 12.12. Нитевидные зародыши. Уравнения 1.1.2, 2.0.2 и 2.р1.1; $\alpha_f = \alpha$.



Р и с. 12.13. Нитевидные зародыши. Уравнения 1.1.2, 2.0.2 и 2.р1.1; $\alpha_f = \alpha/(1 - \alpha)$.



Р и с. 12.14. Нитевидные зародыши. Уравнения 1.1.2, 2.0.2 и 2.р1.1; $\alpha_f = \alpha/(1 - \alpha)$.

ЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ФУНКЦИЙ $F_{gl(j)}(\tau)$

Таблица содержит численные значения четырех функций τ , использованных для расчета α_f . Для разных областей значений τ даны формулы и в скобках указаны верхние пределы точности приближения:

$$\begin{aligned} \tau < 0,1 : F_{gl(2)}(\tau) &= \tau^2/2 & (0,08\%) & \quad \tau > 10 : F_{gl(2)}(\tau) = e^\tau/2 & (0,003\%) \\ \tau < 0,1 : F_{gl(3)}(\tau) &= \tau^3/6 & (0,05\%) & \quad \tau > 10 : F_{gl(3)}(\tau) = e^\tau/2 & (0,1\%) \\ \tau < 0,1 : F_{gl(4)}(\tau) &= \tau^4/24 & (0,03\%) & \quad \tau > 12 : F_{gl(4)}(\tau) = e^\tau/2 & (0,09\%) \\ \tau < 0,1 : F_{gl(5)}(\tau) &= \tau^5/120 & (0,02\%) & \quad \tau > 14 : F_{gl(5)}(\tau) = e^\tau/2 & (0,08\%) \end{aligned}$$

τ	$F_{gl(2)}(\tau)$	$F_{gl(3)}(\tau)$	$F_{gl(4)}(\tau)$	$F_{gl(5)}(\tau)$
	$\text{ch } \tau - 1$	$\text{sh } \tau - \tau$	$\text{ch } \tau - 1 - \frac{\tau^2}{2}$	$\text{sh } \tau - \tau - \frac{\tau^3}{6}$
0	$\frac{\tau^2}{2}$	$\frac{\tau^3}{6}$	$\frac{\tau^4}{24}$	$\frac{\tau^5}{120}$
↑	↑	↑	↑	↑
0,10	$5,004 \cdot 10^{-3}$	$1,668 \cdot 10^{-4}$	$4,000 \cdot 10^{-6}$	$8,330 \cdot 10^{-8}$
0,12	$7,209 \cdot 10^{-3}$	$2,882 \cdot 10^{-4}$	$9,000 \cdot 10^{-6}$	$2,073 \cdot 10^{-7}$
0,14	$9,816 \cdot 10^{-3}$	$4,578 \cdot 10^{-4}$	$1,600 \cdot 10^{-5}$	$4,481 \cdot 10^{-7}$
0,17	$1,448 \cdot 10^{-2}$	$8,200 \cdot 10^{-4}$	$3,000 \cdot 10^{-5}$	$1,183 \cdot 10^{-6}$
0,20	$2,007 \cdot 10^{-2}$	$1,336 \cdot 10^{-3}$	$7,000 \cdot 10^{-5}$	$2,668 \cdot 10^{-6}$
0,25	$3,141 \cdot 10^{-2}$	$2,612 \cdot 10^{-3}$	$1,600 \cdot 10^{-4}$	$8,150 \cdot 10^{-6}$
0,30	$4,534 \cdot 10^{-2}$	$4,520 \cdot 10^{-3}$	$3,400 \cdot 10^{-4}$	$2,029 \cdot 10^{-5}$
0,35	$6,188 \cdot 10^{-2}$	$7,190 \cdot 10^{-3}$	$6,300 \cdot 10^{-4}$	$4,389 \cdot 10^{-5}$
0,40	$8,107 \cdot 10^{-2}$	$1,075 \cdot 10^{-2}$	$1,070 \cdot 10^{-3}$	$8,566 \cdot 10^{-5}$
0,50	$1,276 \cdot 10^{-1}$	$2,110 \cdot 10^{-2}$	$2,630 \cdot 10^{-3}$	$2,616 \cdot 10^{-4}$
0,60	$1,855 \cdot 10^{-1}$	$3,665 \cdot 10^{-2}$	$5,470 \cdot 10^{-3}$	$6,535 \cdot 10^{-4}$
0,70	$2,552 \cdot 10^{-1}$	$5,858 \cdot 10^{-2}$	$1,017 \cdot 10^{-2}$	$1,417 \cdot 10^{-3}$
0,80	$3,374 \cdot 10^{-1}$	$8,811 \cdot 10^{-2}$	$1,743 \cdot 10^{-2}$	$2,772 \cdot 10^{-3}$
1,0	$5,431 \cdot 10^{-1}$	$1,752 \cdot 10^{-1}$	$4,308 \cdot 10^{-2}$	$8,532 \cdot 10^{-3}$
1,2	$8,107 \cdot 10^{-1}$	$3,095 \cdot 10^{-1}$	$9,066 \cdot 10^{-2}$	$2,145 \cdot 10^{-2}$
1,4	1,151	$5,043 \cdot 10^{-1}$	$1,709 \cdot 10^{-1}$	$4,697 \cdot 10^{-2}$
1,7	1,828	$9,456 \cdot 10^{-1}$	$3,833 \cdot 10^{-1}$	$1,268 \cdot 10^{-1}$
2,0	2,762	1,627	$7,622 \cdot 10^{-1}$	$2,937 \cdot 10^{-1}$
2,5	5,133	3,550	2,007	$9,458 \cdot 10^{-1}$
3,0	9,068	7,018	4,568	2,518
3,5	$1,557 \cdot 10$	$1,304 \cdot 10$	$1,045 \cdot 10$	5,894
4,0	$2,631 \cdot 10$	$2,329 \cdot 10$	$1,831 \cdot 10$	$1,262 \cdot 10$
5,0	$7,321 \cdot 10$	$6,920 \cdot 10$	$6,071 \cdot 10$	$4,837 \cdot 10$
6,0	$2,007 \cdot 10^2$	$1,957 \cdot 10^2$	$1,827 \cdot 10^2$	$1,597 \cdot 10^2$
7,0	$5,473 \cdot 10^2$	$5,413 \cdot 10^2$	$5,228 \cdot 10^2$	$4,844 \cdot 10^2$
8,0	$1,489 \cdot 10^3$	$1,482 \cdot 10^3$	$1,457 \cdot 10^3$	$1,397 \cdot 10^3$
10	$1,101 \cdot 10^4$	$1,101 \cdot 10^4$	$1,096 \cdot 10^4$	$1,083 \cdot 10^4$
12	↓	↓	$8,133 \cdot 10^4$	$8,110 \cdot 10^4$
14	↓	↓	↓	$5,995 \cdot 10^5$
↓	↓	↓	↓	↓
∞	$\frac{e^\tau}{2}$	$\frac{e^\tau}{2}$	$\frac{e^\tau}{2}$	$\frac{e^\tau}{2}$

Таблица 12.3

СООТВЕТСТВИЕ МЕЖДУ ФОРМУЛАМИ И ТЕОРЕТИЧЕСКИМИ ГРАФИКАМИ

В таблице указаны номера рисунков, на которых изображены сетки теоретических кривых, соответствующих формулам табл. 12.1 (номера формул в первом столбце)

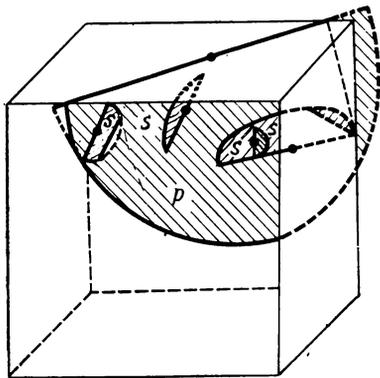
Перекрыва- ние заро- дышей	$\alpha_f = \alpha$		$\alpha_f = -\ln(1-\alpha)$		$\alpha_f = \frac{\alpha}{1-\alpha}$	
	$t/t_{0,5}$	$t/t_{0,9}$	$t/t_{0,5}$	$t/t_{0,9}$	$t/t_{0,5}$	$t/t_{0,9}$
1.i.0			12.3	12.4		
1.i.1			12.5	12.6		
1.i.2			12.7	12.8		
1.1.0			12.5	12.6		
1.1.1			12.7	12.8		
1.1.2	12.11	12.12	12.9	12.10	12.13	12.14
2.i.0			12.3	12.4		
2.i.1			12.5	12.6		
2.i.2			12.7	12.8		
2.0.0			12.5	12.6		
2.0.1			12.7	12.8		
2.0.2	12.11	12.12	12.9	12.10	12.13	12.14
2.p1.0			12.7	12.8		
2.p1.1	12.11	12.12	12.9	12.10	12.13	12.14
2.p1.2						

12.5. ТЕОРИИ ЦЕПНОГО ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ДЛЯ ЗАРОДЫШЕЙ В ФОРМЕ ДИСКОВ

12.5.1. Зародышеобразование

12.5.1.1. Общее описание зародышеобразования

Модель, предлагаемая для описания разветвленного цепного зародышеобразования для зародышей в форме дисков, очень похожа на модель, описанную в разд. 12.4. Основное различие в форме зародышей: вместо нитей имеем диски или полудиски. Кроме того, быстрый рост происходит теперь не в одном, а в двух измерениях: в твердое вещество, постепенно разрастаясь, проникают круговые слои, например по стыкам зерен. Этот процесс схематически изображен на рис. 12.15.



Р и с. 12.15.

Роль длины l_g нитевидных зародышей теперь выполняет общая поверхность дисков площадью s_g . Считаем, что поверхность каждого диска возрастает пропорционально квадрату времени. Зародыш, появившийся в момент времени θ , имеет поверхность, площадь которой равна $\phi'_f(t - \theta)^2$, где ϕ'_f — фактор, зависящий от типа роста зародыша (строго говоря, круг, полукруг, эллипс или полу-

эллипс и т. д.) и от линейной скорости увеличения характеристического размера. Если, как и раньше, обозначить общее число зародышей симво-

лом \mathcal{G} , то

$$s_g = \varphi_f'' \int_0^t \left(\frac{d\mathcal{G}}{dt} \right)_\theta (t - \theta)^2 d\theta. \quad (12.88)$$

Как и в предыдущем разделе, предположим, что происходит *разветленные* зародышей, при этом вторичные диски возникают на поверхности ранее появившихся. По-видимому, плоскости роста дисков или полудисков, расположенных на поверхности старого диска, отличаются от плоскости последнего (рис. 12.15). Будем считать, что скорость появления вторичных дисков пропорциональна поверхности зародышей площадью s_g :

$$\frac{d\mathcal{G}_s}{dt} = k_{gs}s_g. \quad (12.89)$$

В отличие от случая нитевидных зародышей невозможно представить себе гибель зародышей в форме дисков, так как при столкновении дисков их рост приостанавливается лишь частично, продолжаясь в той части плоскости, которая не занята конкурирующим диском. Модель, согласно которой замедление роста пропорционально поверхности зародышей, можно обосновать с помощью рассуждений, аналогичных тем, которые были изложены при рассмотрении нитевидных зародышей [разд. 12.4.1.1, формула (12.25)]. Теоретически это предположение вполне удовлетворительно, но связанные с ним расчеты слишком сложны даже для электронной вычислительной машины.

12.5.1.2. Вывод формул, описывающих зародышеобразование

Выведем формулы, описывающие развитие зародышей во времени, для нескольких типов первичного зародышеобразования.

а. Общие свойства

Рассмотрим следующие случаи: мгновенное первичное зародышеобразование, зародышеобразование с постоянной скоростью и зародышеобразование по степенному закону.

Предполагая, что мгновенное первичное зародышеобразование обусловлено активацией потенциальных центров, получим

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{G}_p &= 0 & \text{для } t < 0, \\ \mathcal{G}_p &= \mathcal{N}_0 & \text{для } t \geq 0. \end{aligned} \right\} \quad (12.90)$$

Площадь поверхности первичных зародышей равна

$$s_{gp} = \varphi_f'' \mathcal{N}_0 t^2. \quad (12.91)$$

Тогда общую площадь поверхности $s_g(t)$ можно записать в виде

$$s_g(t) = \varphi_f'' \mathcal{N}_0 t^2 + \varphi_f'' k_{gs} \int_0^t s_g(\theta) (t - \theta)^2 d\theta. \quad (12.92)$$

Для других упомянутых типов зародышеобразования с помощью формулы (12.88) находим

$$s_g(t) = \varphi_f'' \int_0^t [k'_g \mathcal{E}_s \theta^{q_g} + k_{gs} s_g(\theta)] (t - \theta)^2 d\theta. \quad (12.93)$$

Для первичного зародышеобразования с постоянной скоростью показатель степени q_g равен нулю, а для зародышеобразования по степенному закону — показателю степени характеристического времени. Согласно принятым нами

условиям, константа удельной скорости первичного зародышеобразования k'_g отнесена к единице протяженности области зародышеобразования. Поэтому ее следует умножить на величину этой протяженности \mathcal{E}_S , которая в зависимости от конкретных условий представляет собой объем \mathcal{V}_S , либо поверхность \mathcal{S}_S твердого реагента.

После интегрирования по частям уравнение (12.93) принимает вид

$$s_g(t) = \frac{2\varphi_f k'_g \mathcal{E}_S}{(q_g+1)(q_g+2)(q_g+3)} t^{q_g+3} + \varphi_f k_{gs} \int_0^t s_g(\theta) (t-\theta)^2 d\theta. \quad (12.94)$$

Если считать, что для мгновенного зародышеобразования q_g равно -1 , то уравнения (12.92) и (12.94) можно записать в общей форме:

$$s_g(t) = U t^{3+q_g} + \frac{B_{gd}^3}{2} \int_0^t s_g(\theta) (t-\theta)^2 d\theta. \quad (12.95)$$

Для облегчения дальнейших расчетов постоянный коэффициент $B_{gd}^3/2$ перед интегралом обозначим следующим образом:

$$\frac{B_{gd}^3}{2} = \varphi_f k_{gs}. \quad (12.96)$$

Решение интегрального уравнения (12.95) можно найти с помощью преобразований Лапласа.

Обозначая символом $\mathfrak{L} []$ преобразование Лапласа, а $\bar{s}(p)$ и p — соответственно преобразование $s_g(t)$ и новую переменную, получаем

$$\mathfrak{L} [s_g(t)] = \bar{s}(p), \quad (12.97)$$

$$\mathfrak{L} [U t^{3+q_g}] = \frac{U (3+q_g)!}{p^{4+q_g}}, \quad (12.98)$$

$$\mathfrak{L} \left[\frac{B_{gd}^3}{2} \int_0^t s_g(\theta) (t-\theta)^2 d\theta \right] = \frac{B_{gd}^3}{2} \bar{s}(p) \frac{2}{p^3}. \quad (12.99)$$

Преобразованное уравнение можно представить в виде

$$\bar{s}(p) = \frac{U (3+q_g)!}{p^{4+q_g}} + \frac{B_{gd}^3}{2} \bar{s}(p) \frac{2}{p^3} \quad (12.100)$$

или

$$\bar{s}(p) = \frac{U (3+q_g)!}{(p^3 - B_{gd}^3) p^{1+q_g}}. \quad (12.101)$$

Конечный этап — нахождение исходной функции преобразования $s_g(t)$ по отношению (12.101). Для удобства вводим переменную τ , определяемую выражением

$$\tau = B_{gd} t. \quad (12.102)$$

Ниже приведены формулы, полученные при расчетах для разных значений q_g .

б. Мгновенное первичное зародышеобразование

$$s_g(\tau) = \frac{(2\varphi_f)^{1/3} \mathcal{N}_0}{3k_{gs}^{2/3}} \left[e^\tau - 2e^{-\frac{\tau}{2}} \sin \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \tau + \frac{\pi}{6} \right) \right] \quad \text{для } q_g = -1. \quad (12.103)$$

в. Первичное зародышеобразование с постоянной скоростью

$$s_g(\tau) = \frac{k'_{g0} \mathcal{E}_S}{3k_{gs}} \left[-3 + e^\tau + 2e^{-\frac{\tau}{2}} \cos \frac{\sqrt{3}}{2} \tau \right] \quad \text{для } q_g = 0. \quad (12.104)$$

г. Первичное зародышеобразование по степенному законуа) $q_g = 1$

$$s_g(\tau) = \frac{k'_g \mathcal{E}_S}{3k_{g_s}^{4/3} (2\varphi_f')^{1/3}} \left[-3\tau + e^\tau - 2e^{-\frac{\tau}{2}} \sin\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\tau + \frac{5\pi}{6}\right) \right]. \quad (12.105)$$

б) $q_g = 2$

$$s_g(\tau) = \frac{k'_g \mathcal{E}_S}{3k_{g_s}^{5/3} (2\varphi_f')^{2/3}} \left[-3\tau^2 + 2e^\tau + 4e^{-\frac{\tau}{2}} \sin\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\tau + \frac{7\pi}{6}\right) \right]. \quad (12.106)$$

в) $q_g = 3$

$$s_g(\tau) = \frac{k'_g \mathcal{E}_S}{2\varphi_f' k_{g_s}^2} \left[-6 - \tau^3 + 2e^\tau + 4e^{-\frac{\tau}{2}} \cos\frac{\sqrt{3}}{2}\tau \right]. \quad (12.107)$$

12.5.2. Превращение твердого вещества за счет развития зародышей

Расчеты проводятся по той же схеме, что и в случае нитевидных зародышей. Сначала рассчитывают кажущийся объем превращенного за счет зародышей вещества без учета возможного перекрывания последних. Для нитевидных зародышей были рассмотрены три типа поперечного роста. Здесь же быстрый рост зародышей происходит в двух направлениях, что соответствует двум случаям поперечного роста: диски не утолщаются или утолщаются.

Первый тип роста, когда диски не утолщаются, аналогичен ранее рассмотренной модели *клубка*. Кажущийся объем превращенного вещества пропорционален площади s_g , найденной выше. Если c_d — толщина диска, то

$$\mathcal{V}_f(t) = c_d s_g(t). \quad (12.108)$$

Кажущаяся степень превращения α_f определяется выражением

$$\alpha_f = \frac{c_d}{\varphi_f' s} s_g(t). \quad (12.109)$$

Второй тип роста, в некотором отношении равнозначный росту зародышей в форме *ленты*, допускает утолщение дисков, идущее со скоростью φ_f' . Если обозначить через $v_d(t, \theta)$ объем в момент t , приходящийся на единицу площади поверхности диска, образованного в момент θ , то

$$v_d(t, \theta) = \varphi_f'(t - \theta). \quad (12.110)$$

Кажущийся объем $\mathcal{V}_f(t)$ находится по формуле, аналогичной формуле (12.54). Используя соотношение (12.55), получим

$$\alpha_f = \frac{\varphi_f'}{\varphi_f' s} \int_0^t \left(\frac{ds_g}{dt} \right)_\theta (t - \theta) d\theta. \quad (12.111)$$

Как и для нитевидных зародышей, можно исследовать различные случаи перекрывания [формулы (12.56) — (12.58)].

12.5.3. Кинетические уравнения**12.5.3.1. Зародыши не утолщаются**

Если зародыши не утолщаются, то α_f можно найти с помощью формулы (12.109) и выражения для $s_g(t)$, выведенного в разд. 12.5.1.2. Удобно обозначить через $F_{gd(2)}(\tau)$, $F_{gd(3)}(\tau)$ и т. д. различные функции τ , входящие во вто-

рой член выражений для $s_g(\tau)$. Определение этих функций можно найти в табл. 12.4.

Учитывая сказанное выше, можно получить уравнения для различных случаев первичного зародышеобразования, рассмотренных выше. Соответствующие формулы собраны в табл. 12.5 (левая часть).

12.5.3.2. Зародыши утолщаются

Если зародыши утолщаются, то целесообразно преобразовать формулу (12.111), дающую α_f . Интегрируя по частям, получим

$$\alpha_f = \frac{\Phi_f'}{\varphi^2 S} \int_0^t s_g(\theta) d\theta. \quad (12.112)$$

Таким образом, кажущаяся степень превращения оказывается выраженной с помощью более простой функции, чем в случае, когда зародыши не утолщаются.

Вообще, следует отметить, что в последовательности различных функций $F_{gd(j)}$ каждая из них с точностью до постоянного множителя преобразована от предыдущей. Тогда запишем

$$\frac{d}{d\tau} F_{gd(j)}(\tau) = \kappa F_{gd(j-1)}(\tau). \quad (12.113)$$

Коэффициент κ принимает следующие значения:

$$\kappa = 2r \text{ для } j = 2r \text{ (} r \neq 0 \text{),}$$

$$\kappa = 1 \text{ в других случаях.}$$

В табл. 12.4 приведены семь первых функций $F_{gd(j)}(\tau)$.

Таблица 12.4

ФУНКЦИИ $F_{gd(j)}(\tau)$

j	$F_{gd(j)}$	Полученные выражения
1	$F_{gd(1)}$	$e^\tau - 2e^{-\tau/2} \sin\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\tau + \frac{5\pi}{6}\right)$
2	$F_{gd(2)}$	$e^\tau - 2e^{-\tau/2} \sin\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\tau + \frac{\pi}{6}\right)$
3	$F_{gd(3)}$	$-3 + e^\tau + 2e^{-\tau/2} \cos\frac{\sqrt{3}}{2}\tau$
4	$F_{gd(4)}$	$-3\tau + e^\tau - 2e^{-\tau/2} \sin\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\tau + \frac{5\pi}{6}\right)$
5	$F_{gd(5)}$	$-3\tau^2 + 2e^\tau + 4e^{-\tau/2} \sin\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\tau + \frac{7\pi}{6}\right)$
6	$F_{gd(6)}$	$-6 - \tau^3 + 2e^\tau + 4e^{-\tau/2} \cos\frac{\sqrt{3}}{2}\tau$
7	$F_{gd(7)}$	$-24\tau - \tau^4 + e^\tau - 16e^{-\tau/2} \sin\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\tau + \frac{5\pi}{6}\right)$

Формулы, собранные в правой части табл. 12.5, получены при использовании коэффициентов κ и дополнительных факторов, появляющихся в выражении для производной при переходе от переменной τ к переменной t .

Таблица 12.5

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ПО РАЗВЕТВЛЕННОМУ ЦЕПНОМУ МЕХАНИЗМУ С ПОМОЩЬЮ ЗАРОДЫШЕЙ В ФОРМЕ ДИСКОВ

Общее уравнение:

$$\alpha_f = A_{gd} F_{gd(j)}(\tau).$$

В первой части таблицы даны α_f как функция α . Вторая часть содержит выражение A_{gd} и здесь же указана функция $F_{gd(j)}(\tau)$, которую следует использовать. Кроме того, чтобы найти соотношение между экспериментальными величинами, необходимо выразить τ как функцию t :

$$\tau = (2\varphi_f k_{gs})^{1/3}.$$

Перекрытие зародышей	Перекрытие отсутствует	Пропорционально объему превращенного вещества	Уравнение (12.58)
α_f	α	$-\ln(1-\alpha)$	$\frac{\alpha}{1-\alpha}$

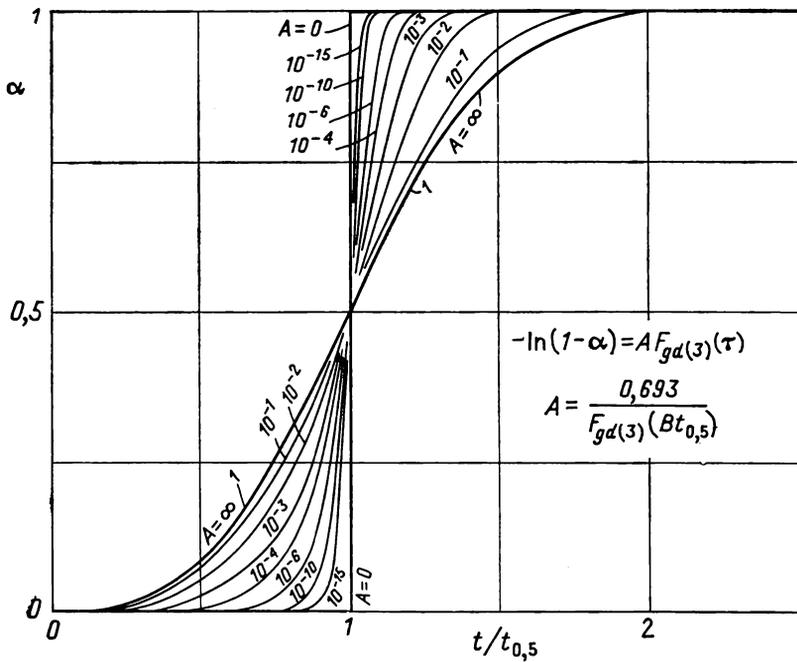
Первичное зародышеобразование	Тип роста зародышей					
	без утолщения			с утолщением		
	A_{gd}	F_{gd}	j	A'_{gd}	F'_{gd}	j
мгновенное	$\frac{c_d \mathcal{N}^0 (2\varphi_f)^{1/3}}{3\gamma^0 S k_{gs}^{2/3}}$	$F_{gd(2)}$	2	$\frac{\varphi_f' \mathcal{N}^0}{3\gamma^0 S k_{gs}}$	$F_{gd(3)}$	3
с постоянной скоростью	$\frac{c_d k'_g \mathcal{E} S}{3\gamma^0 S k_{gs}}$	$F_{gd(3)}$	3	$\frac{\varphi_f' k'_g \mathcal{E} S}{\gamma^0 S k_{gs}^{4/3} (2\varphi_f')^{1/3}}$	$F_{gd(4)}$	4
по степенному закону $q_g = 1$	$\frac{c_d k'_g \mathcal{E} S}{3\gamma^0 S k_{gs}^{4/3} (2\varphi_f')^{1/3}}$	$F_{gd(4)}$	4	$\frac{\varphi_f' k'_g \mathcal{E} S}{6\gamma^0 S k_{gs}^{5/3} (2\varphi_f')^{2/3}}$	$F_{gd(5)}$	5
по степенному закону $q_g = 2$	$\frac{c_d k'_g \mathcal{E} S}{3\gamma^0 S k_{gs}^{5/3} (2\varphi_f')^{2/3}}$	$F_{gd(5)}$	5	$\frac{\varphi_f' k'_g \mathcal{E} S}{6\gamma^0 S k_{gs}^2 \varphi_f''}$	$F_{gd(6)}$	6
по степенному закону $q_g = 3$	$\frac{c_d k'_g \mathcal{E} S}{2\gamma^0 S k_{gs}^2 \varphi_f''}$	$F_{gd(6)}$	6	$\frac{\varphi_f' k'_g \mathcal{E} S}{4\gamma^0 S k_{gs}^{7/3} (2\varphi_f')^{4/3}}$	$F_{gd(7)}$	7

12.5.4. Использование уравнений

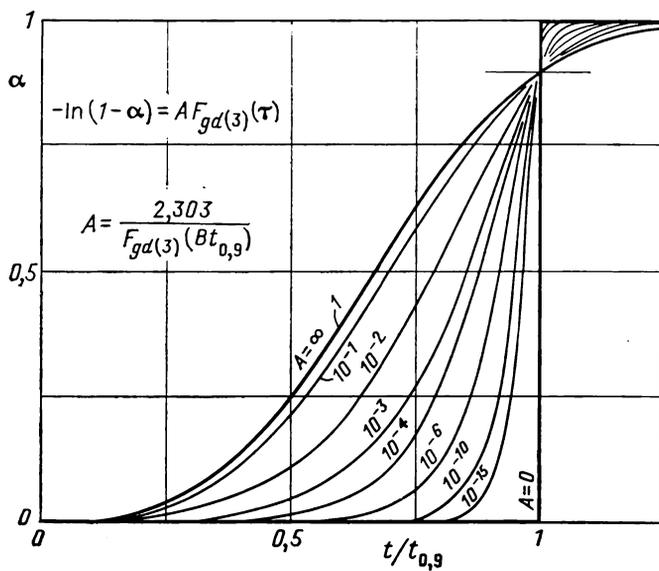
Очевидно, что уравнения, описывающие превращение как функцию времени в случае разветвленного цепного зародышеобразования с помощью зародышей в форме дисков, достаточно сложны, поэтому и связанные с ними численные расчеты трудоемки.

Эти уравнения по форме напоминают получаемые для точечного зародышеобразования в объеме твердого вещества (гл. 10) и разветвленного цепного зародышеобразования с помощью нитевидных зародышей. Поэтому и обработка результатов во всех этих случаях проводится по аналогичной схеме.

В качестве примера можно привести две сетки теоретических кривых, построенных по уравнениям, соответствующим $F_{gd(3)}(\tau)$ (мгновенное первичное зародышеобразование утолщающихся зародышей или зародышеобразование с постоянной скоростью неутолщающихся зародышей) для случая, когда перекрытие зародышей происходит с вероятностью, пропорциональной степени превращения (рис. 12.16 и 12.17).



Р и с. 12.16. Дискообразные зародыши. Уравнение, содержащее $F_{gd(3)}(\tau)$; $\alpha_f = -\ln(1-\alpha)$.



Р и с. 12.17. Дискообразные зародыши. Уравнение, содержащее $F_{gd(3)}(\tau)$; $\alpha_f = -\ln(1-\alpha)$.

12.6. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ТЕОРИИ НА СФЕРИЧЕСКИЕ ЗАРОДЫШИ

Теория, описывающая поведение сферических зародышей (рост в трех измерениях), должна быть идентична теориям, описывающим поведение нитевидных зародышей (быстрый рост в одном измерении) и зародышей в форме дисков (быстрый рост в двух измерениях). Такая теория обобщает представления, развитые Хиллом в его первой гипотезе (разд. 12.2.3). Несмотря на ряд присущих только ей особенностей, интересно обобщить эту теорию и дополнить таким образом предыдущие теоретические модели. Именно это и будет сделано в краткой форме ниже.

Выражение для кажущегося объема превращенного вещества идентично формуле (12.88):

$$\mathcal{V}_f(t) = \Phi_f'' \int_0^t \left(\frac{d\mathcal{G}}{dt} \right)_\theta (t-\theta)^3 d\theta. \quad (12.114)$$

В случае мгновенного зародышеобразования или зародышеобразования с постоянной скоростью получим

$$\mathcal{V}_f(t) = \Phi_f'' \mathcal{N}_0 t^3 + \Phi_f'' k_{gs} \int_0^t \mathcal{V}_f(\theta) (t-\theta)^3 d\theta. \quad (12.115)$$

Если зародышеобразование происходит по степенному закону, то

$$\mathcal{V}_f(t) = \frac{2 \cdot 3 \cdot \Phi_f'' k_g' \mathcal{E}_S}{(q_g+1)(q_g+2)(q_g+3)(q_g+4)} t^{q_g+4} + \Phi_f'' k_{gs} \int_0^t \mathcal{V}_f(\theta) (t-\theta)^3 d\theta. \quad (12.116)$$

Эти уравнения можно записать в общем виде

$$\mathcal{V}_f(t) = U t^{q_g+4} + \frac{B_{gb}^4}{6} \int_0^t \mathcal{V}_f(\theta) (t-\theta)^3 d\theta. \quad (12.117)$$

Решение такого уравнения не представляет труда при использовании преобразований Лапласа. Удобно ввести следующую переменную:

$$\tau = B_{gb} t, \quad (12.118)$$

т. е.

$$\tau = (6\Phi_f'' k_{gs})^{1/4} t. \quad (12.119)$$

Получающиеся при этом уравнения приведены ниже.

12.6.1. Мгновенное первичное зародышеобразование

$$\alpha_f = A_{gb(i)} (\text{sh } \tau - \sin \tau), \quad (12.120)$$

где

$$A_{gb(i)} = \frac{(6\Phi_f'')^{1/4} \mathcal{N}_0}{2\mathcal{V}_0^{\circ} S k_{gs}^{3/4}}. \quad (12.121)$$

12.6.2. Первичное зародышеобразование с постоянной скоростью

$$\alpha_f = A_{gb(0)} (-2 + \text{ch } \tau + \cos \tau), \quad (12.122)$$

где

$$A_{gb(0)} = \frac{k_{g0}' \mathcal{E}_S}{2\mathcal{V}_0^{\circ} S k_{gs}}. \quad (12.123)$$

12.6.3. Первичное зародышеобразование по степенному закону ($q_g = 1$)

$$\alpha_f = A_{gb(p1)} (-2\tau + \operatorname{sh} \tau + \sin \tau), \quad (12.124)$$

где

$$A_{gb(p1)} = \frac{k'_g \mathcal{E}_S}{2\gamma^{\circ} S k_{gs}^{5/4} (6\varphi_f^{\circ})^{1/4}}. \quad (12.125)$$

12.6.4. Первичное зародышеобразование по степенному закону ($q_g = 2$)

$$\alpha_f = A_{gb(p2)} (-\tau^2 + \operatorname{ch} \tau - \cos \tau), \quad (12.126)$$

где

$$A_{gb(p2)} = \frac{k'_g \mathcal{E}_S}{\gamma^{\circ} S k_{gs}^{3/2} (6\varphi_f^{\circ})^{1/2}}. \quad (12.127)$$

12.6.5. Первичное зародышеобразование по степенному закону ($q_g = 3$)

$$\alpha_f = A_{gb(p3)} (-\tau^3 + 3 \operatorname{sh} \tau - 3 \sin \tau), \quad (12.128)$$

где

$$A_{gb(p3)} = \frac{k'_g \mathcal{E}_S}{\gamma^{\circ} S k_{gs}^{7/4} (6\varphi_f^{\circ})^{3/4}}. \quad (12.129)$$

12.6.6. Графики

На рис. 12.18—12.21 представлены сетки теоретических кривых, построенных по уравнениям (12.122) и (12.124), причем α_f равна $-\ln(1 - \alpha)$. Рис. 12.22 и 12.23 соответствуют функции (12.124) для случая, когда α_f равна α .

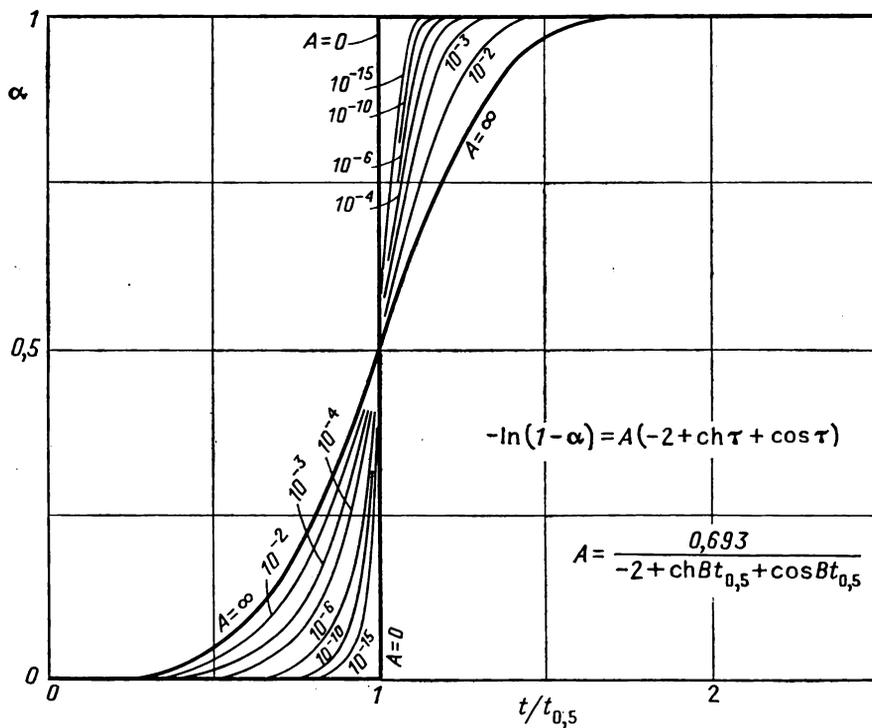
12.6.7. Замечания

Важно отметить, что уравнения разд. 12.5, в некотором роде обобщающие уравнения Хилла, сохраняют все недостатки последних. Их единственное преимущество заключается в том, что они применимы к различным типам зародышеобразования, тогда как Хилл рассматривал только зародышеобразование с постоянной скоростью (первая гипотеза) или мгновенное зародышеобразование (вторая гипотеза).

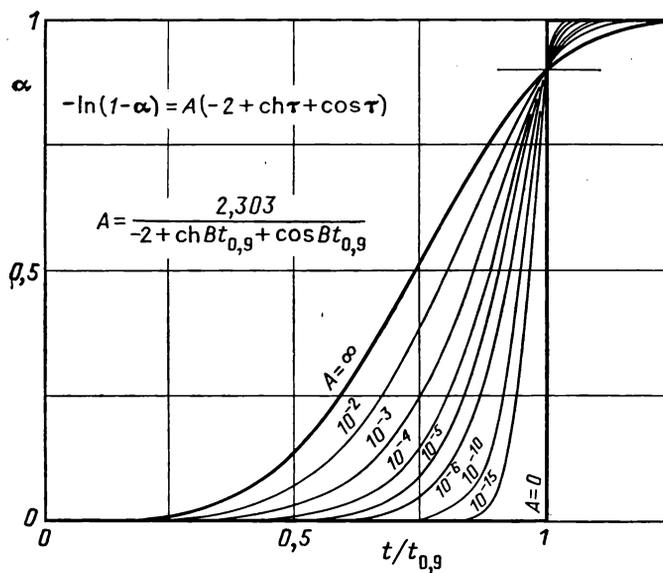
12.7. ВЫВОДЫ

Две группы теорий, изложенных в разд. 12.4 и 12.5, хотя и уязвимы для критики, все-таки представляют значительный шаг вперед по сравнению с ранними теориями.

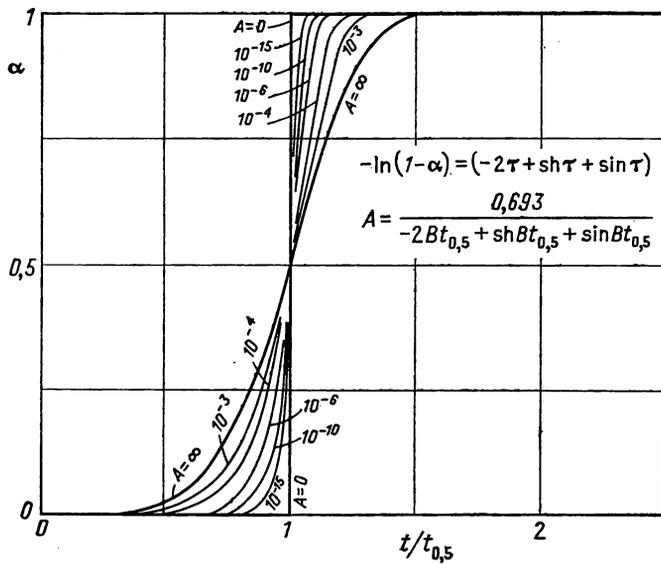
Прежде всего эти теории основываются на конкретной и точной модели разветвления зародышей. Речь идет о вещественном, физически непрерывном разветвлении. Своеобразным подходом является математическое описание быстрого ветвления зародышевого «дерева» независимо от более медленного процесса — утолщения ветвей. Лишь в теориях Хасимото [19, 21] содержится детальное описание процесса зародышеобразования. В остальных теориях зародышеобразование рассматривается с совершенно абстрактных, а часто и неопределенных позиций, и основная задача теорий — нахождение зависимости между степенью превращения и временем без какой-либо физической конкретизации процессов. Предлагаемые нами теории благодаря



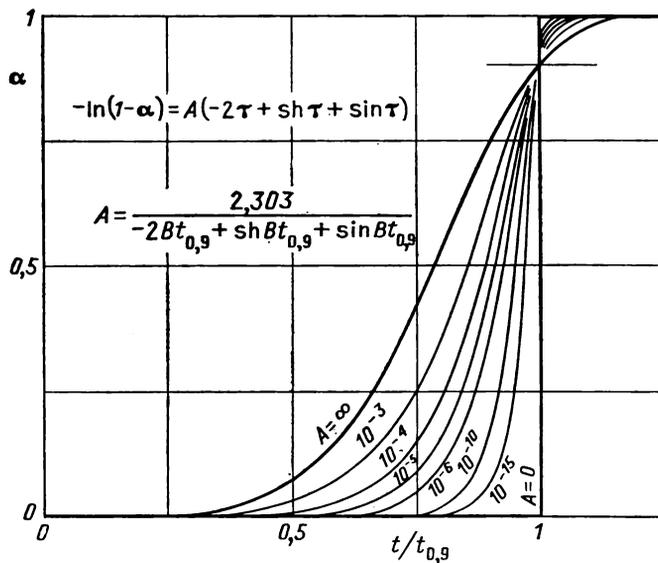
Р и с. 12.18. Применение теории к сферическим зародышам. Уравнение (12.122); $\alpha_f = -\ln(1-\alpha)$.



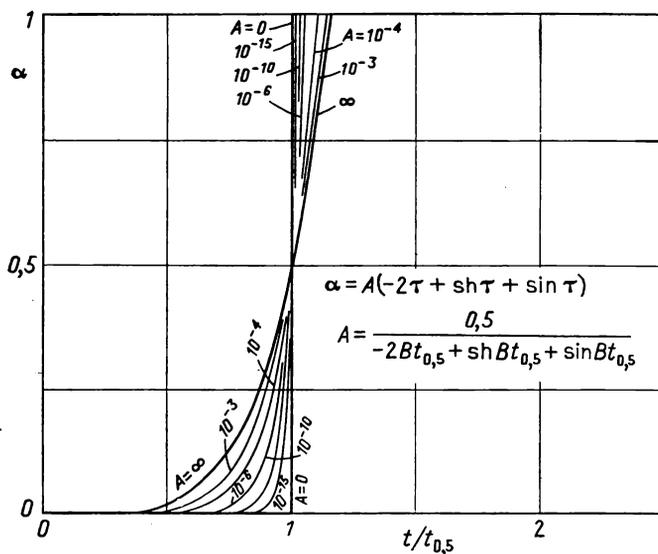
Р и с. 12.19. Применение теории к сферическим зародышам. Уравнение (12.122); $\alpha_f = -\ln(1-\alpha)$.



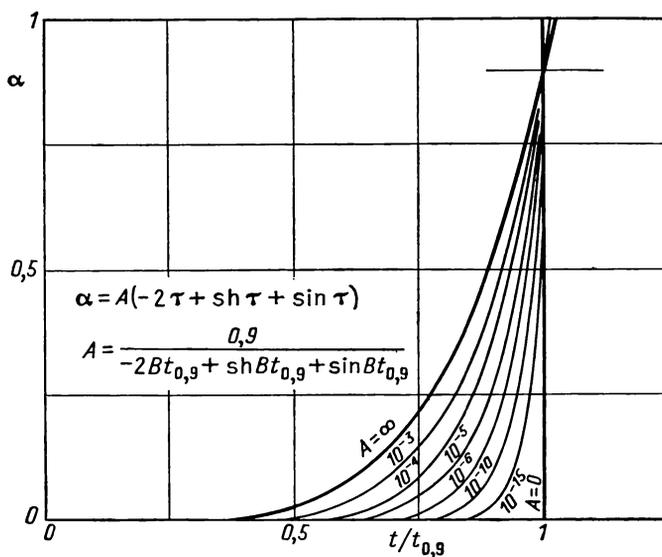
Р и с. 12.20. Применение теории к сферическим зародышам. Уравнение (12.124); $\alpha_f = -\ln(1-\alpha)$.



Р и с. 12.21. Применение теории к сферическим зародышам. Уравнение (12.124); $\alpha_f = -\ln(1-\alpha)$.



Р и с. 12.22. Применение теории к сферическим зародышам. Уравнение (12.124); $\alpha_f = \alpha$.



Р и с. 12.23. Применение теории к сферическим зародышам. Уравнение (12.124); $\alpha_f = \alpha$.

своей структуре дают математически абсолютно строгое описание совокупности явлений, несмотря на сложность процессов зародышеобразования по цепному механизму.

Применимость этих теорий к большому числу случаев обеспечивается достаточным разнообразием гипотез, касающихся отдельных свойств зародышеобразования и роста зародышей. В частности, с помощью этих теорий можно рассматривать ряд законов первичного зародышеобразования (мгновенного зародышеобразования, зародышеобразования с постоянной скоростью и зародышеобразования по степенному закону), которые в первом приближении применимы практически к любым реальным случаям. К преимуществам предлагаемых теорий следует отнести учет гибели зародышей, по крайней мере нитевидных. В действительности связанное с этим введение отрицательного члена и выражение для первичного зародышеобразования является лишь приближением.

Более точный подход, одинаково пригодный как для нитевидных, так и для зародышей в форме дисков, — статистический расчет перекрывания зародышей. Схема такого рода расчетов намечена для нитевидных зародышей. Вычисления, проводимые по уравнениям для роста зародышей и степени превращения, представляют значительную трудность, но могут быть реализованы с помощью электронной вычислительной машины.

В предлагаемых теориях, как и в некоторых других, можно учитывать различные типы роста зародышей. Наши теории имеют то преимущество, что их легче применить к случаю, когда учитывается перекрывание зародышей; таким образом, с их помощью можно достаточно точно описывать не только первые стадии, но и весь процесс превращения. Однако с помощью наших теорий нельзя точно описать пространственные связи между зародышами. В этом отношении они уступают теориям Хасимото [19, 21], которые, к сожалению, слишком трудно использовать в практических целях. В частности, в рамках наших теорий нельзя построить модель процесса фрагментации, которую нередко связывают с зародышеобразованием по разветвленному цепному механизму. Зато они позволяют выявить различные свойства процессов размножения зародышей, такие, как растрескивание твердого вещества или просто образование дислокаций перед поверхностью раздела, и ряд других возможных эффектов, перечисленных Янгом [4]. Другое преимущество наших теорий — не только их более широкая применимость, но и ясный физический смысл моделей, на которых они основаны. Например, вводимые константы соответствуют элементарным процессам, в которых отсутствует какая-либо неопределенность.

Относительную громоздкость полученной совокупности формул следует все же признать нормальной, учитывая сложный характер процессов зародышеобразования по разветвленному цепному механизму. Расчеты проводились с целью получить буквенные выражения, описывающие изменение каких-либо кинетических параметров. Другой путь, конкурирующий с интегрированием с помощью преобразований Лапласа, — нахождение разложения в сходящийся ряд по способу, изложенному в разд. 9.3.2. С практической точки зрения, в частности для численных расчетов, разложение в ряд, по-видимому, целесообразнее использовать *в случае зародышей в форме дисков*. Как и в случае уравнений для реакций, обусловленных зародышеобразованием в объеме жидкости (гл. 9), можно найти общее решение различных интегральных уравнений, которое справедливо и для уравнений из разд. 12.4—12.6.

Математические выражения, к которым приводят наши теории, в отдельных случаях оказываются родственными с другими законами цепного зародышеобразования, что, вообще говоря, неудивительно, так как некоторые исходные гипотезы являются общими. Поскольку различные константы, фигурирующие в выведенных нами уравнениях, имеют точный смысл, чего

нельзя сказать о некоторых ранних теориях, полезно отметить такое сходство, если оно имеется. В табл. 12.6 указаны все соответствия между законами зародышеобразования по цепному механизму, встречающимися в литературе, и нашими уравнениями. Правда, это относится лишь к простейшим закономерностям, так как, например, в случае первичного зародышеобразования по степенному закону такая аналогия отсутствует. Более того, совпадение наблюдается только для тех уравнений, в которых α_f принята равной α .

Таблица 12.6

СВЯЗЬ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ ЗАКОНАМИ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ,
ПРОИСХОДЯЩЕГО ПО РАЗВЕТВЛЕННОМУ ЦЕПНОМУ МЕХАНИЗМУ

Наличие математической аналогии между различными законами цепного зародышеобразования, описанными в литературе, и теоретическими уравнениями, полученными в этой главе, или другими кинетическими законами обозначено черным квадратом.

Зародышеобразование		p	Теория Гарнера и Хайлса		Теория Прюта и Томкинса		Теория Хилла			Теория Хасимото [20]				
			1-я	2-я	1-я	2-я	1-я гипотеза			одномерная	двухмерная	трехмерная		
							одномерная	двухмерная	трехмерная					
Теории зародышеобразования по цепному механизму, разработанные в настоящей главе	нити	мгновенное	0											
			1				■				■			
			2											
		зародышеобразование по 1 порядку за счет активации потенциальных центров или зародышеобразование с одинаковой вероятностью с постоянной скоростью	0					■				■		
			1											
			2											
	диски	мгновенное	0											
			1						■				■	
		с постоянной скоростью	0						■					■
			1											
	распространение теории	мгновенное	(0)											
		с постоянной скоростью	(0)								■			■
Обычный автокатализ	по первому порядку в отношении реагентов и продуктов					■								

Что касается практического использования выведенных уравнений, то мы не ставили своей задачей разработать все возможные методы интерпретации экспериментальных данных, ограничившись лишь построением некоторых теоретических кривых. По-видимому, более широкие разработки просто неоправданы ввиду некоторой неопределенности во взглядах на реальность процессов зародышеобразования по разветвленному цепному механизму.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гарнер В., Химия твердого состояния, ИЛ, М., 1961.
2. Болдырев В. В., Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ, Изд-во Томского ун-та, Томск, 1963.
3. Павлюченко М. М., Продан Е. А. (ред.), Гетерогенные химические реакции, изд-во «Наука и техника», Минск, 1965.
4. Янг Д., Кинетика разложения твердых веществ, изд-во «Мир», 1969.
5. Garner W. E., Hailes H. R., Proc. Roy. Soc., A 139, 576—595 (1933).
6. Hailes H. R., Trans. Faraday Soc., 29, 544—549 (1933).
7. Prout E. G., Tompkins F. C., Trans. Faraday Soc., 40, 488—498 (1944).
8. Macdonald J. Y., J. Chem. Soc., 1936, 832—847.
9. Bond W. D., J. Phys. Chem., 66, 1573—1577 (1962).
10. Болдырев В. В., Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ, Изд-во Томского ун-та, Томск, 1958.
11. Simchen E. A., J. chim. phys., 58, 596—601 (1961).
12. Bircumshaw L. L., Harris I., J. Chem. Soc., 1948, 1898—1902.
13. Vaughan J., Phillips L., J. Chem. Soc., 1949, 2741—2745.
14. Bircumshaw L. L., Edwards J., J. Chem. Soc., 1950, 1800—1809.
15. Galwey A. K., Jacobs P. W. M., Trans. Faraday Soc., 56, 581—590 (1960).
16. Pannetier G., Courtine P., Bugli G., Bull. Soc. chim., 1963, 2850—2855.
17. Prout E. G., Tompkins F. C., Trans. Faraday Soc., 42, 468—472 (1946).
18. Hill R. A. W., Trans. Faraday Soc., 54, 685—690 (1958).
19. Hashimoto S., Nippon Kagaku Zasshi, 82, 1320—1324 (1961).
20. Hashimoto S., Nippon Kagaku Zasshi, 82, 1456—1461 (1961).
21. Hashimoto S., Nippon Kagaku Zasshi, 82, 1605—1611 (1961).
22. Galwey A. K., Jacobs P. W. M., Proc. Roy. Soc., A 254, 455—469 (1960).

ДОПОЛНЕНИЯ

Подробно рассмотрев различные классы гетерогенных реакций, проходящих на поверхности раздела, целесообразно обратиться к приемам, которые позволили бы упростить интерпретацию хода процессов.

Предыдущие главы, посвященные этим классам реакции, не закончены и в дальнейшем могут быть дополнены по мере развития теории для менее типичных процессов. Точно так же и материал настоящей главы, изложенный в возможной в настоящее время форме, следует рассматривать не более как предварительный и требующий дальнейшей разработки.

В конечном итоге следовало бы создать теорию, описывающую такие сложные процессы, как зародышеобразование различных типов, взаимное наложение множества реакционных поверхностей раздела, влияние диффузионных процессов и т. д. Венцом такой теории могли бы послужить графики, аналогичные представленным в гл. 8—12, но иллюстрирующие более сложные явления. Весьма полезно было бы также сопоставить экспериментальные результаты с математическими моделями, соответствующими изучаемым реакциям и учитывающими те различные факторы, которые могут существенно влиять на отклонение системы от идеальной. Такое сопоставление, вероятно, позволило бы выявить возможные противоречия между описанием системы и ее поведением.

Однако современный уровень знаний вынуждает нас ограничиться лишь нахождением отдельных закономерностей, касающихся, с одной стороны, некоторых сложностей (правда, несколько искусственных) в вопросе возникновения зародышей, их локализации или роста и, с другой стороны, различных модификаций процессов, обусловленных диффузионными явлениями.

Что касается первого вопроса, то в разд. 7.5 в какой-то мере рассматривались различные закономерности, цитированные в литературе. Некоторые работы содержат полную таблицу этих закономерностей [1—5]. Поскольку последние не имеют общего характера, они здесь не обсуждаются. Поэтому обратимся к некоторым диффузионным эффектам.

Сначала рассмотрим, главным образом, некоторые малоизвестные детали, относящиеся к общей скорости реакции, которой сопутствуют диффузионные процессы. Эти детали в определенных аспектах уже обсуждались в гл. 5. Однако все расчеты относились только к *мгновенной скорости* реакции. Цель такого подхода — выбор области, в границах которой гарантирована надежность измерений. В настоящей главе, как и в гл. 8—12, учитывается *общая скорость* процесса, т. е. изменение мгновенной скорости как функции времени. Одна из задач — выявление признаков, указывающих на искажение в системе, несмотря на принятые предосторожности. Необходимость в обсуж-

дении этих вопросов естественно вытекает из глав, рассматривающих общую скорость процессов.

Основная часть данной главы посвящена скорости процессов, лимитированных частично реакцией на поверхности раздела и частично диффузией через слой твердого продукта в случае одновременного начала реакции по всей поверхности. Вторая, очень короткая часть позволит затем качественно оценить влияние диффузии на общую скорость процессов.

13.1. РОЛЬ ДИФФУЗИИ И ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА

Когда в ходе реакции выделяется твердый продукт, он образует постепенно утолщающуюся пленку, которая препятствует свободной диффузии реагентов и жидких продуктов. Принято считать, что при малой скорости диффузии она играет важную лимитирующую роль, например, в большинстве реакций окисления, сульфидирования и в процессах, известных как «потускнение металлов». Для каждого из этих случаев найдены закономерности, удовлетворительно описывающие явления и имеющие вид логарифмических и параболических зависимостей и т. д.

Рассмотрим случай, когда диффузия не является лимитирующей стадией и скорость процесса зависит как от диффузии, так и от скорости реакции на поверхности раздела. Ограничимся простым примером, в котором реакция подчиняется элементарной кинетике, а диффузия — обычным макроскопическим закономерностям.

По сравнению с тем, что было раньше, следует сделать предположение о характере кинетики на границе раздела фаз, точнее, о характере зависимости между концентрацией или давлением реагентов и удельной скоростью процесса на границе раздела фаз. Это вызвано тем, что из-за медленной диффузии на поверхности раздела происходит изменение концентрации или давления реагентов, тогда как теория, изложенная в гл. 8—12, применяется только при постоянстве этих параметров.

Допустим, что зародышеобразование происходит мгновенно на всей поверхности реагента. Следует отметить, что эта гипотеза может привести к неточности в описании начальной фазы процесса, но эта ошибка быстро становится несущественной. Нерегулярности на реакционной поверхности раздела, обусловленные процессами зародышеобразования, в действительности довольно скоро исчезают под влиянием диффузии, которая способствует более интенсивному прохождению реакции в областях поверхности раздела, удаленных от зародышей; в результате происходит быстрое выравнивание глубины проникновения фронта реакции в различных точках поверхности.

В первом приближении можно сказать, что в условиях опыта скорость реакции пропорциональна разности ΔC_i между концентрацией на поверхности раздела и равновесной концентрацией:

$$k_i^* = h_{i1} \Delta C_i. \quad (13.1)$$

В этом уравнении k_i^* — удельная скорость на поверхности раздела, равная числу молей твердого реагента, исчезающего в единицу времени с единицы площади поверхности; h_{i1} — константа скорости реакции на поверхности раздела (индекс 1 означает, что реакция имеет первый порядок по реагенту или жидкому продукту).

Разность концентраций на поверхности раздела равна

$$\Delta C_i = \pm (C_i - C_e), \quad (13.2)$$

где знак *плюс* соответствует взаимодействию между твердым веществом и жидкостью по реакции типа $S_1 + F \rightleftharpoons S_2$, а знак *минус* — реакции разложения $S_1 \rightleftharpoons S_2 + F$.

В предположении квазистационарности процесса скорость диффузии реагирующих частиц через слой твердого продукта следует считать примерно равной скорости реакции. Более строго, это означает, что поток Φ_i в область поверхности раздела равен скорости реакции на поверхности раздела:

$$\Phi_i = k_i^* \quad (13.3)$$

Однако необходимо помнить, что в данном случае гипотеза квазистационарности сводится к допущению, что жидкость не может накапливаться в твердом веществе.

Гипотеза, изложенная в работе [6], довольно близка классической гипотезе Вагнера, из которой вытекает параболическая зависимость для процесса окисления, применимая не только к процессам потускнения, но и во всех случаях, когда образование твердого продукта в ходе реакции приводит к замедлению диффузии. Эта зависимость распространяется как на компактные, так и на пористые продукты при условии, что диффузия жидкости описывается теми же законами. В этом случае коэффициент диффузии D приобретает смысл макроскопической константы, учитывающей коэффициент диффузии в жидкости и размеры пор в твердом продукте [гл. 4, формула (4.8)].

13.1.1. Реагент в форме пластинки

Если реагент ограничен плоской поверхностью (схема на рис. 13.1), то можно легко выразить скорость диффузии как функцию D и концентрации C в жидкой гомогенной фазе. Для простоты можно принять, что процесс подчиняется закону эквивалентной диффузии (разд. 5.3.1.3). Обозначив глубину проникновения фронта реакции, т. е. толщину слоя продукта, через x , получим

$$\Phi_i = \pm D \frac{C - C_i}{x}, \quad (13.4)$$

где C — концентрация в жидкой фазе, внешней по отношению к твердому веществу. Условия выбора положительного или отрицательного знака идентичны условиям, используемым для уравнения (13.2).

Комбинируя уравнения (13.1) — (13.4), находим

$$h_{i1}(C_i - C_e) = D \frac{C - C_i}{x}. \quad (13.5)$$

По аналогии с уравнением (13.2) удобно ввести обозначение

$$\Delta C = \pm (C - C_e), \quad (13.6)$$

что после перегруппировки позволяет получить

$$\Delta C_i = \frac{D}{h_{i1}x + D} \Delta C. \quad (13.7)$$

Если v_{MS} — молярный объем твердого реагента, то

$$k_i^* = \frac{1}{v_{MS}} \frac{dx}{dt}. \quad (13.8)$$

Из уравнений (13.1), (13.7) и (13.8) следует

$$\frac{1}{v_{MS}} \frac{dx}{dt} = h_{i1} \frac{D \Delta C}{h_{i1}x + D}. \quad (13.9)$$

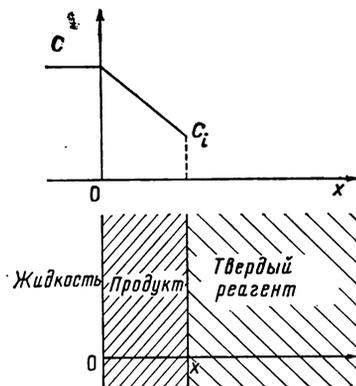


Рис. 13.1.

После перегруппировки и интегрирования реакция на плоской поверхности описывается выражением

$$h_{i1} \frac{x^2}{2} + Dx = v_{MS} h_{i1} D \Delta C t. \quad (13.10)$$

При толщине пластинки $2a_0$ можно использовать следующие параметры:

$$\alpha = \frac{x}{a_0} \quad (13.11)$$

и

$$\tau = \frac{2v_{MS} D \Delta C}{1 + \lambda_P a_0^2}, \quad (13.12)$$

где

$$\lambda_P = \frac{2D}{a_0 h_{i1}}. \quad (13.13)$$

Упрощенное выражение запишется в виде

$$\tau = \frac{\alpha^2 + \lambda_P \alpha}{1 + \lambda_P}. \quad (13.14)$$

На рис. 13.2 и 13.3 в приведенных координатах представлены теоретические кривые для разных значений параметра λ_P .

Уравнение (13.14) может иметь два предельных выражения. Если коэффициент диффузии или, в более общем случае, параметр λ_P велик ($\lambda_P \rightarrow \infty$), то

$$\alpha = \tau. \quad (13.15)$$

Данное выражение учитывает тот тривиальный факт, что при постоянных температуре и концентрации скорость реакции постоянна и соответствует истинной удельной скорости на поверхности раздела.

Если, наоборот, параметр λ_P мал ($\lambda_P \rightarrow 0$), то

$$\alpha^2 = \tau. \quad (13.16)$$

Такая параболическая зависимость описывает процесс потускнения металлов, причем общая скорость процесса лимитируется скоростью диффузии.

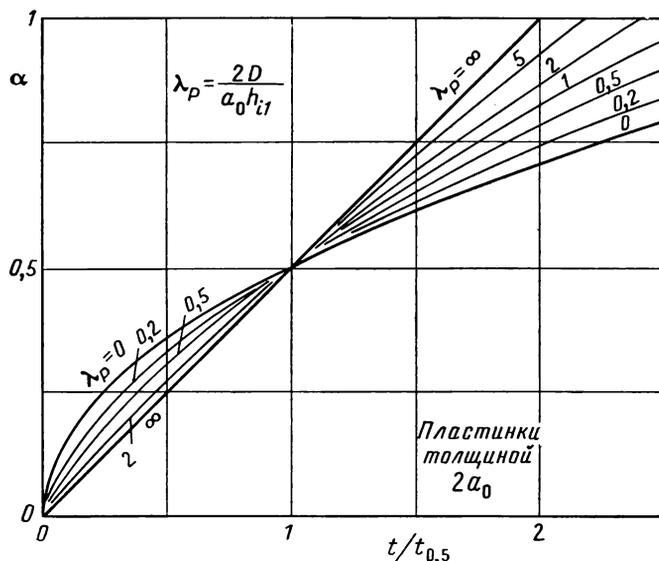
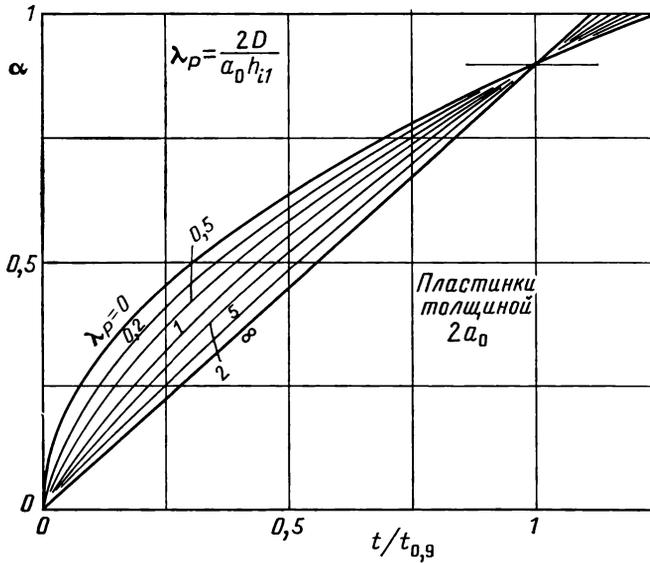


Рис. 13.2. Реакция на поверхности раздела и диффузия в твердый продукт. Пластинки. Зависимость глубины реакции от приведенного времени $t/t_{0,5}$.



Р и с. 13.3. Реакция на поверхности раздела и диффузия в твердый продукт. Пластины. Зависимость глубины реакции от приведенного времени $t/t_{0,9}$.

Эти расчеты, аналогичные предыдущим, но несколько более сложные, справедливы в том случае, если реакция на поверхности раздела подчиняется менее простым закономерностям, чем соотношение (13.1).

13.1.2. Реагент в форме сферы

Можно провести аналогичный расчет для сфер радиусом a_0 . Пусть a — радиус сферы, окружающей реагент, еще не прореагировавший за время t , и z — расстояние от некоторой точки сферы до ее центра (рис. 13.4).

Для случая диффузии через твердый продукт по гипотезе квазистационарности налагается условие, чтобы в каждый момент времени количество вещества, которое диффундирует через поверхность сферы радиусом z , было равно количеству вещества, превращенному в этот момент в ходе химической реакции.

Если $\Phi(z)$ — поток диффузии, т. е. скорость диффузии в единицу времени через поверхность сферы радиусом z , то

$$4\pi z^2 \Phi(z) = 4\pi a^2 k_i^* \tag{13.17}$$

После упрощения можно записать уравнение диффузии

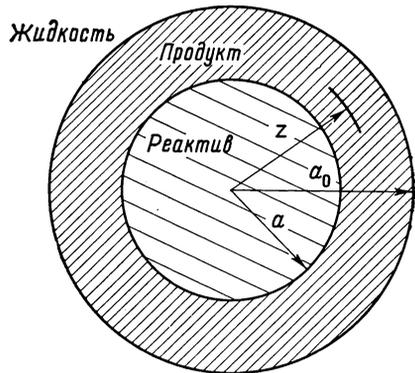
$$\Phi(z) = D \frac{dC(z)}{dz}, \tag{13.18}$$

откуда

$$k_i^* a^2 \frac{dz}{z^2} = D dC(z). \tag{13.19}$$

В результате интегрирования с учетом граничных условий

$$C(z) = C_i \quad \text{для } z = a$$



Р и с. 13.4.

и

$$C(z) = C \quad \text{для } z = a_0$$

после некоторых преобразований получим

$$k_i^* = \pm D(C - C_i) \frac{a_0}{a(a_0 - a)}. \quad (13.20)$$

Заменяя k_i^* выражением, полученным из формулы (13.1), можно найти уравнение, разрешимое относительно C_i :

$$C_i = \frac{h_{i1}C_e + DC \frac{a_0}{a(a_0 - a)}}{h_{i1} + D \frac{a_0}{a(a_0 - a)}}. \quad (13.21)$$

Таким образом, оказывается, что ΔC_i и ΔC , входящие в уравнения (13.2) и (13.6), связаны соотношением

$$\Delta C_i = \Delta C \frac{Da_0}{Da_0 + h_{i1}a(a_0 - a)}. \quad (13.22)$$

С другой стороны, нетрудно получить аналогичное уравнению (13.8) выражение, связывающее скорость на поверхности раздела с изменением величины a :

$$k_i^* = -\frac{1}{v_{MS}} \frac{da}{dt}. \quad (13.23)$$

Из двух последних уравнений следует

$$-\frac{1}{v_{MS}} \frac{da}{dt} = k_{i1} \frac{Da_0 \Delta C}{Da_0 + h_{i1}a(a_0 - a)}. \quad (13.24)$$

Интегрируя это выражение, получим

$$h_{i1}(a_0 - a)^2(a_0 + 2a) + 6Da_0(a_0 - a) = 6v_{MS}h_{i1}a_0D\Delta Ct. \quad (13.25)$$

Далее, нужно найти формулу, связывающую степень превращения α и время t . Принимая

$$\zeta = a/a_0 \quad (13.26)$$

и

$$\tau = \frac{6v_{MS}D\Delta C}{(1 + \lambda_S)a_0^2} t, \quad (13.27)$$

где

$$\lambda_S = \frac{6D}{a_0 h_{i1}}, \quad (13.28)$$

можно преобразовать уравнение (13.25) к виду

$$(1 - \zeta)^2(1 + 2\zeta) + \lambda_S(1 - \zeta) = (1 + \lambda_S)\tau. \quad (13.29)$$

В свою очередь α и ζ связаны выражением

$$1 - \alpha = \zeta^3. \quad (13.30)$$

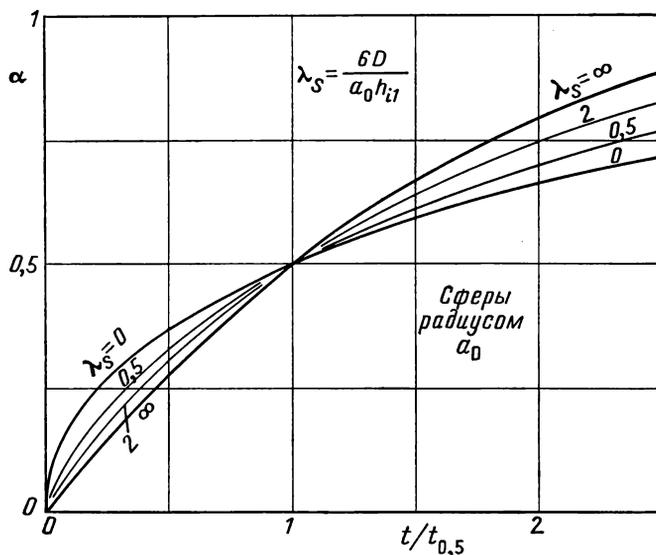
Таким образом, получаем систему из двух уравнений (13.29) и (13.30), связывающих α и τ , на основе которой можно построить теоретические кривые, изображенные на рис. 13.5 и 13.6.

Крайние кривые соответствуют двум случаям: 1) скорость диффузии велика и не лимитирует скорость процесса ($\lambda_S \rightarrow \infty$); 2) диффузия является лимитирующей стадией процесса ($\lambda_S \rightarrow 0$).

Первый случай соответствует классической зависимости, описывающей одновременное начало реакции по всей поверхности сферы без учета диффузии. Уравнение (13.29) для $\lambda_S \rightarrow \infty$ преобразуется к виду

$$1 - \zeta = \tau. \quad (13.31)$$

С учетом уравнения (13.30) определяем, что порядок реакции равен $2/3$ [уравнение (8.19)].



Р и с. 13.5. Реакция на поверхности раздела и диффузия в твердый продукт. Сферы. Зависимость глубины реакции от приведенного времени $t/t_{0,5}$.

Во втором случае уравнение (13.29) сводится к

$$(1 - \zeta)^2 (1 + 2\zeta) = \tau. \tag{13.32}$$

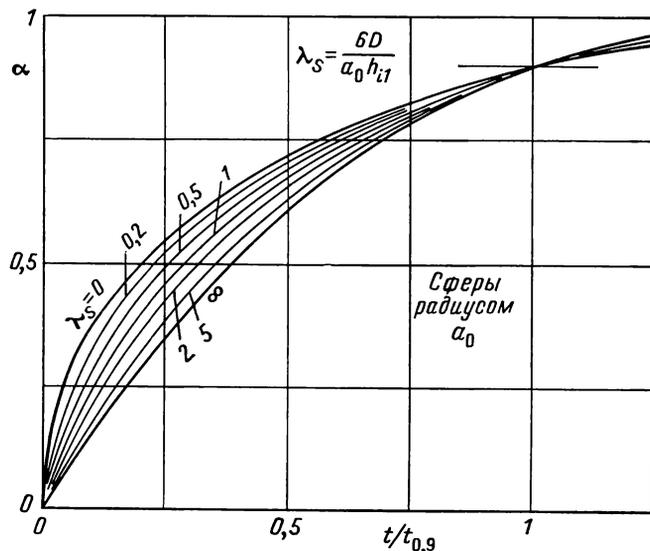
После преобразования имеем

$$1 - 3\zeta^2 + 2\zeta^3 = \tau, \tag{13.33}$$

откуда с помощью уравнения (13.30) получим

$$(1 - \alpha) - \frac{3}{2} (1 - \alpha)^{2/3} = \frac{\tau}{2} - \frac{1}{2}. \tag{13.34}$$

Это уравнение неоднократно было использовано, правда с другими обозначениями, для описания реакции сферических частиц в случае, когда диффузия в твердом продукте полностью определяет скорость процесса [7, 8].



Р и с. 13.6. Реакция на поверхности раздела и диффузия в твердый продукт. Сферы. Зависимость глубины реакции от приведенного времени $t/t_{0,9}$.

13.1.3. Изменения термического инкремента

В разд. 5.4.5 упоминался особый характер реакций, в которых одновременно проходят процессы на поверхности раздела и диффузия через твердый продукт. Особенности этих реакций связаны с изменениями термического инкремента. Теория, изложенная в двух предыдущих разделах, позволяет объяснить эти изменения.

Будем исходить, например, из уравнения (13.10), в котором x заменен на $a_0\alpha$ [уравнение (13.11)]. Производная по времени при постоянной температуре $\partial\alpha/\partial t$ выражает скорость реакции. Вторая частная производная может быть записана в виде

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{\partial\alpha}{\partial t} = \frac{a_0 h_{i1} \frac{dD}{dT} \frac{1}{D} + D \frac{dh_{i1}}{dT} \frac{1}{h_{i1}}}{a_0 \alpha h_{i1} + D}. \quad (13.35)$$

Левая часть этого уравнения входит в уравнение Аррениуса в виде кажущейся энергии активации процесса $E(\alpha, T)$ при некоторых значениях α и T :

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{\partial\alpha}{\partial t} = \frac{E(\alpha, T)}{RT^2}. \quad (13.36)$$

Числитель уравнения (13.35) содержит энергию активации или, иначе говоря, термический инкремент E_D диффузии через твердый продукт и истинную энергию активации E_i процесса на поверхности раздела:

$$E_D = RT^2 \frac{d}{dT} \ln D, \quad (13.37)$$

$$E_i = RT^2 \frac{d}{dT} \ln h_{i1}. \quad (13.38)$$

Окончательно получим

$$E(\alpha, T) = \frac{h_{i1} a_0 \alpha E_D + D E_i}{h_{i1} a_0 \alpha + D}. \quad (13.39)$$

Уравнение (13.39) показывает изменение в узком температурном интервале кажущегося термического инкремента $E(\alpha, T)$ по мере прохождения реакции. При постоянной глубине протекания реакции $E(\alpha, T)$ зависит от температуры, из чего следует, что на аррениусовском графике экспериментальные точки не должны лежать на прямой. Отметим, что уравнение (13.39) полезно при количественной обработке экспериментальных данных.

13.1.4. Выводы

Рассмотренные уравнения представляют собой лишь некоторые приближения ввиду использования обычной аппроксимации законов диффузии и простой зависимости скорости на поверхности раздела от концентраций или давлений. Полезность этих уравнений для относительно точных описаний хода процесса очевидна в случаях, когда по мере прохождения реакции такая оценка диффузии становится все более трудной. Они описаны в литературе [9, 10]. Например, Трамбуз провел тщательное рассмотрение двух различных гипотез [9]; формально полученные им уравнения идентичны представленным выше.

Можно распространить расчеты на случай, для описания которого требуются более общие гипотезы по сравнению с рассмотренными.

Так, если реагент, имеющий форму сферы, участвует в реакции, скорость которой лимитирована только диффузией, то можно использовать несколько вариантов расчета изменения объема реагента и продукта. Этот вопрос обсуждался в работе Левеншпиля [8], а расчеты были проведены Картером [11]. Заметим, что стимулом к разработке этих методов послужили идеи Валенси. Интересно попытаться применить математическую обработку

к случаю, когда скорость диффузии сравнима со скоростью химической реакции. Уравнение Картера, которое сводится к выражению (13.34), в случае если объем твердого продукта равен объему реагента, играет в обобщенной теории ту же роль, что и уравнение (13.34) в теории, изложенной выше.

С другой стороны, Рено и Бессон [12], изучавшие реакции на плоских поверхностях, обратили внимание на модификации, которым подвержена параболическая зависимость для потускнения, например, когда лимитирующей стадией процесса может быть не только диффузия. Так, если глубина протекания реакции и время связаны соотношением

$$\alpha^* = \text{const} \cdot t, \quad (13.40)$$

то показатель степени n , равный 2 в случае потускнения, принимает значения между 2 и 1. Было бы интересно найти связь между параметром λ_p , определенным выше, и показателем степени.

Кроме того, можно попытаться применить расчеты, описанные в разд. 13.1.1 и 13.1.2, для пластинок различной толщины или сфер, размер которых подчиняется тому или другому гранулометрическому распределению.

13.2. РАЗЛИЧНЫЕ СЛУЧАИ НАЧАЛЬНОГО УСКОРЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

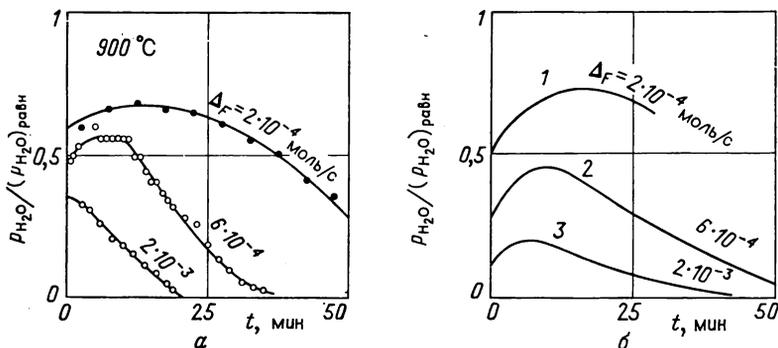
Этот раздел посвящен рассмотрению различных мало известных случаев, которые могут объяснить ускорение гетерогенных превращений на первых стадиях. В случае твердых веществ существование периода ускорения обычно объясняется процессами зародышеобразования (гл. 9—12). Вероятно, в некоторых частных случаях это ускорение может быть обусловлено различными причинами.

Первая причина — фрагментация твердого реагента, что фактически означает увеличение реакционной поверхности. Интуитивно такое объяснение кажется самым естественным; оно подразумевалось в ряде гипотез, предложенных в первых работах по кинетике гетерогенных реакций. Бесспорно, фрагментация может служить причиной некоторого ускорения. Это убедительно показано для процесса сгорания угля [13, 14]. Можно отметить, что этот тип процесса, по крайней мере формально, по характеру приближается к зародышеобразованию по разветвленному цепному механизму: зародыши в форме дисков (гл. 12) как бы соответствуют трещинам, обусловленным фрагментацией. Возможно, появление теории зародышеобразования по разветвленному цепному механизму вызвано, по крайней мере частично, желанием найти математическую модель, пусть частную и косвенную, но описывающую эффект фрагментации. В одной из наиболее развитых теорий, относящихся к этому вопросу, Хасимото [15] пытается согласовать модели фрагментации и цепного зародышеобразования.

Вторая причина — более косвенная; первые попытки разобраться в ней сделаны лишь сравнительно недавно. При восстановлении с помощью водорода образцов различных минералов железа, форма которых приближается к сферическому блоку, наблюдали ускорение реакции в ходе превращения юстита в железо [16, 17]. В качестве примера на рис. 13.7, *a* представлены некоторые результаты по изучавшимся минералам. Хорошо известно, что процессы зародышеобразования не принадлежат к числу лимитирующих и никак не проявляются в ходе рассматриваемой реакции при 700—1000 °С и 1 атм [18, 19]. При прямом наблюдении не было выявлено каких-либо признаков зародышеобразования, как, впрочем, и фрагментации.

В действительности, восстановление сопровождается увеличением пористости образца, причем твердый продукт (железо) имеет меньший объем, чем реагент. Это увеличение пористости способствует все большему возрас-

танию скорости диффузии газа восстановителя к реагенту по мере прохождения реакции, чем и объясняется начальное ускорение. Расчеты, которые слишком громоздки, чтобы их приводить здесь [16, 17], позволяют с помощью электронных вычислительных машин найти форму экспериментально наблюдаемых кривых (рис. 13.7, б).



Р и с. 13.7. Ускорение реакции при восстановлении вюстита водородом [16, 17].

По ординате отложено отношение парциального давления паров воды в газовом потоке на выходе из реактора к давлению при термодинамическом равновесии. Это отношение — мера скорости восстановления.

а — результаты, полученные при различной подаче ΔP водорода на образцах минералов из Дагомеи (●) и Нигера (○), предварительно восстановленных в вюстит; б — теоретические кривые для различных значений параметров, построенные на основе предположения, что увеличение пористости, влияющей на диффузию, приводит к ускорению восстановления.

Таким образом, при интерпретации кривых, характер которых указывает на ускорение процесса, следует принимать во внимание, что лимитирование скорости процесса зародышеобразованием — не единственно возможное объяснение. В определенных случаях ускорение можно отнести за счет изменения текстуры твердого вещества, которое приводит к увеличению реакционной поверхности или облегчает диффузионные процессы. Эти эффекты, особенно второй из них, связаны с пористостью твердого реагента. Именно поэтому по возможности следует избегать использования таких образцов для кинетических измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гарнер В., Химия твердого состояния, ИЛ, М., 1961.
2. Болдырев В. В., Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ, Изд-во Томского ун-та, Томск, 1958.
3. Trambouze M. T., Thèse, Université de Paris, 1962, tabl. 1, p. 33—37.
4. Павлюченко М. Т., Продан Е. А. (ред), Гетерогенные химические реакции, изд-во «Наука и техника», Минск, 1965.
5. Янг Д., Кинетика разложения твердых веществ, изд-во «Мир», М., 1969.
6. Delmon B., Thèse, Université de Louvain, 1959.
7. Pannetier G., Abegg J. L., Guénot J., Bull. Soc. chim., 1961, 2126—2131.
8. Левеншиль О., Инженерное оформление химических процессов, изд-во «Химия», 1969.
9. Trambouze M. T., Thèse, Université de Paris, 1962, chap. IV.
10. Seth B. B. L., Ross H. U., Trans. Metall. Soc. A.I.M.E., 233, 180—185 (1965).
11. Carter R. E., J. Chem. Phys., 34, 2010—2015 (1961).
12. Besson J., Renaud M., Bull. Soc. chim., 1966, 3144—3145.
13. Bonnetain L., Hoynant G., Dans «Les Carbones» (publié par le Groupe Français d'Etude des carbones), 2, Masson, Paris, 1965, p. 277—385.
14. Donnet J. B., Dans «Les Carbones» (publié par le Groupe Français d'Etude des carbones), 2, Masson, Paris, 1965, p. 737—777.
15. Hashimoto S., Nippon Kagaku Zasshi, 82, 1605—1611 (1961).
16. Coudurier L., Delmon B., C.R. Acad. Sci., 264, Série C, 373—375 (1967).
17. Coudurier L., Delmon B., Bonnier E., Rev. métal., 64, 929—943 (1967).
18. Moreau J., Bardolle J., Bénard J., Rev. métal., 48, 3 (1951).
19. Хауффе К., Реакции в твердых телах и на их поверхности, ИЛ, М., 1962.

Глава 14

ВЫВОДЫ

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Пусть читателя не удивляет содержание и построение этой книги. Все, что отличает ее от работ, публикуемых в настоящее время, связано с относительно необычными целями, которые преследовал автор. Чаще всего в таких работах стремятся дать законченное описание определенной области знания. Эта же книга вместо абсолютно полной сводки данных содержит элементы, которые позволят экспериментатору получить новые сведения о гетерогенных реакциях. Книга не освещает современное состояние исследуемого вопроса, а смотрит в будущее, в результате, мы думаем, она скоро устареет, но устареет благодаря выдвинутым в ней идеям.

Признание, что эта работа должна сыграть роль отправной точки для будущего развития, может показаться чересчур смелым. Конечно, в быстро развивающейся области науки цели, уже достигнутые, в качестве отправных точек для новых исследований могут казаться заурядными, даже тривиальными по сравнению с тем, что подсказывает подчас интуиция. Это впечатление может быть очень сильным, особенно если в соседней области науки происходит значительный прогресс. Однако, если мы хотим развить более общую теорию, использование уже известных элементов знания необходимо, тем более что в рамках этой общей теории каждый из них приобретает новый, более ясный смысл, и их связь становится убедительнее и динамичнее.

Итак, нашей целью было, во-первых, дать отчетливую картину основных принципов кинетики гетерогенных реакций, во-вторых, использовать следствия из ее законов для приемлемых рекомендаций, касающихся экспериментальной практики, и в-третьих, найти некоторые средства, которые позволили бы упростить интерпретацию результатов.

Прочитав эту книгу, читатель будет иметь ясное представление о характере гетерогенных реакций, скорость которых лимитирована процессами на поверхности раздела. Каков бы ни был масштаб развития вопроса, это представление можно сохранить благодаря определенным упрощениям. Учитывая полное отсутствие работ в смежных областях, по-видимому, более эффективно для прогресса идей рассматривать лишь в незначительной степени те осложнения, которые могут исказить фундаментальное изображение процессов.

Однако для правильной оценки теоретических разработок следует обратить внимание на те ограничения, которые являются результатом сделанных упрощений.

ИЗУЧЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

При изучении основных характеристик процессов важно четко различать, какие из них проявляются в гомогенных реакциях, а какие — в гетерогенных. Конечно, модель реакционной поверхности раздела, сведенная к идеальной плоскости, которая с одной стороны абсолютно доступна для

молекул жидкости, а другой стороной примыкает к абсолютно упорядоченному ансамблю частиц твердого вещества, слишком упрощенна. Однако эта модель отвечает наиболее определенным требованиям, согласно которым, во-первых, гетерогенная реакция протекает в плоскости, а гомогенная — в объеме и, во-вторых, эта плоская поверхность изменяется по мере протекания реакции вследствие ее распространения внутрь твердого вещества.

В случае гомогенных реакций основное внимание уделяется элементарным процессам превращений или ассоциаций молекул, которые определяют кинетику общего процесса, а в случае гетерогенных реакций — другим кинетическим эффектам, обусловленным макроскопическими процессами изменения двумерной поверхности реакции и иногда слишком медленной диффузией. Именно в этих эффектах следует искать микроскопические процессы, аналогичные фундаментальным процессам гомогенной химии. Учитывая современный уровень знаний, пока преимущественно рассматриваются макроскопические эффекты; в этом отношении настоящая работа не является исключением: представленные в ней кинетические кривые соответствуют макроскопическим процессам.

Конечной целью все же остается анализ микроскопических процессов. Как и в гомогенной химии, изменение скорости реакции в зависимости от экспериментальных условий отражает с достаточной точностью образование промежуточных соединений, необходимых при изменении валентностей и перестановке самих ковалентных связей. Глубокое понимание взаимодействий между твердым реагентом и веществами, которые его окружают, возможно только с помощью тщательного кинетического анализа. В этой книге нам хотелось дать указания, полезные для достижения этой цели.

В настоящее время сведения о гетерогенных реакциях не позволяют указать определенное направление исследований в этой области. Единственное, что можно отметить: методология должна обязательно учитывать своеобразие гетерогенных реакций по сравнению с другими химическими явлениями. По-видимому, этот путь наиболее перспективен.

Прежде всего непременно следует устранить искажающие эффекты, обусловленные слишком медленной *диффузией* вещества или тепла. Это можно сделать, используя достаточно точные и часто относительно простые теоретические и экспериментальные способы.

Изучение *химических процессов* даже для простейших реакций всегда относительно трудно. Сложность его сразу становится очевидной уже при исследовании гомогенных явлений.

ФИЗИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

В исследовании гетерогенных процессов существенную роль играют хорошо разработанные *физические измерения*, потому что прежде всего именно они позволяют с достаточной точностью описывать состояние твердого вещества. Твердое вещество характеризуется не только собственно химическими свойствами (состав, степень чистоты, реакционность). К этому следует добавить также данные по дифракции рентгеновских лучей, электронов или нейтронов, данные оптической или электронной микроскопии, показатели текстур (пористость, удельная поверхность, диффузность линии на рентгенограмме), результаты измерений электропроводности и магнитных свойств (восприимчивость, магнитный резонанс) или спектроскопических измерений (в частности, инфракрасная спектроскопия) и т. д.

Сами кинетические измерения в равной степени нуждаются в результатах чисто физических измерений. В гл. 7 уже отмечалась их роль для изучения зародышеобразования и определения класса реакции. Именно физические измерения позволяют сделать первые шаги к интерпретации, чем, собственно, и обусловлена надежность последующих описаний процесса.

Физические методы, используемые в совокупности с кинетическими, должны быть полезны в выяснении механизма отдельных стадий реакции — поверхностных реакций, которые происходят в течение периода индукции и приводят к образованию зародышей и которые неизбежно сопровождаются различными модификациями свойств поверхности твердого реагента. Эти изменения можно обнаружить с помощью измерений электропроводности, магнитной восприимчивости или потенциала поверхности, а также с помощью магнитного резонанса или инфракрасной спектроскопии. Физические методы могут оказать также большую помощь при разрешении некоторых частных, теоретически важных проблем, например, речь идет об изучении строения реакционной поверхности раздела, об изучении структурных связей, которые существуют между твердыми веществами, ограничивающими эту поверхность раздела, или даже просто о непосредственном определении ее площади. Эти вопросы находятся на стадии исследования. В частности, очень полезно было бы узнать, в каких случаях точка контакта между реагентом и продуктом его реакции может играть роль зародыша, имеет ли в таком процессе значение структурное соответствие (эпитаксия).

При изучении гетерогенных реакций возникает еще целый ряд проблем. Так, каждый раз природа измеряемого параметра диктует выбор физической методики для его измерения. Направления возможных исследований столь многочисленны, что в данной работе их невозможно даже упомянуть.

Физические методы были разработаны значительно позже, так что не они сыграли решающую роль в интерпретации *гомогенных* реакций; зато в настоящее время они используются для изучения более сложных явлений и позволяют, например, обнаружить промежуточные соединения, имеющие важное кинетическое значение. В кинетике *гетерогенных* реакций рассматривается наипростейший уровень реакции и допускается самая грубая интерпретация, причем именно физические измерения позволяют описать твердый реагент и определить основные характеристики развития поверхности раздела.

Хотя физические методы и весьма плодотворны в кинетических исследованиях, следует, однако, опасаться их слепого использования в экспериментах, плохо продуманных с химической точки зрения. К сожалению, многие авторы не сумели избежать этого, что и объясняет частичную неэффективность физических методов. При кинетическом исследовании необходимо, чтобы физические измерения были тесно связаны с изучением развития химического процесса. Если оба подхода не могут быть реализованы на одном и том же образце, то нужно, проводя измерения, по меньшей мере быть уверенным в том, что в данный момент времени измеряемая величина соответствует кинетическому характеру химического превращения.

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В настоящее время для кинетического изучения существует два главных подхода. Каждый из них имеет свои недостатки и преимущества.

Методы изоляции при непосредственном измерении скорости зародышеобразования или продвижения поверхности раздела часто оказываются слишком трудоемкими. Но если единственной целью является определение *изменения* фундаментальных параметров в зависимости от экспериментальных условий, то эти методы несложно использовать и интерпретировать.

С другой стороны, *анализ совокупности кривых* сопряжен с некоторыми ограничениями. Прежде всего образец должен отвечать определенным требованиям к форме, размерам и гранулометрическому распределению, а это не так просто реализовать. В этом случае следует выдвигать различные гипотезы о типе реакций, которые не всегда могут быть проверены вещественно, как, например, в случае роста зародышей. Все математические

модели, описанные в настоящей работе, основаны на предположении, что в ходе процесса не происходит изменения объема при превращении реагента в твердый продукт, за исключением только явления, когда диффузия и продвижение поверхности раздела влияют на общую кинетику (разд. 13.1): практически не было проведено экспериментов, чтобы учесть это осложнение.

Самую большую трудность в анализе общего процесса представляет выбор нужной математической модели. Анализ возможен только в том случае, если точно известен класс исследуемой реакции. Бессмысленно пытаться применять теорию, относящуюся к зародышеобразованию на поверхности, к явлениям, обусловленным зародышеобразованием в объеме вещества или зародышеобразованием по разветвленному цепному механизму. Выбор математической модели практически никогда не может быть основан, как это делается в случае кинетики гомогенных реакций, на сходстве форм теоретической и экспериментальной зависимости. На графиках в гл. 9—12 представлено значительное число примеров, когда совершенно различные по смыслу теории приводят к аналогичным кривым. Во многих случаях такое сходство прямо вытекает из подобия математических формул: именно поэтому существует совпадение между *крайними* кривыми различных сеток. Приведем несколько примеров таких удивительных совпадений:

Кривая $B_{1(p1)} = 0,4$ (рис. 10.10) и кривая $B_{S(i)} = 100$ (рис. 11.15)

Кривая $B_{2(p1)} = 2$ (рис. 10.13) и кривая $A_{S(0)} = 200$ (рис. 11.26)

Кривая $B_{2(p1)} = 10$ (рис. 10.13) и кривая $A_{S(0)} = 100$ (рис. 11.26)

Кривая $B_{3(p1)} = 0,6$ (рис. 10.15) и кривая $A_{S(0)} = 100$ (рис. 11.26)

Кривая $B_{3(p1)} = 0,6$ (рис. 10.14) и кривая $A = \infty$ (рис. 12.9)

Кривая $B_{3(p1)} = 0,6$ (рис. 10.15) и кривая $A = \infty$ (рис. 12.10)

Кривая $B_{S(i)} = 3$ (рис. 11.15) и кривая $A = \infty$ (рис. 12.7)

Объясняется это тем, что различные теории часто имеют общие черты (например, сигмоидная форма кривых зависимости хода реакции от времени) и соответствующие функции содержат большое число параметров, в результате чего возрастает вероятность совпадения.

В гл. 7 приведены некоторые способы, позволяющие различать классы гетерогенных реакций. Можно надеяться, что значительный прогресс в кинетическом исследовании этих процессов приведет к нахождению других способов или, что предпочтительнее, к разработке общего метода определения механизмов. В частности, некоторые надежды можно возлагать на изучение совокупности следствий из различных теорий; при этом может оказаться, что теории, лучше описывающие эксперимент, будут и более характеристичными. Использование образцов, состоящих из зерен разных форм и размеров, иногда может быть весьма полезным; например, зародышеобразование на поверхности в противоположность зародышеобразованию в объеме зависит от размера зерен.

Несмотря на эти ограничения, не следует слишком уменьшать значение и полезность изложенных теорий. В действительности, они правильно описывают гетерогенные реакции, хотя и идеализированные, но совпадающие по характеру с экспериментальными. Они описывают изменения реакционной поверхности раздела с той же достоверностью, с какой реакции простых типов в кинетике гомогенных реакций описывают сложный характер гомогенных процессов. Построение этих теорий позволяет выявить различия между гетерогенной кинетикой и гомогенной кинетикой. Сам факт их существования свидетельствует об освобождении от представлений кинетики гомогенных реакций, которые довольно долго определяли характер развития теории гетерогенных реакций.

Методы, основанные на анализе общего процесса, отражают стремление получить с наименьшими затратами полную совокупность результатов и, что особенно важно, *абсолютное значение* основных параметров реакции. Это единственный способ оценки значения параметров в случае, если невозможно использовать методы изоляции.

Итак, при изучении кинетики процессов следует придерживаться синтетического подхода, т. е. *использовать одновременно методы изоляции и методы, основанные на анализе общего процесса*. Любую реакцию нельзя считать полностью изученной, пока не будут сопоставлены все полученные результаты. Этот синтез должен обеспечить возможность математического или графического описания зависимости глубины протекания реакции от самых различных экспериментальных условий. Такое описание необходимо в любом случае независимо от того, преследует ли оно чисто научные или прикладные цели.

ПЕРСПЕКТИВЫ

В свое время мы указали, *каким образом можно отделить химические процессы от вторичных эффектов*. Это дает возможность *количественно изучать* явления во многих случаях при использовании различных экспериментальных и математических приемов. Результаты, представленные в настоящей работе, в частности примеры, относящиеся к восстановлению окислов металлов, свидетельствуют о том, что даже ценой умеренных усилий можно довольно далеко продвинуться в интерпретации кинетических данных.

Хотя гетерогенные реакции в кинетическом отношении изучены гораздо меньше, чем гомогенные, имеющиеся сведения об этой области существенны, а некоторые экспериментальные результаты, полученные зачастую в результате довольно обстоятельных исследований, оказались весьма плодотворными. Общеизвестно, что исследования в области кинетики гетерогенных реакций нередко приводят к неопределенным или даже противоречивым выводам. В настоящее время эта область еще не настолько изучена, чтобы проводить глубокие теоретические обобщения, сравнимые по значительности с теми успехами, которые достигнуты в кинетике реакций в газообразной и жидкой фазах, и ставить достаточно серьезные прикладные задачи. Однако, учитывая те возможности, которые выявлены в настоящей работе, можно отчетливо представить себе широкие перспективы для химии твердых веществ как в практическом, так и в теоретическом плане.

Наш век называют веком атома, электроники и космоса. Но, по-видимому, это определение будет полным, если к нему добавить еще твердые вещества. В самом деле, лишь в последние два десятилетия начала проявляться природа твердого состояния и удалось выявить некоторые свойства твердых веществ, чрезвычайно важные в практике.

В настоящее время огромные усилия направлены на выяснение физической и химической природы процессов обработки твердых веществ, что крайне важно для обеспечения высокого качества продукции. При этом значительная роль отводится кинетическим исследованиям, направленным на отыскание точных условий, в которых происходит образование химической связи. Практическая польза таких результатов очевидна.

Химия твердого вещества уже обязана кинетике некоторыми своими успехами. К ним можно отнести контроль зародышеобразования при кристаллизации слитков и контроль текстуры сплавов. Предпринимаются попытки усилить сплавы с помощью кристаллов нитевидной формы, у которых прочность на разрыв близка к теоретическому значению. Получение таких сложных веществ, как и специальных керамик типа кристаллических стекол, основано или будет основано на исключительно тонком регулировании скоростей технологических процессов.

Кинетические исследования могут принести пользу и в других областях. Конечно, технологические операции часто проводят в таких условиях, когда решающую роль играют сопутствующие явления (например, диффузии). С другой стороны, правильное применение термодинамических законов, например в металлургии, нередко в значительной мере способствует оптимизации промышленных процессов. Положение, существующее в настоящее время, нельзя считать идеальным; непрерывное возрастание требований к качеству продукции вызовет необходимость в столь тонких процедурах, реализации которых потребует предварительных кинетических исследований. К таким задачам следует отнести повышение избирательности при очистке ряда элементов и соединений, в частности, когда промежуточной стадией является образование и диссоциация летучего вещества (метод Ван Аркеля и Монда). К важным проблемам можно отнести также остановку некоторых реакций на нужной стадии, как это уже сделано в случае сульфатизирующего обжига, и проведение новых реакций с помощью искусственного зародышеобразования. Возможность контролировать текстуру вещества открывает широкие перспективы для изготовления подложек катализаторов или более эффективных катализаторов, а также для получения порошков, служащих исходным материалом в производстве специальных керамик и красок. Контролировать текстуру — фактически означает контролировать зародышеобразование и продвижение реакционной поверхности раздела. Уже сейчас ясно, что искусственное зародышеобразование позволит создать более тонкую текстуру. Катализаторы, полученные таким способом, будут иметь очень высокую активность.

В настоящее время, по-видимому, уже можно приступать к изучению механизма превращений твердых веществ. В первую очередь необходимо связать чисто физические параметры с кинетическим поведением твердого вещества. Чтобы глубже понять химические процессы, нужно одновременно измерять как факторы, вызывающие их, так и те многочисленные эффекты, которые при этом возникают. Наиболее существенный эффект — превращение реагента, характеризующее природу и интенсивность химического процесса.

В недалеком будущем основное внимание будет уделяться не анализу отдельных реакций, а принципиальным экспериментам, необходимым для выяснения общего механизма гетерогенных реакций. Несомненно, что путь к овладению гетерогенной кинетикой лежит через многочисленные исследования самых разнообразных явлений. И это не удивительно. Достаточно вспомнить, какой ценой был выяснен механизм реакций с участием радикалов и найдены методы их практического использования (например, окисление в перекисные соединения). Кинетический анализ реакции синтеза бромистого водорода потребовал от Боденштейна, его сотрудников и их конкурентов 30 лет работы. Лишь спустя 15 лет после начала исследований они научились уверенно выявлять и измерять основные параметры радикальных реакций. Такие усилия будут оправданы и в случае гетерогенных реакций. Перспективы гетерогенной кинетики выходят далеко за рамки механизма самих явлений.

С помощью тщательных кинетических исследований реакций с участием твердых веществ можно будет лучше понять эти вещества, многие аспекты структуры которых до сих пор неясны. Необходимо найти связь между измеряемыми химическими свойствами — кинетическими параметрами, характеризующими сродство к жидким и газообразным реагентам, — и физическими свойствами веществ. Эти корреляции позволят яснее представить природу связей, образующихся между твердым веществом и находящимися на нем молекулами жидкости или газа, и, возможно, уточнить модель поверхности твердых веществ. С другой стороны, учитывая аналогию между реакционной поверхностью раздела и поверхностью активного твердого катализатора, можно надеяться, что успехи в области превращений твердых веществ будут способствовать прогрессу гетерогенного катализа.

Приложение 1

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ПО РАСЧЕТУ ПЕРЕНОСА ВЕЩЕСТВА И ТЕПЛА

Физические характеристики, необходимые для расчета переносов вещества и тепла, известны лишь для ограниченного числа веществ. Ниже приведены некоторые правила и формулы, в отдельных случаях эмпирические, с помощью которых можно легко найти приближенные значения величин, необходимых в дальнейших расчетах. Вообще существует целый ряд такого рода корреляций [9, 14]; здесь же рассмотрены самые простые.

В конце приложения собраны физические характеристики наиболее распространенных веществ: коэффициенты диффузии, коэффициенты теплопроводности и вязкость.

1.1. ДИФфуЗИЯ

1.1.1. Газ: диффузия в объеме

1.1.1.1. Определение коэффициента диффузии в бинарной смеси

По формуле Жиллиланда можно сравнительно легко определить коэффициент диффузии в бинарной смеси двух компонентов А и В с молекулярными весами M_{MA} и M_{MB} при абсолютной температуре T и давлении p , выраженном в атмосферах:

$$D_{AB} = 0,0043 \frac{T^{3/2} \sqrt{\frac{1}{M_{MA}} + \frac{1}{M_{MB}}}}{p (v_{MLA}^{1/3} + v_{MLB}^{1/3})^2}. \quad (1)$$

Здесь и далее D_{AB} выражен в $\text{см}^2/\text{с}$, а v_{MLA} и v_{MLB} — молярные объемы веществ в жидком состоянии в точке кипения (при обычном давлении) — в $\text{см}^3/\text{г-молекула}$. Используя формулу Арнольда, можно получить точное значение D_{AB} при давлениях, меньших 15 атм:

$$D_{AB} = 0,00837 \frac{T^{3/2} \sqrt{\frac{1}{M_{MA}} + \frac{1}{M_{MB}}}}{p (v_{MLA}^{1/3} + v_{MLB}^{1/3})^2 \left(1 + \frac{T_{EAB}}{T}\right)}, \quad (2)$$

где

$$T_{EAB} = 1,47 \sqrt{T_{EA} T_{EB}} \left(\frac{2 \sqrt{v_{MLA}^{1/3} v_{MLB}^{1/3}}}{v_{MLA}^{1/3} + v_{MLB}^{1/3}} \right)^3. \quad (3)$$

В последней формуле T_{EA} и T_{EB} — нормальные температуры кипения веществ А и В. Расхождение между экспериментальными значениями и рассчитанными по формуле (2) около 8%.

Можно также воспользоваться формулой Слэттерли и Бёрда, содержащей критические константы (T_C и p_C). Если предположить, что

$$\begin{aligned} T_{CAВ} &= \sqrt{T_{CA}T_{CB}}, \\ p_{CAВ} &= \sqrt{p_{CA}p_{CB}}, \\ M_{MAВ} &= \frac{2M_{MA}M_{MB}}{M_{MA} + M_{MB}}, \end{aligned}$$

то получим формулу

$$D_{AB} = 3,882 \cdot 10^{-4} \frac{p_{CAВ}^{2/3} T_{CAВ}^{5/6}}{\sqrt{M_{MAВ}}} \frac{1}{p} \left(\frac{T}{T_{CAВ}} \right)^{1,823}, \quad (4)$$

которая не применяется для смесей, содержащих воду, водород или гелий. Для смесей, содержащих воду, справедливо выражение

$$D_{AB} = 5,148 \cdot 10^{-4} \frac{p_{CAВ}^{2/3} T_{CAВ}^{5/6}}{\sqrt{M_{MAВ}}} \frac{1}{p_1} \left(\frac{T}{T_{CAВ}} \right)^{2,334} \quad (5)$$

Если давление превышает 15 атм, то следует обращаться к графическим методам [9].

1.1.1.2. Зависимость коэффициента диффузии от температуры

Можно принять, что коэффициент диффузии изменяется пропорционально примерно квадрату абсолютной температуры. Формулы (2), (4) и (5) удовлетворяют этому предположению.

1.1.1.3. Зависимость коэффициента диффузии от давления

Вообще коэффициент диффузии обратно пропорционален давлению при $p < 20$ атм. Произведение pD_{AB} уменьшается в области высоких давлений. Как указывалось выше, при высоких давлениях для расчета коэффициента диффузии необходимо использовать графические методы.

1.1.1.4. Диффузия в смеси, содержащей больше двух компонентов

Коэффициент диффузии D_j компонента j в смеси веществ 1, 2, 3 и т. д. можно выразить следующим приближением:

$$D_j = \frac{1 - x_{Mj}}{\frac{x_{M1}}{D_{j1}} + \frac{x_{M2}}{D_{j2}} + \dots + \frac{x_{M(j-1)}}{D_{j(j-1)}} + \frac{x_{M(j+1)}}{D_{j(j+1)}} + \dots}, \quad (6)$$

где x_M — молярные доли соответствующих компонентов, а D_{j1} , D_{j2} и т. д. — коэффициенты диффузии бинарных смесей, состоящих из компонентов j и 1, j и 2, и т. д.

С математической точки зрения коэффициент D_j можно рассматривать как коэффициент диффузии вещества j в бинарной смеси с условным веществом, состоящим из смеси всех других компонентов.

1.1.2. Газ: диффузия в режиме Кнудсена

Если газ диффундирует в очень узкие поры при относительно низком давлении, то перенос молекул обусловлен их взаимодействием со стенками пор, а не друг с другом, как это имело место в предыдущем разделе. Такая диффузия соответствует режиму Кнудсена.

1.1.2.1. Коэффициент диффузии в режиме Кнудсена

Если взаимодействием молекул газа пренебречь, то диффузию каждой частицы можно рассматривать независимо. Тогда коэффициент диффузии определяется по формуле [15]

$$D_K = 9,7 \cdot 10^3 r_p \sqrt{\frac{T}{M_M}}, \quad (7)$$

где D_K выражен в $\text{см}^2/\text{с}$ и зависит от радиуса пор r_p (в см), имеющих форму цилиндра, от абсолютной температуры и молекулярного веса рассматриваемого газа.

1.1.2.2. Коэффициент диффузии в смешанном режиме

Для определения коэффициента диффузии в условиях, промежуточных между обычным режимом и режимом Кнудсена, можно использовать довольно сложные выражения [15].

1.1.3. Жидкости

1.1.3.1. Определение коэффициентов диффузии в бинарной смеси

Несколько формул, которыми располагают в настоящее время для расчетов коэффициентов диффузии в жидких смесях, имеют очень ограниченную область применения. Рассматриваемые здесь выражения относятся к неионным разбавленным растворам веществ, не диссоциирующих при разбавлении.

В общем случае наилучшие результаты можно получить с помощью формулы Уилка, в которой коэффициент диффузии D_1 растворенного вещества в разбавленном растворе представлен как функция молекулярного веса растворителя M_{M_2} , молярного объема растворенного вещества v_{M_1} в нормальной точке кипения, вязкости раствора $\mu_{\text{вязк}}$ в сантипуазах (сП) и абсолютной температуры:

$$D_1 = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(u_{\text{асс}} M_{M_2})^{1/2} T}{\mu_{\text{вязк}} v_{M_1}^{0,6}}, \quad (8)$$

где параметр $u_{\text{асс}}$ зависит от степени ассоциации растворителя; он равен 1, если растворитель не ассоциирован (например, бензол, эфир и гептан), 2,6 (вода), 1,9 (метанол) и 1,5 (этанол). Если параметр ассоциации неизвестен, то можно использовать следующую формулу:

$$D_1 = 8,2 \cdot 10^{-8} \frac{T \left[1 + \left(\frac{3v_{M_2}}{v_{M_1}} \right)^{2/3} \right]}{\mu_{\text{вязк}} v_{M_1}^{1/3}}, \quad (9)$$

где v_{M_2} — молярный объем растворителя в нормальной точке кипения.

1.1.3.2. Зависимость коэффициента диффузии от температуры

Специального правила для расчетов коэффициента диффузии в жидкой фазе при заданной температуре на основе данных при другой температуре не существует. Можно только отметить [формула (8)], что выражение $D_1 \mu_{\text{вязк}} / T$ постоянно. В тех редких случаях, когда известна зависимость вязкости от температуры, расчет коэффициента диффузии не представляет труда.

1.2. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ [10, 11]

1.2.1. Газ

1.2.1.1. Определение коэффициента теплопроводности

Коэффициент теплопроводности газа рассчитывается по следующей простой формуле:

$$\lambda_{\text{тепл}} = \mu_{\text{вязк}} \frac{\mathcal{E}_p}{M_M} \frac{9 - \frac{5}{\gamma_{\text{кал}}}}{4}, \quad (10)$$

где \mathcal{E}_p — молярная теплоемкость при постоянном давлении, а $\gamma_{\text{кал}}$ — отношение теплоемкостей при постоянном давлении (\mathcal{E}_p) и постоянном объеме (\mathcal{E}_v). Часто в таблицах рядом с $\gamma_{\text{кал}}$ приводится \mathcal{E}_p/M_M — теплоемкость, отнесенная к грамму вещества [1]. Размерность $\lambda_{\text{тепл}}$ в формуле (10) дана в кал/(см·с·К). Для одноатомных газов и линейных молекул при относительно низком давлении (порядка 1 атм и ниже) наиболее точные формулы предложил Бромли:

одноатомные газы

$$\lambda_{\text{тепл}} = 2,5 \mathcal{E}_v \frac{\mu_{\text{вязк}}}{M_M}, \quad (11)$$

линейные молекулы

$$\lambda_{\text{тепл}} = \frac{\mu_{\text{вязк}}}{M_M} \left(1,32 \mathcal{E}_v + 3,40 - \frac{0,70}{T_R} \right), \quad (12)$$

где T_R — приведенная температура, т. е. отношение абсолютной температуры к критической (в градусах Кельвина). В случае расчетов для более сложных молекул применяются специальные таблицы [9].

1.2.1.2. Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры

В первом приближении можно принять, что если температура газа ниже критической, то его коэффициент теплопроводности изменяется пропорционально первой степени абсолютной температуры; если температура газа в три или четыре раза превышает критическую, то коэффициент теплопроводности пропорционален степени $1/2$ или $2/3$ абсолютной температуры. Таким образом, зная одно значение коэффициента теплопроводности, можно определить его для других температур.

1.2.1.3. Зависимость коэффициента теплопроводности от давления

При очень низких давлениях (< 1 мм рт. ст.) для определения коэффициента теплопроводности необходимы специальные расчеты, так как в этом случае он зависит от средней длины свободного пробега, а следовательно, и от геометрии сосуда. Предполагается, что в интервале от 1 мм рт. ст. до 10 атм коэффициент теплопроводности не зависит от давления. Наилучшим приближением можно считать допущение, что при повышении давления на одну атмосферу коэффициент теплопроводности возрастает на 1%. В области высоких давлений следует пользоваться специальными соотношениями для каждого вещества.

1.2.1.4. Коэффициент теплопроводности смесей

Коэффициент теплопроводности смеси неполярных веществ можно определить по формуле

$$\lambda_{\text{тепл}} = \frac{1}{2} (x_{M1}\lambda_{\text{тепл}1} + x_{M2}\lambda_{\text{тепл}2} + \dots) + \frac{1}{2} \frac{1}{\frac{x_{M1}}{\lambda_{\text{тепл}1}} + \frac{x_{M2}}{\lambda_{\text{тепл}2}} + \dots}, \quad (13)$$

где $\lambda_{\text{тепл}1}$, $\lambda_{\text{тепл}2}$, ... — коэффициенты теплопроводности компонентов 1, 2, ..., а x_{M1} , x_{M2} , ... — их молярные доли в смеси. Ошибка, возникающая при использовании этой формулы, равна примерно 3%.

Для смеси полярных веществ необходимо использовать другую формулу [9]. Однако ее применение для расчетов, описываемых в настоящей работе, весьма проблематично, так как связано с большими затруднениями.

1.2.2. Жидкости

1.2.2.1. Определение коэффициента теплопроводности

В этом случае для оценки коэффициента термической диффузии жидкостей используется только формула Вебера. В принятых обозначениях ее можно записать в виде

$$\lambda_{\text{тепл}} = 4 \cdot 10^{-3} \mathcal{E}_p \left(\frac{\rho_L}{M_M} \right)^{4/3}, \quad (14)$$

где ρ_L — плотность жидкости.

В начальном виде формула Вебера содержала коэффициент 3,59 вместо 4. Затем был предложен коэффициент 4,3. Наиболее приемлемо значение 4, так как оно усредняет два ранее предложенных значения, а связанная с этим ошибка лишь иногда достигает 50%.

1.2.2.2. Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры и давления

По грубым оценкам значение коэффициента теплопроводности жидкостей уменьшается на 1% при повышении температуры на 10 °C, но вблизи критической точки этого не происходит. Исключения составляют вода и некоторые металлы, коэффициент теплопроводности которых растет с повышением температуры.

Для многих целей можно считать, что коэффициент теплопроводности не зависит от давления. Лишь в области высоких давлений при повышении давления на 100 атм коэффициент теплопроводности увеличивается на 3%.

1.2.2.3. Коэффициент теплопроводности жидких смесей

Коэффициент теплопроводности смеси двух веществ, взятых в количествах M_1 и M_2 и имеющих коэффициенты $\lambda_{\text{тепл}1}$ и $\lambda_{\text{тепл}2}$ ($\lambda_{\text{тепл}1} > \lambda_{\text{тепл}2}$), рассчитывается по формуле

$$\lambda_{\text{тепл}} = \lambda_{\text{тепл}1} \frac{M_1}{M_1 + M_2} + \lambda_{\text{тепл}2} \frac{M_2}{M_1 + M_2} - 0,72 (\lambda_{\text{тепл}1} - \lambda_{\text{тепл}2}) \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}. \quad (15)$$

1.2.3. Твердые вещества

Для определения коэффициентов теплопроводности твердых веществ не существует простых соотношений.

В свою очередь их температурные зависимости настолько сложны, что ни о какой общей формуле не может быть и речи. Лучше всего предполагать, что они не изменяются, за исключением случаев, когда требуется особая точность. Например, в наиболее широко используемом температурном интервале между 0 и 500 °С коэффициенты теплопроводности многих металлов и других веществ изменяются в пределах 30%. Таким образом, можно считать, что в этом температурном интервале изменение коэффициента теплопроводности в два раза — исключительный случай.

1.3. ВЯЗКОСТЬ

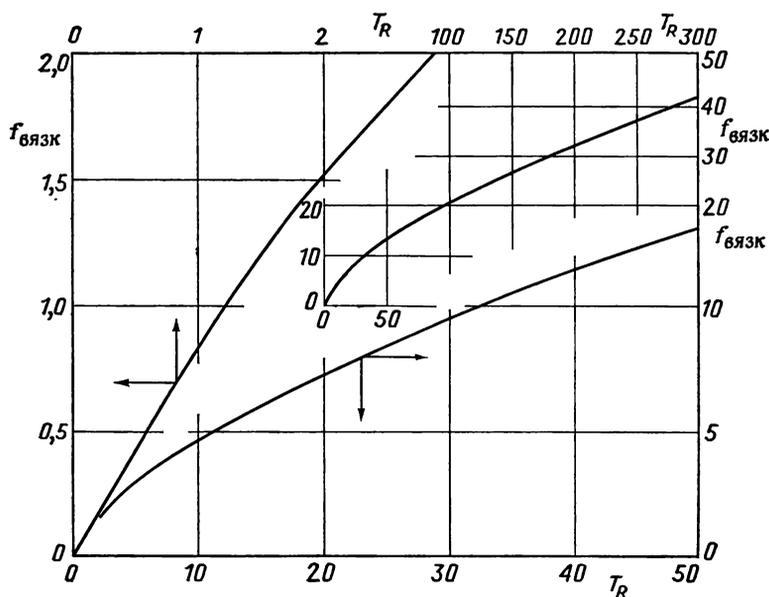
1.3.1. Газ

1.3.1.1. Определение вязкости

Проще всего оценить динамическую вязкость газа (в сП) по формуле

$$\mu_{\text{вязк}} = 0,00333 \frac{(M_M T_C)^{1/2} f_{\text{вязк}}(T_R)}{v_{MC}^{2/3}}, \quad (16)$$

где T_C и v_{MC} — соответственно критическая температура и критический



Р и с. I

молярный объем. Выражение $f_{\text{вязк}}(T_R)$ — функция приведенной температуры $T_R = T/T_C$; значения этой функции можно найти на рис. I.

1.3.1.2. Зависимость вязкости от температуры и давления

Эти зависимости определяются графически при условии, что известны критические значения [12].

В отношении температурной зависимости можно грубо предположить, что при давлении не выше атмосферного динамическая вязкость газа уве-

личивается пропорционально первой степени абсолютной температуры, если последняя ниже критического значения, либо степени $2/3$ или $1/2$, если абсолютная температура в три или четыре раза превышает критическую. С другой стороны, полезные указания для более количественной оценки зависимости вязкости от температуры можно получить из характера функции $f_{\text{вязк}}(T_R)$ (рис. 1).

Предполагается, что, если давление не превышает одну атмосферу, динамическая вязкость не зависит от давления. При высоких давлениях вязкость газа сильно возрастает. Простые расчеты для такой зависимости невозможны, поэтому необходимо использовать упомянутые выше графики или номограммы [9].

1.3.1.3. Вязкость смесей

Для расчета вязкости смеси газов в литературе имеется единственная довольно сложная формула [9]. Поскольку связанные с ней расчеты трудоемки, она здесь не приводится.

1.3.2. Жидкости

Не существует методов для достаточно надежного расчета вязкости жидкостей. Имеющиеся в литературе значительно уступают в точности даже приближенным оценкам, основанным на химической аналогии.

Вязкость жидкостей зависит от температуры следующим образом:

$$\ln \mu_{\text{вязк}} = A + \frac{B}{T}. \quad (17)$$

Поскольку константы A и B нужно определять в каждом отдельном случае, эту формулу можно использовать только при условии, что известны два значения вязкости при разных температурах.

Для зависимости вязкости жидкостей от давления удовлетворительного соотношения не найдено.

Вязкость смесей рассчитывать очень трудно, поэтому практически она известна лишь для смесей определенного состава.

1.4. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ: КРИТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ

Напомним простые методы их оценки.

Часто предполагают, что критическая температура T_C и температура кипения T_E , выраженные в градусах Кельвина, подчиняются правилу Гульдберга

$$T_C = 1,5T_E. \quad (18)$$

Более точные расчеты критической температуры связаны с использованием величины $\Sigma \Theta_C^*$ — суммы атомных или структурных членов Θ_C^* (табл. I), соответствующих рассматриваемому веществу:

$$T_C = \frac{T_E}{\Sigma \Theta_C^*}. \quad (19)$$

Для критических давлений наипростейшей является формула Риделя:

$$P_C = \frac{M_M}{(0,33 + \Sigma \pi_C^*)^2}, \quad (20)$$

Таблица 1

	θ_C^*	π_C^*	v_{MC}^* , см ³ /моль
Водород	0,2875	0,00	17,0
Углерод	-0,5592	0,23	23,0
Фтор	0,3042	0,23	33,1
Хлор	0,2983	0,32	63,5
Бром	0,2990	0,54	82,0
Иод	0,2994	0,87	110,9
Кислород	0,0165	0,18	21,0
Сера	0,0140	0,27	58,0
Азот	-0,2625	0,14	13,5
Гидроксильные группы (θ_C^*)	0,3382		
ОН спиртов (π_C^*)		-0,11	
ОН ароматических спиртов (π_C^*)		-0,21	
ОН кислот (π_C^*)		0,00	
NH (π_C^*)		-0,02	
C=C	0,5640	-0,06	13,2
C=O	0,5640	-0,12	18,0
C=S	0,5640	-0,05	18,0
S=O	0,5640		18,0
C \equiv C	1,1415	-0,14	32,7
C \equiv N	1,1590		60,5
N \equiv N	1,1590		60,5
Наличие 6-членного цикла (ароматического или нафтаенового)	0,5666		-22,5
Цикл: на 1 атом цикла (π_C^*)		-0,043	
Конденсированные циклы (π_C^*)		-0,10	

где p_C выражено в атмосферах, а величину $\sum \pi_C^*$ рассчитывают путем суммирования атомных и структурных членов (табл. I).

Наконец, критические объемы можно рассчитать путем суммирования парциальных членов v_{MC}^* (табл. I), соответствующих атомным или структурным мотивам кристаллической решетки изучаемого вещества:

$$v_{MC} = \sum v_{MC}^* \quad (21)$$

1.5. ПЕРЕНОС С ПОМОЩЬЮ ИЗЛУЧЕНИЯ: СУММАРНЫЙ ФАКТОР ИЗЛУЧЕНИЯ

Известен ряд значений суммарного фактора излучения для различных веществ [1, 2]. Наиболее полные данные содержатся в работах [8, 10].

Вообще считают, что для хорошо полированных металлов фактор излучения порядка 0,05, в редких случаях 0,02 (медь, серебро, золото); в отсутствие обработки, когда поверхность вещества чаще всего покрыта окислом или содержит посторонние включения, он достигает значения 0,5 или 0,6. Для многих других материалов фактор излучения еще больше (0,7—1); так, для асбеста и прозрачных веществ (вода, стекло, кварц) он обычно превышает 0,9.

1.6. НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

В табл. II—VIII приведены численные значения коэффициентов диффузии, коэффициентов теплопроводности и вязкости. Работы, указанные в заголовках к таблицам, содержат более полные сведения.

Другие характеристики, необходимые для ряда расчетов (плотность, теплоемкость и т. д.), легко найти в работах [1—4, 6, 7]. Если для расчетов требуются более точные значения критических констант, то можно воспользоваться данными работ [6, 7, 9, 12].

Таблица II

КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФфуЗИИ В БИНАРНОЙ СМЕСИ НЕКОТОРЫХ ГАЗОВ [5, 8, 9, 13, 15]
Приведены произведения коэффициента диффузии D_{12} (см²/с) на давление p (атм)

Компоненты	T, К	pD_{12} , (атм·см ²)/с	Компоненты	T, К	pD_{12} , (атм·см ²)/с
H ₂ —Ar	293	0,770	N ₂ —NO	293	0,232
H ₂ —He	293	1,64	N ₂ —C ₂ H ₄	298	0,163
H ₂ —O ₂	273	0,697	CO—CO ₂	273	0,137
H ₂ —N ₂	293	0,760	CO—C ₂ H ₄	273	0,151
H ₂ —CO	273	0,651			
H ₂ —CO ₂	273	0,550	CO ₂ —H ₂ O	298	0,164
H ₂ —H ₂ O	293	0,850	CO ₂ —NO	298	0,117
H ₂ —HCl	294	0,795	CO ₂ —CH ₄	273	0,153
H ₂ —NH ₃	293	0,849	CO ₂ —C ₃ H ₈	298	0,0863
H ₂ —NO	273	0,535	CO ₂ —бензол	318	0,0715
H ₂ —SO ₂	273	0,483	CO ₂ —метанол	299	0,105
H ₂ —CH ₄	273	0,625	CO ₂ —этанол	273	0,0693
H ₂ —C ₂ H ₄	298	0,602	CO ₂ —этиловый эфир	273	0,0541
H ₂ —C ₂ H ₆	273	0,439	NH ₃ —C ₂ H ₄	293	0,177
H ₂ —C ₃ H ₈	300	0,450			
H ₂ —бензол	273	0,317	CH ₄ —C ₂ H ₆	293	0,085
H ₂ —этанол	340	0,578	C ₂ H ₆ —C ₃ H ₈	293	0,163
H ₂ —этиловый эфир	293	0,354			
H ₂ —ацетон	273	0,361			
			Воздух—H ₂	273	0,611
He—H ₂ O	298	0,908	Воздух—O ₂	273	0,175
He—бензол	298	0,384	Воздух—Cl ₂	273	0,124
			Воздух—CO	273	0,136
O ₂ —N ₂	273	0,181	Воздух—H ₂ O	298	0,260
O ₂ —CO	288	0,185	Воздух—NH ₃	273	0,198
O ₂ —CO ₂	273	0,139	Воздух—SO ₂	273	0,122
O ₂ —NH ₃	293	0,253	Воздух— <i>n</i> -октан	298	0,0602
O ₂ —C ₂ H ₄	293	0,182	Воздух—бензол	298	0,0962
O ₂ —бензол	296	0,0939	Воздух—толуол	298	0,0844
			Воздух—нафталин	298	0,0611
N ₂ —Hg	273	0,14	Воздух—метанол	298	0,162
N ₂ —CO	288	0,192	Воздух—этанол	298	0,132
N ₂ —CO ₂	298	0,158	Воздух—этиловый эфир	293	0,0896
N ₂ —NH ₃	293	0,241			

Таблица III

КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ [1, 5, 9, 13, 15]

Приведены коэффициенты диффузии различных веществ, растворенных в некоторых широко используемых растворителях. Если коэффициент диффузии зависит от концентрации, то значение последней указано.

Растворитель	Растворенное вещество	Концентрация, моль/л	T, °C	$10^5 \cdot D$, см ² /с	
Вода	H ₂	0	25	3,36	
	O ₂	0	25	2,60	
	N ₂	0	22	2,02	
	Cl ₂	0,1	12	1,40	
	CO ₂	0	18	1,71	
	HCl	1	12	2,16	
	HNO ₃	0,1	19,5	2,14	
	H ₂ SO ₄	1	12	1,16	
	NH ₄ OH	1	15,2	1,59	
	NaOH	1	12	1,15	
	KOH	0,1	13,5	1,78	
	То же	1	12	1,78	
	» »	3	12	1,96	
	NaCl	0,1	15	0,97	
	То же	1	15	0,98	
	CaCl ₂	2	10	0,70	
	AgNO ₃	0,1	12	1,02	
	CuSO ₄	0,1	17	0,40	
	ZnSO ₄	1	14,8	0,245	
	Ацетат натрия	0,2	12	0,69	
	Метанол	0	15	1,28	
	Этанол	0	15	1,00	
	Пропанол	0	15	0,87	
	Фенол	0,03	18	0,80	
	Пирогаллол	0	15	0,56	
	Муравьиная кислота	1	12	1,00	
	Уксусная кислота	0,01	12,5	0,91	
	То же	0,2	13,5	0,80	
	» »	1	12	0,77	
	» »	2	12	0,71	
	» »	3	12	0,70	
	» »	4	12	0,68	
	Сахароза	0	12	0,36	
	Мочевина	0	15	0,87	
	Метанол	Монохлоруксусная кислота	0	15	1,52
		Пропионовая кислота	0	15	1,62
Аллиловый спирт		0	15	1,80	
Изоамиловый спирт		0	15	1,34	
Анилин		0	15	1,49	
Бензальдегид		0	15	1,66	
Бромбензол		0	15	1,75	
Бромфенол		0	15	1,34	
Бромистый этил		0	15	2,40	
Хлороформ		0	15	2,07	
Фурфурол		0	15	1,70	

Продолжение табл. III

Растворитель	Растворенное вещество	Концентрация, моль/л	T, °C	$10^5 \cdot D$, см ² /с
Метанол	Фенол	0	15	1,40
	Пиридин ¹	0	15	1,58
	Четыреххлористый углерод	0	15	1,70
Бензол	Уксусная кислота	0	15	1,92
	Бензойная кислота	0	15	1,36
	Муравьиная кислота	0	6,2	1,99
	Изоамиловый спирт	0	15	1,48
	Бензальдегид	0	15	1,73
	Бром	0	12	2,00
	Хлорбензол	0	15	1,42
	Хлороформ	0	15	2,11
	n-Дихлорбензол	0	15	1,90
	Этиловый эфир	0	15	2,21
	Нитробензол	0	15	1,84
	Фенол	0	5	1,27
	Пропанол	0	15	1,60
Четыреххлористый углерод	0	25	2,00	
n-Гептан	Додекан	Эквимольная смесь	25	1,58
	То же	То же	65	2,69
	Гексадекан	» »	25	1,00
	То же	» »	65	2,05
KNO ₃ (расплавлен.)	AgNO ₃		360	4,56
	NaNO ₃		360	5,22
	Ba(NO ₃) ₂		360	2,06
	KBr		360	3,01
	KI		360	2,96
KI (расплавлен.)	AgI		720	4,63
	TlI		720	3,14
Sn (расплавлен.)	Ag		500	4,8
	Au		500	5,37
	Pb		500	3,68
Pb (расплавлен.)	Au		500	3,7
Al (расплавлен.)	Mg		700	7,54
Hg	Na	Разбавленный	25	0,86
	Au		25	0,73
	Cd		25	2,00
Fe (расплавлен.)	C	Разбавленный	1550	7,0

Таблица IV

КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НЕКОТОРЫХ ГАЗОВ [1—3, 5, 10]

	T, °C	$10^3 \cdot \lambda_{\text{тепл}}$, кал/(см·с·К)		T, °C	$10^3 \cdot \lambda_{\text{тепл}}$, кал/(см·с·К)
Ar	200	0,614	CH ₄	100	0,0846
He	100	0,408	C ₂ H ₄	100	0,0666
H ₂	200	0,613	C ₂ H ₆	100	0,0724
O ₂	100	0,0777	n-Бутан	100	0,0555
N ₂	200	0,0910	n-Гептан	100	0,0427
Cl ₂	0	0,0177	Циклогексан	102	0,0391
CO	100	0,0725	Бензол	100	0,0425
CO ₂	200	0,0730	Этанол	100	0,0513
H ₂ O	200	0,0752	Эфир	100	0,0541
HN ₃	200	0,115	Ацетон	100	0,0408
SO ₂	100	0,0286	Воздух	200	0,0925

Таблица V

КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НЕКОТОРЫХ ЖИДКОСТЕЙ [1—3, 8—10]

	T, °C	$10^3 \cdot \lambda_{\text{тепл}}$, кал/(см·с·К)		T, °C	$10^3 \cdot \lambda_{\text{тепл}}$, кал/(см·с·К)
H ₂ O	0	1,35	Метанол	60	0,461
То же	40	1,50	Этанол	60	0,386
» »	80	1,60	Пропанол	60	0,362
» »	100	1,625	Изопропанол	60	0,322
Na	300	180,9	Ацетальдегид	21	0,410
Al	700	247	Ацетон	20	0,386
Hg	0	19,6	Уксусная кислота	23	0,931
Pb	500	37	Этиловый эфир	20	0,310
Серная кислота (90%-ная)	30	0,865	Этилацетат	60	0,315
n-Пентан	30	0,265	Хлорбензол	60	0,290
n-Гептан	60	0,278	Дихлорэтан	82	0,158
Бензол	50	0,328	Анилин	16,5	0,425
Толуол	20	0,322	Триэтиламин	20	0,289
o-Ксилол	20	0,321	Нитрометан	30	0,514
m-Ксилол	25	0,377	Нитробензол	30	0,366
Нефть	30—100	~ 0,330	Четыреххлористый углерод	40	0,237
			Глицерин	20	0,703

Таблица VI

КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ [1-4, 8, 10, 11]

Металлы	T, °C	$10^3 \cdot \lambda_{\text{тепл}}$, кал/(см·с·К)		T, °C	$10^3 \cdot \lambda_{\text{тепл}}$, кал/(см·с·К)
Сталь (1% C)	100	108	Кирпич	400—1300	0,7—1,1
Сталь (62% Ni, 12% Cr, 26% Fe)	20	32	огнеупорный	1000	33
Алюминий	200	550	силикатный	200	9,0
Серебро	100	992	магнезитовый	1200	4,6
Бронза (70% Cu, 30% Zn)	17	260	из обычных глин	800	0,6—2
Бронза алюмин. (90% Cu, 10% Al)		180	Графит плотный	20	390
Константан (60% Cu, 40% Ni)	100	64	Пробковая кора	50	0,1
Медь	100—800	860	Пемза		0,58
Железо	100	151	<i>Вещества порошкообразные, изолирующие</i>		
То же	100—1200	191	Кокс (порошок)	100	0,45
Литые	100	108	Войлок	30	0,4
Мельхлор	100	89	Графит	40	0,43
Молибден	17	346	Стекловата		0,1
Никель	—160	129	Пробка		0,1
			Магнезия (порошок)	50	1,45

Продолжение табл. VI

	T, °C	$10^3 \cdot \lambda_{\text{тепл.}} / \text{кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$		T, °C	$10^3 \cdot \lambda_{\text{тепл.}} / \text{кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$
То же	300	126	Песок (сухой)	20	0,7
»	1200	58	Земля диатомовая		0,15—1,5
Золото	100	703	<i>Катализаторы</i>		
Платина	100	473	После гидрообработки 3,6% CoO, 7,1% MoO ₃ на α -Al ₂ O ₃ , 180 м ² /г зерна (плотность 1,63)		0,83
Тантал	17	130	То же, порошок (плотность 1,56)		0,51
Вольфрам	17	476	После гидрообработки 3,4% CoO, 11,3% MoO ₃ на β -Al ₂ O ₃ , 128 м ² /г зерна (плотность 1,54)		0,58
Стекло или пирекс	20	1—2,5	То же, порошок (плотность 1,09)		0,33
Фарфор	100—1000	~ 4	После реформинга Cr ₂ O ₃ —Al ₂ O ₃ , зерна (плотность 1,4)		0,70
Кварц (крист.)		16—30	То же, порошок (плотность 1,06)		0,42
Расплавленный кремнезем	100	2,5	После крекинга алюмосиликата, зерна (плотность 1,25)		0,86
<i>Другие плотные вещества</i>			То же, порошок (плотность 0,82)		0,43
Мел	50	1,6	После реформинга Pt на Al ₂ O ₃ , зерна (плотность 1,15)		0,53
Доломит	50	4,1	То же, порошок (плотность 0,88)		0,31
Мрамор белый	50	7,1	Уголь активированный, зерна (плотность 0,65)		0,64
Асбест	50	~ 0,4	То же, порошок (плотность 0,52)		0,40
Бетон	90	0,7			
Дерево		0,1—0,8			

Таблица VII

ВЯЗКОСТЬ НЕКОТОРЫХ ГАЗОВ [1, 2, 6-10]

	T, °C	10 ² ·μвязк, сП		T, °C	10 ² ·μвязк, сП
Ar	200	3,22	C ₂ H ₆	100	1,14
He	100	2,28	n-Бутан	120	0,998
H ₂	229,1	1,26	n-Гексан	150	0,934
O ₂	127,7	2,57	Циклогексан	100	0,873
N ₂	226,7	2,56	Бензол	150	1,07
CO	126,7	2,18	Этанол	110	1,11
CO ₂	182,4	2,22	Этиловый эфир	125	0,991
H ₂ O	200	1,63	Ацетон	100	0,933
NH ₃	200	1,65	Уксусная кислота	119	1,07
SO ₂	100,4	1,61			
HCl	100	1,82	Воздух	100	0,933
CH ₄	100	1,33			
C ₂ H ₄	100	1,26	Ртуть	313	5,51

Таблица VIII

ВЯЗКОСТЬ НЕКОТОРЫХ ЖИДКОСТЕЙ [1, 2, 4, 6-10]

	T, °C	μвязк, сП		T, °C	μвязк, сП
H ₂ O	0	1,792	Метанол	0	0,82
То же	40	0,656	Этанол	-71,5	13,2
» »	80	0,356	То же	0	1,773
» »	100	0,284	» »	70	0,504
Na	371	0,280	Пропанол	0	3,883
Hg	10	1,59	Ацетальдегид	20	0,22
Pb	482	1,92	Ацетон	-80	1,487
Серная кислота	30	15,7	То же	0	0,399
NaNO ₃	348	2,44	» »	41	0,280
KBr	745	1,48	Уксусная кислота	25,2	1,155
n-Пентан	20	0,240			
n-Гептан	0	0,524	Этиловый эфир	20	0,233
То же	40	0,341	Этилацетат	50	0,345
» »	70	0,262			
Бензол	0	0,912	Хлорбензол	40	0,631
То же	40	0,503	Анилин	20	4,40
» »	80	0,329	Нитрометан	25	0,620
Толуол	20	0,590	Нитробензол	20	2,03
o-Ксилол	20	0,810	Четыреххлористый углерод	40	0,739
m-Ксилол	20	0,620	Глицерин	20	1,490
p-Ксилол	20	0,648			

ЛИТЕРАТУРА

Справочники физических величин

1. Handbook of Chemistry and Physics (ed. in chief Hodgman C.D.), Chemical Rubber Pub. Co., Cleveland.
2. Перри Дж. Г. (ред.), Справочник инженера-химика, «Химия», Л., 1969.
3. Lange N. A., Handbook of Chemistry, Handbook Publishers, Sandusky (Ohio).
4. Techniques de l'ingénieur, Directeur Monteil C., Editions technique de l'ingénieur, Paris.
5. International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology. Nation. Res. Council. and McGraw-Hill, New York.

6. *Doss M. P.*, Physical Constants of the Principal Hydrocarbons, The Texas Company, New York, 1943.
7. *Dreisbach R. R.*, Physical Properties of Chemical Compounds (Advances in Chemistry Series № 15, 22, 29), American Chemical Society, Washington, vol. I, 1955; vol. II, 1959; vol. III, 1961.
8. *Touloukian Y. S.*, ed., Retrieval Guide to Thermophysical Properties, Research Literature, McGraw-Hill, New York, 1960.

Другие работы

9. *Рид Р. К., Шервуд Т. К.*, Свойства газов и жидкостей, М., 1964.
10. *Мак-Адамс В. Х.*, Теплопередача, Металлургиздат, М., 1961.
11. *Миснар А.*, Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций, изд-во «Мир», М., 1968.
12. *Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N.*, Transport Phenomena, J. Wiley, New York, 1960.
13. *Jost W.*, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, Academic Press, New York, 1960.
14. *Defives D.*, Transfert de matières, Rev. Inst. Franç. du pétrole, XV-7-8-9-10, 1142—1169, 1347—1367, 1446—1463 (1960).
15. *Satterfield C. N., Sherwood T. K.*, The role of Diffusion in Catalysis, Addison-Wesley, Reading (Mass.), 1963.

Приложение 2

В этом приложении представлены значения функций $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ и $1 - (1 - \alpha)^{1/2}$, которые рассчитаны для α , определяемой до тысячных долей. Ошибка для рассчитанных значений функций лежит в пределах $5 \cdot 10^{-5}$. Десятые и сотые доли значений α содержатся в первом столбце таблиц, а тысячные — приведены сверху и снизу десяти других столбцов. Значения функций полностью определены только в столбце 0. В других столбцах содержатся цифры, соответствующие двум, трем или даже четырем последним порядкам значения функции. Звездочкой отмечены значения, выпадающие из правила возрастания; в этом случае вместо них следует брать цифры, стоящие в начале следующей строки.

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$$

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,00	0,00 00	03	07	10	13	17	20	23	27	30
0,01	33	37	40	44	47	50	54	57	60	64
0,02	67	70	74	77	81	84	87	91	94	98
0,03	0,01 01	04	08	11	15	18	21	25	28	32
0,04	35	39	42	45	49	52	56	59	63	66
0,05	70	73	76	80	83	87	90	94	97	*01
0,06	0,02 04	08	11	15	18	22	25	29	32	36
0,07	39	43	46	50	53	57	60	64	67	71
0,08	74	78	81	85	88	92	95	99	*02	*06
0,09	0,03 09	13	17	20	24	27	31	34	38	42
0,10	0,03 45	49	52	56	59	63	67	70	74	77
0,11	81	85	88	92	95	99	*03	*06	*10	*14
0,12	0,04 17	21	24	28	32	35	39	43	46	50
0,13	54	57	61	65	68	72	76	79	83	87
0,14	90	94	98	*01	*05	*09	*12	*16	*20	*24
0,15	0,05 27	31	35	38	42	46	50	53	57	61
0,16	65	68	72	76	80	83	87	91	95	98
0,17	0,06 02	06	10	14	17	21	25	29	32	36
0,18	40	44	48	52	55	59	63	67	71	74
0,19	78	82	86	90	94	98	*01	*05	*09	*13
0,20	0,07 17	21	25	28	32	36	40	44	48	52
0,21	56	60	63	67	71	75	79	83	87	91
0,22	95	99	*03	*07	*11	*15	*19	*22	*26	*30
0,23	0,08 34	38	42	46	50	54	58	62	66	70
0,24	74	78	82	86	90	94	98	*02	*06	*10
α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$$

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,25	0,09 14	18	22	27	31	35	39	43	47	51
0,26	55	59	63	67	71	75	79	84	88	92
0,27	96	*00	*04	*08	*12	*16	*21	*25	*29	*33
0,28	0,10 37	41	45	50	54	58	62	66	71	75
0,29	79	83	87	91	96	*00	*04	*08	*13	*17
0,30	0,11 21	25	29	34	38	42	46	51	55	59
0,31	63	68	72	76	81	85	89	93	98	*02
0,32	0,12 06	11	15	19	24	28	32	37	41	45
0,33	50	54	58	63	67	71	76	80	85	89
0,34	93	98	*02	*07	*11	*15	*20	*24	*29	*33
0,35	0,13 38	42	47	51	55	60	64	69	73	78
0,36	82	87	91	96	*00	*05	*09	*14	*18	*23
0,37	0,14 27	32	36	41	46	50	55	59	64	68
0,38	73	78	82	87	91	96	*01	*05	*10	*14
0,39	0,15 19	24	28	33	38	42	47	52	56	61
0,40	0,15 66	70	75	80	84	89	94	99	*03	*08
0,41	0,16 13	18	22	27	32	37	41	46	51	56
0,42	60	65	70	75	80	84	89	94	99	*04
0,43	0,17 09	14	18	23	28	33	38	43	48	53
0,44	57	62	67	72	77	82	87	92	97	*02
0,45	0,18 07	12	17	22	27	32	37	42	47	52
0,46	57	62	67	72	77	82	87	92	97	*02
0,47	0,19 07	12	18	23	28	33	38	43	48	53
0,48	59	64	69	74	79	84	90	95	*00	*05
0,49	0,20 10	16	21	26	31	37	42	47	52	58
α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$$

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,50	0,20 63	68	74	79	84	90	95	*00	*06	*11
0,51	0,21 16	22	27	32	38	43	49	54	59	65
0,52	70	76	81	87	92	98	*03	*09	*14	*20
0,53	0,22 25	31	36	42	47	53	58	64	69	75
0,54	81	86	92	97	*03	*09	*14	*20	*26	*31
0,55	0,23 37	43	48	54	60	65	71	77	83	88
0,56	94	*00	*06	*11	*17	*23	*29	*35	*40	*46
0,57	0,24 52	58	64	70	76	82	87	93	99	*05
0,58	0,25 11	17	23	29	35	41	47	53	59	65
0,59	71	77	83	89	95	*01	*07	*14	*20	*26
0,60	0,26 32	38	44	50	57	63	69	75	81	88
0,61	94	*00	*06	*13	*19	*25	*32	*38	*44	*50
0,62	0,27 57	63	70	76	82	89	95	*02	*08	*14
0,63	0,28 21	27	34	40	47	53	60	67	73	80
0,64	86	93	99	*06	*13	*19	*26	*33	*39	*46
0,65	0,29 53	59	66	73	80	86	93	*00	*07	*14
0,66	0,30 20	27	34	41	48	55	62	69	76	83
0,67	90	97	*04	*11	*18	*25	*32	*39	*46	*53
0,68	0,31 60	67	74	82	89	96	*03	*10	*18	*25
0,69	0,32 32	39	47	54	61	69	76	83	91	98
0,70	0,33 06	13	21	28	36	43	51	58	66	73
0,71	81	89	96	*04	*11	*19	*27	*35	*42	*50
0,72	0,34 58	66	73	81	89	97	*05	*13	*21	*29
0,73	0,35 37	45	53	61	69	77	85	93	*01	*09
0,74	0,36 17	26	34	42	50	59	67	75	84	92
α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$$

α	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0
0,75	0,3 700	709	717	726	734	743	751	760	768	777
0,76	786	794	803	812	820	829	838	847	855	864
0,77	873	882	891	900	909	918	927	936	945	954
0,78	963	972	982	991	*000	*009	*019	*028	*037	*047
0,79	0,4 056	066	075	085	094	104	113	123	133	142
0,80	0,4 152	162	172	181	191	201	211	221	231	241
0,81	251	261	271	282	292	302	312	323	333	343
0,82	354	364	375	385	396	407	417	428	439	450
0,83	460	471	482	493	504	515	526	537	549	560
0,84	571	582	594	605	617	628	640	652	663	675
0,85	687	699	710	722	734	746	759	771	783	795
0,86	808	820	832	845	857	870	883	896	908	921
0,87	934	947	960	973	987	*000	*013	*027	*040	*054
0,88	0,5 068	081	095	109	123	137	151	165	180	194
0,89	209	223	238	253	267	282	297	312	328	343
0,90	0,5 358	374	390	405	421	437	453	469	486	502
0,91	519	535	552	569	586	603	620	638	656	673
0,92	691	709	727	746	764	783	802	821	840	859
0,93	879	898	918	938	959	979	*080	*021	*042	*064
0,94	0,6 085	107	129	151	174	197	220	244	267	292
0,95	316	341	366	391	417	443	470	497	524	552
0,96	580	609	638	668	698	729	760	792	825	859
0,97	893	928	963	*000	*038	*076	*116	*156	*198	*241
0,98	0,7 286	332	379	429	480	534	590	649	711	776
0,99	0, 7 846	7 920	8 000	8 087	8 183	8 290	8 413	8 558	8 740	9 000
1	1, 0 000									
α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$$

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,00	0,00 00	05	10	15	20	25	30	35	40	45
0,01	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
0,02	0,01 00	06	11	16	21	26	31	36	41	46
0,03	51	56	61	66	71	77	82	87	92	97
0,04	0,02 02	07	12	17	22	28	33	38	43	48
0,05	53	58	63	69	74	79	84	89	94	99
0,06	0,03 05	10	15	20	25	30	36	41	46	51
0,07	56	61	67	72	77	82	87	93	98	*03
0,08	0,04 08	14	19	24	29	34	40	45	50	55
0,09	61	66	71	76	82	87	92	97	*03	*08
0,10	0,05 13	18	24	29	34	40	45	50	55	61
0,11	66	71	77	82	87	93	98	*03	*08	*14
0,12	0,06 19	24	30	35	40	46	51	57	62	67
0,13	73	78	83	89	94	99	*05	*10	*16	*21
0,14	0,07 26	32	37	43	48	53	59	64	70	75
0,15	80	86	91	97	*02	*08	*13	*18	*24	*29
0,16	0,08 35	40	46	51	57	62	68	73	79	84
0,17	90	95	*00	*06	*11	*17	*23	*28	*34	*39
0,18	0,09 45	50	56	61	67	72	78	83	89	94
0,19	0,10 00	06	11	17	22	28	33	39	45	50
0,20	0,10 56	61	67	72	78	84	89	95	*01	*06
0,21	0,11 12	17	23	29	34	40	46	51	57	63
0,22	68	74	80	85	91	97	*02	*08	*14	*19
0,23	0,12 25	31	36	42	48	54	59	65	71	76
0,24	82	88	94	99	*05	*11	*17	*22	*28	*34
α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$$

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,25	0,13 40	45	51	57	63	69	74	80	86	92
0,26	98	*03	*09	*15	*21	*27	*33	*38	*44	*50
0,27	0,14 56	62	68	74	79	85	91	97	*03	*09
0,28	0,15 15	21	26	32	38	44	50	56	62	68
0,29	74	80	86	92	98	*04	*09	*15	*21	*27
0,30	0,16 33	39	45	51	57	63	69	75	81	87
0,31	93	99	*05	*11	*17	*23	*30	*36	*42	*48
0,32	0,17 54	60	66	72	78	84	90	96	*02	*08
0,33	0,18 15	21	27	33	39	45	51	57	64	70
0,34	76	82	88	94	*01	*07	*13	*19	*25	*31
0,35	0,19 38	44	50	56	63	69	75	81	87	94
0,36	0,20 00	06	12	19	25	31	38	44	50	56
0,37	63	69	75	82	88	94	*01	*07	*13	*20
0,38	0,21 26	32	39	45	51	58	64	71	77	83
0,39	90	96	*03	*09	*15	*22	*28	*35	*41	*48
0,40	0,22 54	60	67	73	80	86	93	99	*06	*12
0,41	0,23 19	25	32	38	45	51	58	65	71	78
0,42	84	91	97	*04	*10	*17	*24	*30	*37	*43
0,43	0,24 50	57	63	70	77	83	90	97	*03	*10
0,44	0,25 17	23	30	37	43	50	57	64	70	77
0,45	84	90	97	*04	*11	*18	*24	*31	*38	*45
0,46	0,26 51	58	65	72	79	86	92	99	*06	*13
0,47	0,27 20	27	34	40	47	54	61	68	75	82
0,48	89	96	*03	*10	*17	*24	*31	*38	*45	*52
0,49	0,28 59	66	73	80	87	94	*01	*08	*15	*22
α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$$

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,50	0,29 29	36	43	50	57	64	71	79	86	93
0,51	0,30 00	07	14	21	29	36	43	50	57	65
0,52	72	79	86	93	*01	*08	*15	*22	*30	*37
0,53	0,31 44	52	59	66	74	81	88	96	*03	*10
0,54	0,32 18	25	32	40	47	55	62	69	77	84
0,55	92	99	*07	*14	*22	*29	*37	*44	*52	*59
0,56	0,33 67	74	82	89	97	*04	*12	*20	*27	*35
0,57	0,34 43	50	58	65	73	81	88	96	*04	*11
0,58	0,35 19	27	35	42	50	58	66	73	81	89
0,59	97	*05	*12	*20	*28	*36	*44	*52	*60	*67
0,60	0,36 75	83	91	99	*07	*15	*23	*31	*39	*47
0,61	0,37 55	63	71	79	87	95	*03	*11	*19	*27
0,62	0,38 36	44	52	60	68	76	84	93	*01	*09
0,63	0,39 17	25	34	42	50	58	67	75	83	92
0,64	0,40 00	08	17	25	33	42	50	59	67	75
0,65	84	92	*01	*09	*18	*26	*35	*43	*52	*60
0,66	0,41 69	78	86	95	*03	*12	*21	*29	*38	*47
0,67	0,42 55	64	73	82	90	99	*08	*17	*25	*34
0,68	0,43 43	52	61	70	79	87	96	*05	*14	*23
0,69	0,44 32	41	50	59	68	77	86	95	*04	*14
0,70	0,45 23	32	41	50	59	69	78	87	96	*06
0,71	0,46 15	24	33	43	52	61	71	80	90	99
0,72	0,47 08	18	27	37	46	56	65	75	85	94
0,73	0,48 04	13	23	33	42	52	62	72	81	91
0,74	0,49 01	11	21	30	40	50	60	70	80	90
α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$$

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,75	0,5 000	010	020	030	040	050	060	070	081	091
0,76	101	111	121	132	142	152	163	173	183	194
0,77	204	215	225	235	246	257	267	278	288	299
0,78	310	320	331	342	352	363	374	385	396	406
0,79	417	428	439	450	461	472	483	494	506	517
0,80	0,5 528	539	550	561	573	584	595	607	618	630
0,81	641	653	664	676	687	699	710	722	734	746
0,82	757	769	781	793	805	817	829	841	853	865
0,83	877	889	901	913	926	938	950	963	975	987
0,84	0,6 000	012	025	038	050	063	076	088	101	114
0,85	127	140	153	166	179	192	205	218	232	245
0,86	258	272	285	299	312	326	339	353	367	381
0,87	394	408	422	436	450	464	479	493	507	521
0,88	536	550	565	579	594	609	624	638	653	668
0,89	683	698	714	729	744	760	775	791	806	822
0,90	0,6 838	854	869	885	902	918	934	950	967	983
0,91	0,7 000	017	033	050	067	084	102	119	136	154
0,92	172	189	207	225	243	261	280	298	317	335
0,93	354	373	392	412	431	450	470	490	510	530
0,94	550	571	592	612	634	655	676	698	720	742
0,95	764	786	809	832	855	879	902	926	951	975
0,96	0,8 000	025	051	076	103	129	156	183	211	239
0,97	268	297	327	357	387	419	451	483	517	551
0,98	586	622	658	696	735	775	817	860	905	951
0,99	0,9 000	051	106	163	225	293	367	452	553	684
1,000	1,0 000									
α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Приложение 3

ЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ФУНКЦИЙ α И $da/d\tau$, РАССЧИТАННЫХ ПО ФОРМУЛАМ (11.31) И (11.32)

(Мгновенное зародышеобразование на поверхности ансамбля идентичных сфер)

Численные значения функций α и $da/d\tau$ для совокупности значений параметра $B_{S(i)}$ и переменной τ были найдены с помощью электронной вычислительной машины Gamma-60.

Из девяти значащих цифр, полученных на электронной вычислительной машине, были сохранены только четыре или максимум пять первых цифр. Последнюю значащую цифру во всех случаях выбрали такой, чтобы ошибка, возникающая при отбрасывании знака более высокого порядка, не превышала половины единицы последней из оставшихся цифр.

Программа расчета позволяла оценить ошибку, возникающую при интегрировании методом последовательного приближения. Для этого предусматривался расчет разности между интегралом, вычисленным с выбранным шагом, и интегралом, вычисленным с удвоенным шагом, и отношения полученного значения к значению первого интеграла. Это отношение и было принято в качестве меры возможной относительной ошибки. Для значений $B_{S(i)}$, лежащих в пределах 0,05, оставляли максимум четыре значащие цифры. В этом случае абсолютная ошибка находилась в пределах одной единицы последнего десятичного знака.

Если константа $B_{S(i)}$ больше или равна 0,05, то каждое число выражено четырьмя десятичными знаками, что соответствует самое большее пяти значащим цифрам. В большинстве случаев ошибка значительно меньше четвертого десятичного знака.

Звездочкой отмечены те значения, для которых возможная ошибка превышает две единицы четвертого десятичного знака.

Если ошибка превышает две единицы десятичного знака ранга n ($n < 4$), то значащими цифрами ранга, большего или равного $n + 1$, пренебрегают, округляя величины до ближайшей цифры ранга n (если, например, абсолютная ошибка больше 0,02 для числа 0,5689, то пишут просто 0,57). В этом случае звездочку можно не ставить; ее употребляют только для чисел, содержащих по меньшей мере четыре десятичных знака.

В таблицах не содержатся данные для величин $B_{S(i)}$, превышающих 500. Соответствующие расчеты не отвечают возможностям электронной вычислительной машины.

τ	$B_{S(t)} = 0,001$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,02	0,000·10 ⁻³	0,002·10 ⁻³
0,04	0,000·10 ⁻³	0,009·10 ⁻³
0,06	0,000·10 ⁻³	0,021·10 ⁻³
0,08	0,001·10 ⁻³	0,037·10 ⁻³
0,10	0,002·10 ⁻³	0,057·10 ⁻³
0,12	0,003·10 ⁻³	0,081·10 ⁻³
0,14	0,005·10 ⁻³	0,109·10 ⁻³
0,16	0,008·10 ⁻³	0,141·10 ⁻³
0,18	0,011·10 ⁻³	0,177·10 ⁻³
0,20	0,015·10 ⁻³	0,216·10 ⁻³
0,22	0,020·10 ⁻³	0,258·10 ⁻³
0,24	0,025·10 ⁻³	0,304·10 ⁻³
0,26	0,032·10 ⁻³	0,353·10 ⁻³
0,28	0,039·10 ⁻³	0,405·10 ⁻³
0,30	0,048·10 ⁻³	0,459·10 ⁻³
0,32	0,058·10 ⁻³	0,516·10 ⁻³
0,34	0,069·10 ⁻³	0,576·10 ⁻³
0,36	0,081·10 ⁻³	0,638·10 ⁻³
0,38	0,094·10 ⁻³	0,702·10 ⁻³
0,40	0,109·10 ⁻³	0,768·10 ⁻³
0,42	0,125·10 ⁻³	0,836·10 ⁻³
0,44	0,142·10 ⁻³	0,906·10 ⁻³
0,46	0,161·10 ⁻³	0,977·10 ⁻³
0,48	0,181·10 ⁻³	1,050·10 ⁻³
0,50	0,203·10 ⁻³	1,125·10 ⁻³
0,52	0,226·10 ⁻³	1,200·10 ⁻³
0,54	0,251·10 ⁻³	1,277·10 ⁻³
0,56	0,277·10 ⁻³	1,354·10 ⁻³
0,58	0,305·10 ⁻³	1,433·10 ⁻³
0,60	0,335·10 ⁻³	1,511·10 ⁻³
0,65	0,415·10 ⁻³	1,710·10 ⁻³
0,70	0,506·10 ⁻³	1,910·10 ⁻³
0,75	0,606·10 ⁻³	2,108·10 ⁻³
0,80	0,717·10 ⁻³	2,302·10 ⁻³
0,85	0,836·10 ⁻³	2,491·10 ⁻³
0,90	0,965·10 ⁻³	2,670·10 ⁻³
0,95	1,103·10 ⁻³	2,840·10 ⁻³
1,00	—	—
1,05	1,403·10 ⁻³	3,137·10 ⁻³
1,10	1,563·10 ⁻³	3,261·10 ⁻³
1,15	1,728·10 ⁻³	3,366·10 ⁻³
1,20	1,899·10 ⁻³	3,449·10 ⁻³
1,25	2,073·10 ⁻³	3,508·10 ⁻³
1,30	2,249·10 ⁻³	3,541·10 ⁻³
1,35	2,427·10 ⁻³	3,545·10 ⁻³
1,40	2,603·10 ⁻³	3,519·10 ⁻³
1,45	2,778·10 ⁻³	3,460·10 ⁻³
1,50	2,949·10 ⁻³	3,365·10 ⁻³
1,55	3,114·10 ⁻³	3,234·10 ⁻³
1,60	3,271·10 ⁻³	3,062·10 ⁻³
1,65	3,419·10 ⁻³	2,849·10 ⁻³
1,70	3,556·10 ⁻³	2,592·10 ⁻³
1,75	3,678·10 ⁻³	2,289·10 ⁻³
1,80	3,784·10 ⁻³	1,927·10 ⁻³
1,85	3,871·10 ⁻³	1,534·10 ⁻³
1,90	3,936·10 ⁻³	1,079·10 ⁻³
1,95	3,978·10 ⁻³	0,568·10 ⁻³
2,00	3,992·10 ⁻³	0,000·10 ⁻³

τ	$B_{S(t)} = 0,01$		$B_{S(t)} = 0,02$		$B_{S(t)} = 0,05$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,02	0,000·10 ⁻²	0,002·10 ⁻²	0,000·10 ⁻²	0,005·10 ⁻²	0,0000	0,0001
0,04	0,000·10 ⁻²	0,009·10 ⁻²	0,000·10 ⁻²	0,019·10 ⁻²	0,0000	0,0005
0,06	0,000·10 ⁻²	0,021·10 ⁻²	0,001·10 ⁻²	0,042·10 ⁻²	0,0000	0,0010
0,08	0,001·10 ⁻²	0,037·10 ⁻²	0,002·10 ⁻²	0,074·10 ⁻²	0,0000	0,0018
0,10	0,002·10 ⁻²	0,057·10 ⁻²	0,004·10 ⁻²	0,114·10 ⁻²	0,0001	0,0028
0,12	0,003·10 ⁻²	0,081·10 ⁻²	0,007·10 ⁻²	0,162·10 ⁻²	0,0002	0,0041
0,14	0,005·10 ⁻²	0,109·10 ⁻²	0,010·10 ⁻²	0,219·10 ⁻²	0,0003	0,0055
0,16	0,008·10 ⁻²	0,141·10 ⁻²	0,015·10 ⁻²	0,283·10 ⁻²	0,0004	0,0071
0,18	0,011·10 ⁻²	0,177·10 ⁻²	0,022·10 ⁻²	0,354·10 ⁻²	0,0005	0,0088
0,20	0,015·10 ⁻²	0,216·10 ⁻²	0,030·10 ⁻²	0,432·10 ⁻²	0,0007	0,0108
0,22	0,020·10 ⁻²	0,258·10 ⁻²	0,039·10 ⁻²	0,517·10 ⁻²	0,0010	0,0129
0,24	0,025·10 ⁻²	0,304·10 ⁻²	0,050·10 ⁻²	0,608·10 ⁻²	0,0013	0,0152
0,26	0,032·10 ⁻²	0,353·10 ⁻²	0,063·10 ⁻²	0,705·10 ⁻²	0,0016	0,0176
0,28	0,039·10 ⁻²	0,404·10 ⁻²	0,079·10 ⁻²	0,808·10 ⁻²	0,0020	0,0202
0,30	0,048·10 ⁻²	0,459·10 ⁻²	0,097·10 ⁻²	0,917·10 ⁻²	0,0024	0,0229
0,32	0,058·10 ⁻²	0,516·10 ⁻²	0,115·10 ⁻²	1,031·10 ⁻²	0,0029	0,0257
0,34	0,069·10 ⁻²	0,575·10 ⁻²	0,137·10 ⁻²	1,149·10 ⁻²	0,0034	0,0287
0,36	0,081·10 ⁻²	0,637·10 ⁻²	0,161·10 ⁻²	1,273·10 ⁻²	0,0040	0,0317
0,38	0,094·10 ⁻²	0,701·10 ⁻²	0,188·10 ⁻²	1,400·10 ⁻²	0,0047	0,0349
0,40	0,109·10 ⁻²	0,767·10 ⁻²	0,217·10 ⁻²	1,532·10 ⁻²	0,0054	0,0381
0,42	0,125·10 ⁻²	0,835·10 ⁻²	0,249·10 ⁻²	1,667·10 ⁻²	0,0062	0,0415
0,44	0,142·10 ⁻²	0,905·10 ⁻²	0,284·10 ⁻²	1,806·10 ⁻²	0,0071	0,0449
0,46	0,161·10 ⁻²	0,976·10 ⁻²	0,322·10 ⁻²	1,948·10 ⁻²	0,0080	0,0484
0,48	0,181·10 ⁻²	1,049·10 ⁻²	0,362·10 ⁻²	2,093·10 ⁻²	0,0090	0,0520
0,50	0,203·10 ⁻²	1,123·10 ⁻²	0,405·10 ⁻²	2,240·10 ⁻²	0,0101	0,0556
0,52	0,226·10 ⁻²	1,198·10 ⁻²	0,452·10 ⁻²	2,389·10 ⁻²	0,0112	0,0593
0,54	0,251·10 ⁻²	1,274·10 ⁻²	0,501·10 ⁻²	2,541·10 ⁻²	0,0125	0,0630
0,56	0,277·10 ⁻²	1,351·10 ⁻²	0,553·10 ⁻²	2,694·10 ⁻²	0,0138	0,0668
0,58	0,305·10 ⁻²	1,429·10 ⁻²	0,607·10 ⁻²	2,848·10 ⁻²	0,0151	0,0705
0,60	0,334·10 ⁻²	1,507·10 ⁻²	0,667·10 ⁻²	3,003·10 ⁻²	0,0166	0,0743
0,65	0,414·10 ⁻²	1,704·10 ⁻²	0,827·10 ⁻²	3,394·10 ⁻²	0,0205	0,0838
0,70	0,505·10 ⁻²	1,901·10 ⁻²	1,006·10 ⁻²	3,784·10 ⁻²	0,0250	0,0932
0,75	0,605·10 ⁻²	2,097·10 ⁻²	1,205·10 ⁻²	4,168·10 ⁻²	0,0299	0,1024
0,80	0,714·10 ⁻²	2,288·10 ⁻²	1,423·10 ⁻²	4,543·10 ⁻²	0,0352	0,1112
0,85	0,833·10 ⁻²	2,472·10 ⁻²	1,659·10 ⁻²	4,902·10 ⁻²	0,0410	0,1195
0,90	0,961·10 ⁻²	2,647·10 ⁻²	1,913·10 ⁻²	5,242·10 ⁻²	0,0471	0,1273
0,95	1,098·10 ⁻²	2,810·10 ⁻²	2,183·10 ⁻²	5,557·10 ⁻²	0,0537	0,1342
1,00	—	—	—	—	—	—
1,05	1,393·10 ⁻²	3,095·10 ⁻²	2,767·10 ⁻²	6,095·10 ⁻²	0,0677	0,1456
1,10	1,551·10 ⁻²	3,213·10 ⁻²	3,077·10 ⁻²	6,315·10 ⁻²	0,0751	0,1500
1,15	1,714·10 ⁻²	3,310·10 ⁻²	3,398·10 ⁻²	6,496·10 ⁻²	0,0827	0,1535
1,20	1,882·10 ⁻²	3,386·10 ⁻²	3,726·10 ⁻²	6,635·10 ⁻²	0,0904	0,1561
1,25	2,053·10 ⁻²	3,439·10 ⁻²	4,060·10 ⁻²	6,729·10 ⁻²	0,0983	0,1575
1,30	2,225·10 ⁻²	3,467·10 ⁻²	4,398·10 ⁻²	6,773·10 ⁻²	0,1062	0,1578
1,35	2,399·10 ⁻²	3,466·10 ⁻²	4,737·10 ⁻²	6,763·10 ⁻²	0,1140	0,1569
1,40	2,571·10 ⁻²	3,437·10 ⁻²	5,074·10 ⁻²	6,695·10 ⁻²	0,1218	0,1547
1,45	2,742·10 ⁻²	3,375·10 ⁻²	5,405·10 ⁻²	6,566·10 ⁻²	0,1295	0,1511
1,50	2,908·10 ⁻²	3,279·10 ⁻²	5,729·10 ⁻²	6,371·10 ⁻²	0,1369	0,1461
1,55	3,069·10 ⁻²	3,147·10 ⁻²	6,041·10 ⁻²	6,108·10 ⁻²	0,1441	0,1395
1,60	3,222·10 ⁻²	2,977·10 ⁻²	6,339·10 ⁻²	5,771·10 ⁻²	0,1508	0,1314
1,65	3,366·10 ⁻²	2,767·10 ⁻²	6,617·10 ⁻²	5,358·10 ⁻²	0,1572	0,1215
1,70	3,498·10 ⁻²	2,515·10 ⁻²	6,873·10 ⁻²	4,864·10 ⁻²	0,1630	0,1099
1,75	3,617·10 ⁻²	2,218·10 ⁻²	7,102·10 ⁻²	4,285·10 ⁻²	0,1681	0,0965
1,80	3,720·10 ⁻²	1,876·10 ⁻²	7,300·10 ⁻²	3,619·10 ⁻²	0,1726	0,0813
1,85	3,804·10 ⁻²	1,484·10 ⁻²	7,462·10 ⁻²	2,861·10 ⁻²	0,1762	0,0640
1,90	3,867·10 ⁻²	1,043·10 ⁻²	7,585·10 ⁻²	2,008·10 ⁻²	0,1790	0,0448
1,95	3,907·10 ⁻²	0,549·10 ⁻²	7,662·10 ⁻²	1,055·10 ⁻²	0,1807	0,0235
2,00	3,921·10 ⁻²	0,000·10 ⁻²	7,688·10 ⁻²	0,000·10 ⁻²	0,1813	0,0000

τ	$B_{S(t)} = 0,0$		$B_{S(t)} = 0,12$		$B_{S(t)} = 0,14$		$B_{S(t)} = 0,17$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,02	0,0000	0,0002	0,0000	0,0003	0,0000	0,0003	0,0000	0,0004
0,04	0,0000	0,0009	0,0000	0,0011	0,0000	0,0013	0,0000	0,0016
0,06	0,0000	0,0021	0,0001	0,0025	0,0001	0,0029	0,0001	0,0036
0,08	0,0001	0,0037	0,0001	0,0044	0,0001	0,0052	0,0002	0,0063
0,10	0,0002	0,0057	0,0002	0,0068	0,0003	0,0080	0,0003	0,0097
0,12	0,0003	0,0081	0,0004	0,0097	0,0005	0,0114	0,0006	0,0138
0,14	0,0005	0,0109	0,0006	0,0131	0,0007	0,0153	0,0009	0,0185
0,16	0,0008	0,0141	0,0009	0,0169	0,0011	0,0197	0,0013	0,0239
0,18	0,0011	0,0176	0,0013	0,0212	0,0015	0,0247	0,0018	0,0300
0,20	0,0015	0,0215	0,0018	0,0258	0,0021	0,0301	0,0025	0,0365
0,22	0,0019	0,0258	0,0023	0,0309	0,0027	0,0360	0,0033	0,0437
0,24	0,0025	0,0303	0,0030	0,0363	0,0035	0,0423	0,0043	0,0513
0,26	0,0032	0,0351	0,0038	0,0421	0,0044	0,0490	0,0054	0,0595
0,28	0,0039	0,0402	0,0047	0,0482	0,0055	0,0562	0,0066	0,0681
0,30	0,0048	0,0456	0,0057	0,0546	0,0067	0,0636	0,0081	0,0771
0,32	0,0057	0,0512	0,0069	0,0613	0,0080	0,0714	0,0097	0,0865
0,34	0,0068	0,0570	0,0082	0,0683	0,0095	0,0796	0,0116	0,0963
0,36	0,0080	0,0631	0,0096	0,0756	0,0112	0,0880	0,0136	0,1065
0,38	0,0093	0,0693	0,0112	0,0830	0,0131	0,0966	0,0158	0,1169
0,40	0,0108	0,0758	0,0129	0,0907	0,0151	0,1055	0,0183	0,1276
0,42	0,0124	0,0824	0,0148	0,0986	0,0173	0,1146	0,0209	0,1386
0,44	0,0141	0,0891	0,0169	0,1066	0,0197	0,1239	0,0238	0,1498
0,46	0,0159	0,0960	0,0191	0,1148	0,0222	0,1334	0,0269	0,1611
0,48	0,0179	0,1030	0,0215	0,1231	0,0250	0,1430	0,0303	0,1726
0,50	0,0201	0,1100	0,0240	0,1315	0,0280	0,1527	0,0338	0,1842
0,52	0,0223	0,1172	0,0267	0,1399	0,0311	0,1625	0,0376	0,1958
0,54	0,0248	0,1244	0,0296	0,1485	0,0345	0,1723	0,0417	0,2075
0,56	0,0273	0,1316	0,0327	0,1570	0,0380	0,1821	0,0459	0,2192
0,58	0,0300	0,1389	0,0359	0,1656	0,0417	0,1920	0,0504	0,2309
0,60	0,0329	0,1461	0,0393	0,1741	0,0457	0,2018	0,0552	0,2425
0,65	0,0406	0,1641	0,0485	0,1953	0,0564	0,2260	0,0680	0,2710
0,70	0,0493	0,1817	0,0588	0,2159	0,0683	0,2494	0,0822	0,2983
0,75	0,0588	0,1987	0,0701	0,2356	0,0813	0,2716	0,0978	0,3239
0,80	0,0691	0,2146	0,0823	0,2539	0,0954	0,2920	0,1146	0,3471
0,85	0,0802	0,2292	0,0955	0,2705	0,1105	0,3104	0,1325	0,3676
0,90	0,0920	0,2423	0,1094	0,2851	0,1264	0,3262	0,1513	0,3846
0,95	0,1044	0,2535	0,1239	0,2974	0,1430	0,3391	0,1709	0,3979
1,00	—	—	—	—	—	—	—	—
1,05	0,1307	0,2699	0,1546	0,3142	0,1779	0,3557	0,2115	0,4128
1,10	0,1443	0,2757	0,1705	0,3198	0,1958	0,3608	0,2323	0,4165
1,15	0,1582	0,2798	0,1865	0,3235	0,2139	0,3637	0,2531	0,4179
1,20	0,1722	0,2821	0,2028	0,3251	0,2321	0,3644	0,2740	0,4167
1,25	0,1864	0,2826	0,2190	0,3247	0,2503	0,3628	0,2947	0,4129
1,30	0,2005	0,2810	0,2352	0,3220	0,2683	0,3587	0,3152	0,4064
1,35	0,2144	0,2774	0,2512	0,3169	0,2861	0,3520	0,3353	0,3972
1,40	0,2282	0,2716	0,2669	0,3094	0,3035	0,3428	0,3549	0,3851
1,45	0,2416	0,2635	0,2821	0,2994	0,3203	0,3308	0,3738	0,3701
1,50	0,2545	0,2531	0,2968	0,2868	0,3365	0,3160	0,3919	0,3522
1,55	0,2668	0,2402	0,3107	0,2715	0,3519	0,2984	0,4090	0,3313
1,60	0,2785	0,2247	0,3239	0,2534	0,3663	0,2778	0,4250	0,3073
1,65	0,2893	0,2067	0,3360	0,2325	0,3796	0,2542	0,4397	0,2802
1,70	0,2991	0,1859	0,3470	0,2086	0,3917	0,2276	0,4529	0,2499
1,75	0,3078	0,1623	0,3568	0,1817	0,4023	0,1978	0,4646	0,2165
1,80	0,3153	0,1359	0,3652	0,1518	0,4114	0,1648	0,4745	0,1798
1,85	0,3213	0,1065	0,3719	0,1187	0,4188	0,1286	0,4825	0,1398
1,90	0,3259	0,0741	0,3770	0,0824	0,4242	0,0891	0,4884	0,0966
1,95	0,3287	0,0386	0,3801	0,0429	0,4276	0,0463	0,4921	0,0500
2,00	0,3297	0,0000	0,3812	0,0000	0,4288	0,0000	0,4934	0,0000

τ	$B_{S(t)} = 0,20$		$B_{S(t)} = 0,25$		$B_{S(t)} = 0,30$		$B_{S(t)} = 0,35$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,02	0,0000	0,0005	0,0000	0,0006	0,0000	0,0007	0,0000	0,0008
0,04	0,0000	0,0019	0,0000	0,0024	0,0000	0,0028	0,0000	0,0033
0,06	0,0001	0,0042	0,0001	0,0052	0,0001	0,0063	0,0001	0,0073
0,08	0,0002	0,0074	0,0002	0,0092	0,0003	0,0110	0,0003	0,0129
0,10	0,0004	0,0114	0,0005	0,0142	0,0006	0,0171	0,0007	0,0199
0,12	0,0007	0,0162	0,0008	0,0203	0,0010	0,0243	0,0012	0,0283
0,14	0,0010	0,0218	0,0013	0,0272	0,0016	0,0327	0,0018	0,0381
0,16	0,0015	0,0282	0,0019	0,0352	0,0023	0,0422	0,0027	0,0491
0,18	0,0022	0,0352	0,0027	0,0440	0,0032	0,0527	0,0038	0,0614
0,20	0,0029	0,0429	0,0037	0,0536	0,0044	0,0642	0,0051	0,0748
0,22	0,0039	0,0513	0,0049	0,0640	0,0058	0,0767	0,0068	0,0893
0,24	0,0050	0,0603	0,0063	0,0752	0,0075	0,0901	0,0087	0,1048
0,26	0,0063	0,0698	0,0079	0,0871	0,0094	0,1042	0,0110	0,1213
0,28	0,0078	0,0799	0,0096	0,0996	0,0117	0,1191	0,0136	0,1386
0,30	0,0095	0,0905	0,0119	0,1127	0,0142	0,1348	0,0165	0,1567
0,32	0,0114	0,1016	0,0143	0,1264	0,0171	0,1511	0,0199	0,1756
0,34	0,0136	0,1130	0,0169	0,1406	0,0203	0,1680	0,0236	0,1951
0,36	0,0160	0,1249	0,0199	0,1553	0,0238	0,1853	0,0277	0,2151
0,38	0,0186	0,1371	0,0231	0,1703	0,0277	0,2032	0,0322	0,2356
0,40	0,0214	0,1496	0,0267	0,1857	0,0319	0,2214	0,0371	0,2566
0,42	0,0246	0,1623	0,0306	0,2014	0,0365	0,2399	0,0424	0,2778
0,44	0,0279	0,1753	0,0348	0,2174	0,0415	0,2587	0,0482	0,2993
0,46	0,0316	0,1885	0,0393	0,2335	0,0469	0,2776	0,0544	0,3210
0,48	0,0355	0,2018	0,0441	0,2497	0,0526	0,2967	0,0610	0,3427
0,50	0,0396	0,2152	0,0493	0,2661	0,0587	0,3158	0,0681	0,3644
0,52	0,0441	0,2287	0,0547	0,2825	0,0652	0,3349	0,0756	0,3860
0,54	0,0488	0,2422	0,0605	0,2988	0,0721	0,3538	0,0836	0,4074
0,56	0,0538	0,2557	0,0667	0,3150	0,0794	0,3726	0,0919	0,4285
0,58	0,0590	0,2691	0,0731	0,3311	0,0870	0,3912	0,1007	0,4493
0,60	0,0645	0,2824	0,0799	0,3470	0,0950	0,4094	0,1099	0,4696
0,65	0,0795	0,3149	0,0983	0,3855	0,1166	0,4531	0,1346	0,5178
0,70	0,0960	0,3457	0,1184	0,4215	0,1403	0,4933	0,1616	0,5614
0,75	0,1140	0,3743	0,1403	0,4541	0,1659	0,5289	0,1906	0,5989
0,80	0,1334	0,3998	0,1638	0,4824	0,1931	0,5588	0,2214	0,6293
0,85	0,1539	0,4217	0,1885	0,5056	0,2216	0,5820	0,2534	0,6513
0,90	0,1755	0,4394	0,2142	0,5231	0,2512	0,5978	0,2863	0,6642
0,95	0,1978	0,4523	0,2407	0,5341	0,2813	0,6054	0,3197	0,6672
1,00	—	—	—	—	—	—	—	—
1,05	0,2437	0,4643	0,2945	0,5384	0,3417	0,5997	0,3857	0,6495
1,10	0,2670	0,4660	0,3213	0,5360	0,3715	0,5920	0,4178	0,6360
1,15	0,2903	0,4653	0,3480	0,5308	0,4008	0,5816	0,4492	0,6199
1,20	0,3135	0,4618	0,3744	0,5227	0,4296	0,5683	0,4797	0,6011
1,25	0,3364	0,4555	0,4002	0,5117	0,4576	0,5521	0,5093	0,5796
1,30	0,3590	0,4463	0,4255	0,4977	0,4848	0,5331	0,5377	0,5556
1,35	0,3810	0,4343	0,4500	0,4808	0,5109	0,5113	0,5648	0,5290
1,40	0,4024	0,4193	0,4735	0,4610	0,5359	0,4868	0,5905	0,5001
1,45	0,4229	0,4014	0,4960	0,4382	0,5595	0,4596	0,6148	0,4689
1,50	0,4425	0,3804	0,5173	0,4126	0,5818	0,4298	0,6374	0,4355
1,55	0,4609	0,3564	0,5372	0,3840	0,6025	0,3974	0,6583	0,4000
1,60	0,4780	0,3294	0,5556	0,3526	0,6215	0,3626	0,6773	0,3628
1,65	0,4938	0,2992	0,5724	0,3184	0,6387	0,3253	0,6945	0,3232
1,70	0,5079	0,2659	0,5874	0,2813	0,6540	0,2856	0,7096	0,2821
1,75	0,5203	0,2295	0,6005	0,2413	0,6672	0,2436	0,7227	0,2392
1,80	0,5308	0,1900	0,6115	0,1986	0,6783	0,1994	0,7335	0,1946
1,85	0,5393	0,1473	0,6203	0,1531	0,6871	0,1528	0,7421	0,1483
1,90	0,5455	0,1014	0,6268	0,1048	0,6935	0,1041	0,7483	0,1005
1,95	0,5493	0,0523	0,6308	0,0538	0,6975	0,0531	0,7521	0,0510
2,00	0,5507	0,0000	0,6321	0,0000	0,6988	0,0000	0,7534	0,0000

τ	$B_{S(t)} = 0,40$		$B_{S(t)} = 0,50$		$B_{S(t)} = 0,60$		$B_{S(t)} = 0,70$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,02	0,0000	0,0010	0,0000	0,0012	0,0000	0,0014	0,0000	0,0016
0,04	0,0001	0,0038	0,0001	0,0047	0,0001	0,0056	0,0001	0,0066
0,06	0,0002	0,0084	0,0002	0,0105	0,0003	0,0126	0,0003	0,0146
0,08	0,0004	0,0147	0,0005	0,0184	0,0006	0,0221	0,0007	0,0257
0,10	0,0008	0,0227	0,0010	0,0284	0,0012	0,0241	0,0013	0,0397
0,12	0,0013	0,0324	0,0016	0,0404	0,0020	0,0484	0,0023	0,0564
0,14	0,0021	0,0435	0,0026	0,0543	0,0031	0,0651	0,0036	0,0758
0,16	0,0031	0,0561	0,0038	0,0700	0,0046	0,0838	0,0053	0,0976
0,18	0,0043	0,0701	0,0054	0,0874	0,0065	0,1046	0,0075	0,1218
0,20	0,0059	0,0854	0,0073	0,1064	0,0088	0,1273	0,0102	0,1481
0,22	0,0078	0,1019	0,0097	0,1269	0,0116	0,1517	0,0135	0,1764
0,24	0,0100	0,1195	0,0124	0,1488	0,0149	0,1778	0,0173	0,2065
0,26	0,0125	0,1383	0,0156	0,1719	0,0187	0,2053	0,0217	0,2382
0,28	0,0155	0,1579	0,0193	0,1962	0,0231	0,2341	0,0268	0,2714
0,30	0,0189	0,1785	0,0235	0,2216	0,0281	0,2640	0,0326	0,3059
0,32	0,0226	0,1998	0,0282	0,2478	0,0337	0,2950	0,0391	0,3414
0,34	0,0269	0,2219	0,0334	0,2748	0,0399	0,3268	0,0463	0,3777
0,36	0,0315	0,2446	0,0392	0,3025	0,0467	0,3592	0,0542	0,4147
0,38	0,0366	0,2677	0,0455	0,3307	0,0542	0,3922	0,0629	0,4522
0,40	0,0422	0,2913	0,0524	0,3593	0,0624	0,4255	0,0723	0,4899
0,42	0,0483	0,3152	0,0599	0,3882	0,0713	0,4590	0,0825	0,5277
0,44	0,0548	0,3393	0,0679	0,4172	0,0808	0,4925	0,0934	0,5652
0,46	0,0619	0,3635	0,0766	0,4462	0,0910	0,5258	0,1051	0,6024
0,48	0,0694	0,3877	0,0858	0,4750	0,1018	0,5588	0,1175	0,6390
0,50	0,0774	0,4119	0,0956	0,5036	0,1133	0,5912	0,1306	0,6748
0,52	0,0859	0,4358	0,1059	0,5318	0,1255	0,6229	0,1445	0,7095
0,54	0,0948	0,4595	0,1168	0,5594	0,1382	0,6538	0,1590	0,7430
0,56	0,1042	0,4827	0,1283	0,5863	0,1516	0,6837	0,1742	0,7751
0,58	0,1141	0,5055	0,1403	0,6124	0,1656	0,7123	0,1900	0,8055
0,60	0,1244	0,5276	0,1528	0,6375	0,1801	0,7396	0,2064	0,8342
0,65	0,1522	0,5797	0,1861	0,6953	0,2186	0,8007	0,2497	0,8965
0,70	0,1823	0,6258	0,2222	0,7443	0,2600	0,8499	0,2958	0,9437
0,75	0,2146	0,6644	0,2604	0,7826	0,3034	0,8851	0,3438	0,9733
0,80	0,2486	0,6942	0,3002	0,8087	0,3482	0,9046	0,3928	0,9839
0,85	0,2839	0,7140	0,3410	0,8214	0,3936	0,9072	0,4418	0,9744
0,90	0,3198	0,7229	0,3821	0,8198	0,4386	0,8926	0,4899	0,9451
0,95	0,3560	0,7204	0,4228	0,8039	0,4825	0,8614	0,5360	0,8976
1,00	—	—	—	—	—	—	—	—
1,05	0,4266	0,6893	0,5003	0,7435	0,5642	0,7708	0,6198	0,7776
1,10	0,4606	0,6696	0,5366	0,7111	0,6016	0,7260	0,6572	0,7216
1,15	0,4935	0,6476	0,5713	0,6773	0,6368	0,6812	0,6920	0,6672
1,20	0,5253	0,6232	0,6043	0,6420	0,6698	0,6362	0,7240	0,6142
1,25	0,5558	0,5964	0,6355	0,6054	0,7004	0,5912	0,7534	0,5625
1,30	0,5849	0,5675	0,6649	0,5676	0,7289	0,5463	0,7803	0,5123
1,35	0,6125	0,5364	0,6923	0,5289	0,7551	0,5017	0,8047	0,4637
1,40	0,6385	0,5035	0,7177	0,4894	0,7791	0,4576	0,8267	0,4149
1,45	0,6628	0,4688	0,7412	0,4493	0,8009	0,4142	0,8464	0,3720
1,50	0,6854	0,4324	0,7627	0,4087	0,8205	0,3716	0,8639	0,3290
1,55	0,7060	0,3946	0,7821	0,3679	0,8380	0,3299	0,8793	0,2880
1,60	0,7248	0,3553	0,7994	0,3269	0,8535	0,2892	0,8927	0,2490
1,65	0,7416	0,3147	0,8148	0,2858	0,8670	0,2495	0,9043	0,2120
1,70	0,7563	0,2729	0,8280	0,2448	0,8785	0,2109	0,9140	0,1768
1,75	0,7688	0,2300	0,8392	0,2037	0,8881	0,1734	0,9220	0,1435
1,80	0,7792	0,1860	0,8484	0,1628	0,8958	0,1369	0,9283	0,1119
1,85	0,7874	0,1410	0,8555	0,1220	0,9018	0,1014	0,9332	0,0819
1,90	0,7933	0,0950	0,8606	0,0813	0,9060	0,0668	0,9366	0,0533
1,95	0,7969	0,0480	0,8636	0,0406	0,9085	0,0330	0,9385	0,0261
2,00	0,7981	0,0000	0,8647	0,0000	0,9093	0,0000	0,9392	0,0000

τ	$B_{S(i)} = 0,80$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,02	0,0000	0,0019
0,04	0,0001	0,0075
0,06	0,0003	0,0167
0,08	0,0008	0,0294
0,10	0,0015	0,0453
0,12	0,0026	0,0644
0,14	0,0041	0,0865
0,16	0,0061	0,1114
0,18	0,0086	0,1389
0,20	0,0117	0,1688
0,22	0,0154	0,2009
0,24	0,0197	0,2350
0,26	0,0248	0,2709
0,28	0,0306	0,3083
0,30	0,0371	0,3471
0,32	0,0445	0,3870
0,34	0,0526	0,4277
0,36	0,0616	0,4691
0,38	0,0714	0,5108
0,40	0,0820	0,5526
0,42	0,0935	0,5943
0,44	0,1058	0,6355
0,46	0,1189	0,6762
0,48	0,1328	0,7159
0,50	0,1475	0,7545
0,52	0,1630	0,7917
0,54	0,1792	0,8272
0,56	0,1961	0,8609
0,58	0,2136	0,8925
0,60	0,2317	0,9217
0,65	0,2794	0,9835
0,70	0,3298	1,0266
0,75	0,3818	1,0487
0,80	0,4343	1,0485
0,85	0,4862	1,0254
0,90	0,5364	0,9804
0,95	0,5839	0,9164
1,00	—	—
1,05	0,6681	0,7692
1,10	0,7049	0,7035
1,15	0,7385	0,6412
1,20	0,7691	0,5818
1,25	0,7967	0,5252
1,30	0,8216	0,4715
1,35	0,8439	0,4207
1,40	0,8637	0,3728
1,45	0,8812	0,3279
1,50	0,8966	0,2859
1,55	0,9099	0,2467
1,60	0,9213	0,2104
1,65	0,9310	0,1766
1,70	0,9390	0,1454
1,75	0,9455	0,1165
1,80	0,9507	0,0897
1,85	0,9545	0,0648
1,90	0,9572	0,0417
1,95	0,9587	0,0202
2,00	0,9592	0,0000

τ	$B_{S(t)} = 1,0$		$B_{S(t)} = 1,2$		$B_{S(t)} = 1,4$		$B_{S(t)} = 1,7$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,02	0,0000	0,0024	0,0000	0,0029	0,0000	0,0033	0,0000	0,0040
0,04	0,0001	0,0094	0,0002	0,0113	0,0002	0,0132	0,0002	0,0160
0,06	0,0004	0,0209	0,0005	0,0251	0,0006	0,0292	0,0007	0,0355
0,08	0,0010	0,0367	0,0012	0,0440	0,0014	0,0513	0,0017	0,0622
0,10	0,0019	0,0566	0,0023	0,0678	0,0027	0,0790	0,0032	0,0958
0,12	0,0033	0,0804	0,0039	0,0963	0,0046	0,1121	0,0056	0,1357
0,14	0,0052	0,1078	0,0062	0,1291	0,0072	0,1501	0,0087	0,1815
0,16	0,0076	0,1387	0,0091	0,1658	0,0106	0,1928	0,0129	0,2328
0,18	0,0107	0,1728	0,0128	0,2063	0,0149	0,2396	0,0181	0,2889
0,20	0,0145	0,2097	0,0174	0,2502	0,0202	0,2902	0,0244	0,3492
0,22	0,0191	0,2493	0,0229	0,2970	0,0266	0,3440	0,0321	0,4132
0,24	0,0245	0,2912	0,0293	0,3464	0,0340	0,4007	0,0410	0,4802
0,26	0,0308	0,3351	0,0367	0,3980	0,0426	0,4596	0,0513	0,5496
0,28	0,0380	0,3808	0,0452	0,4515	0,0524	0,5204	0,0630	0,6207
0,30	0,0460	0,4279	0,0548	0,5063	0,0634	0,5825	0,0761	0,6927
0,32	0,0551	0,4760	0,0655	0,5621	0,0757	0,6454	0,0907	0,7651
0,34	0,0651	0,5249	0,0773	0,6185	0,0892	0,7085	0,1067	0,8371
0,36	0,0761	0,5742	0,0902	0,6749	0,1040	0,7713	0,1242	0,9080
0,38	0,0881	0,6237	0,1043	0,7311	0,1201	0,8332	0,1430	0,9771
0,40	0,1010	0,6728	0,1195	0,7865	0,1374	0,8938	0,1632	0,0438
0,42	0,1150	0,7213	0,1357	0,8407	0,1558	0,9526	0,1848	1,1074
0,44	0,1299	0,7689	0,1531	0,8933	0,1755	1,0090	0,2075	1,1674
0,46	0,1457	0,8153	0,1715	0,9438	0,1962	1,0624	0,2314	1,2230
0,48	0,1625	0,8600	0,1908	0,9920	0,2179	1,1126	0,2564	1,2739
0,50	0,1801	0,9028	0,2111	1,0373	0,2406	1,1589	0,2823	1,3193
0,52	0,1986	0,9434	0,2323	1,0794	0,2646	1,2011	0,3091	1,3590
0,54	0,2178	0,9814	0,2543	1,1180	0,2887	1,2386	0,3367	1,3925
0,56	0,2378	1,0166	0,2770	1,1528	0,3138	1,2712	0,3648	1,4194
0,58	0,2585	1,0487	0,3003	1,1833	0,3395	1,2986	0,3934	1,4394
0,60	0,2797	1,0774	0,3243	1,2094	0,3657	1,3203	0,4223	1,4524
0,65	0,3351	1,1330	0,3860	1,2536	0,4326	1,3492	0,4951	1,4530
0,70	0,3926	1,1631	0,4491	1,2658	0,5000	1,3401	0,5669	1,4084
0,75	0,4509	1,1656	0,5120	1,2446	0,5659	1,2930	0,6353	1,3213
0,80	0,5087	1,1401	0,5730	1,1910	0,6287	1,2106	0,6984	1,1976
0,85	0,5645	1,0873	0,6306	1,1077	0,6865	1,0982	0,7546	1,0465
0,90	0,6170	1,0104	0,6834	1,0004	0,7381	0,9640	0,8028	0,8803
0,95	0,6652	0,9150	0,7304	0,8779	0,7827	0,8199	0,8426	0,7144
1,00	—	—	—	—	—	—	—	—
1,05	0,7467	0,7222	0,8063	0,6530	0,8516	0,5757	0,9002	0,4615
1,10	0,7807	0,6422	0,8367	0,5652	0,8781	0,4854	0,9210	0,3747
1,15	0,8110	0,5692	0,8630	0,4875	0,9004	0,4078	0,9379	0,3028
1,20	0,8378	0,5021	0,8856	0,4184	0,9190	0,3407	0,9515	0,2432
1,25	0,8613	0,4406	0,9049	0,3571	0,9346	0,2829	0,9624	0,1939
1,30	0,8819	0,3844	0,9214	0,3028	0,9475	0,2333	0,9711	0,1534
1,35	0,8998	0,3332	0,9353	0,2551	0,9580	0,1910	0,9779	0,1204
1,40	0,9153	0,2869	0,9470	0,2133	0,9667	0,1552	0,9832	0,0937
1,45	0,9286	0,2451	0,9568	0,1770	0,9736	0,1250	0,9873	0,0722
1,50	0,9399	0,2076	0,9648	0,1456	0,9792	0,0998	0,9905	0,0552
1,55	0,9494	0,1741	0,9714	0,1186	0,9837	0,0789	0,9929	0,0417
1,60	0,9574	0,1442	0,9767	0,0954	0,9872	0,0617	0,9947	0,0311
1,65	0,9639	0,1178	0,9810	0,0757	0,9899	0,0475	0,9961	0,0229
1,70	0,9692	0,0943	0,9843	0,0589	0,9920	0,0359	0,9970	0,0166
1,75	0,9734	0,0735	0,9869	0,0447	0,9935	0,0265	0,9977	0,0117
1,80	0,9766	0,0552	0,9888	0,0327	0,9947	0,0188	0,9982	0,0080
1,85	0,9789	0,0389	0,9902	0,0224	0,9954	0,0126	0,9986	0,0051
1,90	0,9805	0,0245	0,9911	0,0138	0,9959	0,0075	0,9988	0,0030
1,95	0,9814	0,0116	0,9916	0,0064	0,9962	0,0034	0,9989	0,0013
2,00	0,9817	0,0000	0,9918	0,0000	0,9963	0,0000	0,9989	0,0000

τ	$B_{S(i)} = 2,0$		$B_{S(i)} = 2,5$		$B_{S(i)} = 3,0$		$B_{S(i)} = 3,5$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,02	0,0000	0,0047	0,0000	0,0059	0,0000	0,0071	0,0001	0,0083
0,04	0,0003	0,0188	0,0003	0,0235	0,0004	0,0281	0,0004	0,0328
0,06	0,0008	0,0417	0,0011	0,0521	0,0013	0,0624	0,0015	0,0727
0,08	0,0020	0,0731	0,0025	0,0911	0,0030	0,1091	0,0034	0,1270
0,10	0,0038	0,1124	0,0048	0,1400	0,0057	0,1674	0,0066	0,1947
0,12	0,0065	0,1592	0,0081	0,1979	0,0097	0,2363	0,0113	0,2743
0,14	0,0102	0,2127	0,0127	0,2640	0,0152	0,3146	0,0177	0,3645
0,16	0,0151	0,2724	0,0187	0,3373	0,0224	0,4011	0,0260	0,4637
0,18	0,0212	0,3375	0,0263	0,4169	0,0313	0,4944	0,0363	0,5701
0,20	0,0286	0,4073	0,0354	0,5017	0,0422	0,5933	0,0488	0,6821
0,22	0,0375	0,4809	0,0464	0,5905	0,0551	0,6961	0,0636	0,7978
0,24	0,0479	0,5577	0,0591	0,6823	0,0700	0,8014	0,0807	0,9153
0,26	0,0598	0,6368	0,0737	0,7760	0,0871	0,9078	0,1002	1,0327
0,28	0,0733	0,7172	0,0901	0,8702	0,1063	1,0137	0,1220	1,1482
0,30	0,0885	0,7982	0,1085	0,9639	0,1277	1,1176	0,1461	1,2600
0,32	0,1053	0,8788	0,1287	1,0559	0,1510	1,2180	0,1724	1,3664
0,34	0,1236	0,9583	0,1507	1,1450	0,1764	1,3136	0,2007	1,4657
0,36	0,1436	1,0357	0,1744	1,2301	0,2035	1,4031	0,2309	1,5565
0,38	0,1650	1,1103	0,1999	1,3103	0,2324	1,4851	0,2629	1,6373
0,40	0,1880	1,1812	0,2268	1,3845	0,2629	1,5587	0,2964	1,7071
0,42	0,2123	1,2477	0,2552	1,4518	0,2947	1,6228	0,3311	1,7648
0,44	0,2378	1,3090	0,2848	1,5114	0,3277	1,6766	0,3669	1,8097
0,46	0,2646	1,3645	0,3156	1,5625	0,3617	1,7193	0,4034	1,8412
0,48	0,2924	1,4137	0,3473	1,6046	0,3964	1,7506	0,4404	1,8590
0,50	0,3211	1,4558	0,3797	1,6372	0,4316	1,7700	0,4777	1,8630
0,52	0,3506	1,4906	0,4127	1,6599	0,4671	1,7773	0,5149	1,8533
0,54	0,3807	1,5176	0,4460	1,6724	0,5027	1,7726	0,5517	1,8302
0,56	0,4112	1,5365	0,4795	1,6746	0,5380	1,7559	0,5880	1,7942
0,58	0,4421	1,5471	0,5130	1,6666	0,5728	1,7278	0,6234	1,7462
0,60	0,4730	1,5493	0,5461	1,6484	0,6070	1,6886	0,6578	1,6870
0,65	0,5499	1,5179	0,6266	1,5611*	0,6881*	1,5474*	0,7376*	1,4977*
0,70	0,6240	1,4363	0,7013	1,4203	0,7609	1,3555*	0,8068*	1,2653*
0,75	0,6928	1,3106	0,7679	1,2386	0,8231	1,1315	0,8638*	1,0130*
0,80	0,7545	1,1504	0,8248	1,0316	0,8738	0,8956	0,9081*	0,7636*
0,85	0,8075	0,9686	0,8710	0,8170	0,9128	0,6681	0,9405*	0,5376*
0,90	0,8512	0,7808	0,9067	0,6136	0,9411*	0,4676	0,9625*	0,3510
0,95	0,8858	0,6048	0,9328	0,4396	0,9603*	0,3095	0,9764*	0,2142
1,00	—	—	—	—	—	—	—	—
1,05	0,9327*	0,3604	0,9648*	0,2300	0,9815*	0,1423	0,9902*	0,0866
1,10	0,9486	0,2820	0,9747	0,1696	0,9874	0,0992	0,9937*	0,0570
1,15	0,9611	0,2195	0,9820	0,1242	0,9916	0,0684	0,9960	0,0371
1,20	0,9708	0,1696	0,9873	0,0901	0,9944	0,0467	0,9975	0,0238
1,25	0,9783	0,1300	0,9912	0,0647	0,9964	0,0314	0,9985	0,0150
1,30	0,9839	0,0987	0,9939	0,0459	0,9977	0,0209	0,9991	0,0094
1,35	0,9882	0,0743	0,9958	0,0323	0,9985	0,0137	0,9995	0,0057
1,40	0,9915	0,0554	0,9972	0,0224	0,9991	0,0089	0,9997	0,0035
1,45	0,9939	0,0408	0,9981	0,0153	0,9994	0,0056	0,9998	0,0020
1,50	0,9956	0,0298	0,9988	0,0104	0,9996	0,0035	0,9999	0,0012
1,55	0,9969	0,0215	0,9992	0,0069	0,9998	0,0022	0,9999	0,0007
1,60	0,9978	0,0153	0,9995	0,0046	0,9999	0,0013	1,0000	0,0004
1,65	0,9984	0,0108	0,9997	0,0030	0,9999	0,0008	1,0000	0,0002
1,70	0,9989	0,0074	0,9998	0,0019	1,0000	0,0005	1,0000	0,0001
1,75	0,9992	0,0050	0,9999	0,0012	1,0000	0,0003	1,0000	0,0001
1,80	0,9994	0,0033	0,9999	0,0007	1,0000	0,0002	1,0000	0,0000
1,85	0,9995	0,0020	0,9999	0,0004	1,0000	0,0001	1,0000	0,0000
1,90	0,9996	0,0011	0,9999	0,0002	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
1,95	0,9997	0,0005	1,0000	0,0001	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
2,00	0,9997	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000

τ	$B_{S(i)} = 4,0$		$B_{S(i)} = 5,0$		$B_{S(i)} = 6,0$		$B_{S(i)} = 7,0$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,02	0,0001	0,0095	0,0001	0,0119	0,0001	0,0142	0,0001	0,0166
0,04	0,0005	0,0375	0,0006	0,0468	0,0008	0,0561	0,0009	0,0654
0,06	0,0017	0,0830	0,0021	0,1035	0,0025	0,1239	0,0029	0,1441
0,08	0,0039	0,1449	0,0049	0,1803	0,0059	0,2154	0,0068	0,2502
0,10	0,0076	0,2217	0,0094	0,2752	0,0113	0,3280	0,0131	0,3800
0,12	0,0129	0,3119	0,0160	0,3860	0,0191	0,4585	0,0222	0,5295
0,14	0,0201	0,4138	0,0250	0,5100	0,0297	0,6035	0,0344	0,6944
0,16	0,0295	0,5251	0,0365	0,6444	0,0433	0,7593	0,0500	0,8699
0,18	0,0412	0,6440	0,0508	0,7864	0,0601	0,9220	0,0692	1,0511
0,20	0,0553	0,7883	0,0680	0,9329	0,0802	1,0876	0,0921	1,2330
0,22	0,0719	0,9577	0,0881	1,0807	0,1036	1,2521	0,1185	1,4107
0,24	0,0911	1,0240	0,1112	1,2269	0,1303	1,4117	0,1484	1,5796
0,26	0,1129	1,1509	0,1372	1,3684	0,1600	1,5626	0,1816	1,7356
0,28	0,1371	1,2742	0,1659	1,5025	0,1927	1,7017	0,2177	1,8748
0,30	0,1638	1,3919	0,1972	1,6264	0,2280	1,8258	0,2565	1,9942
0,32	0,1928	1,5019	0,2308	1,7379	0,2656	1,9325	0,2974	2,0912
0,34	0,2238	1,6025	0,2666	1,8350	0,3052	2,0197	0,3399	2,1641
0,36	0,2568	1,6920	0,3041	1,9159	0,3463	2,0861	0,3837	2,2119
0,38	0,2914	1,7691	0,3431	1,9795	0,3885	2,1306	0,4283	2,2342
0,40	0,3275	1,8325	0,3832	2,0246	0,4313	2,1529	0,4729	2,2316
0,42	0,3646	1,8814	0,4240	2,0510	0,4744	2,1532	0,5174	2,2049
0,44	0,4026	1,9152	0,4651	2,0585	0,5173	2,1322	0,5610	2,1560
0,46	0,4411	1,9335	0,5062	2,0475	0,5596	2,0911	0,6035	2,0868
0,48	0,4799	1,9363	0,5469	2,0185	0,6008	2,0315	0,6443	1,9998
0,50	0,5185	1,9238	0,5868	1,9727	0,6407	1,9552	0,6833	1,8979
0,52	0,5567	1,8964	0,6257	1,9114	0,6790	1,8645	0,7202	1,7840
0,54	0,5942	1,8550	0,6632	1,8361	0,7152	1,7618	0,7546	1,6610
0,56	0,6308	1,8004	0,6991	1,7487	0,7494	1,6495	0,7866	1,5320
0,58	0,6662	1,7338	0,7331	1,6511	0,7812	1,5303	0,8159	1,3997
0,60	0,7001	1,6565	0,7650	1,5453	0,8105	1,4065	0,8426	1,2669
0,65	0,7773*	1,4270*	0,835	1,260	0,873	1,094	0,898	0,950
0,70	0,8422*	1,1647*	0,8908*	0,9666*	0,920	0,798	0,938	0,666
0,75	0,8937*	0,8965*	0,9322*	0,6940*	0,953	0,542	0,965	0,437
0,80	0,9321*	0,6455*	0,9609*	0,4611*	0,975	0,3395*	0,982	0,264
0,85	0,9588*	0,4300*	0,979	0,2788*	0,988	0,1911*	0,99	0,142
0,90	0,9759*	0,2622*	0,990	0,1497*	0,995	0,0928*	1,00	0,065
0,95	0,9859*	0,1472	0,995	0,0706*	0,998	0,0370*	1,00	0,0229*
1,00	—	—	—	—	—	—	—	—
1,05	0,9948*	0,0520	0,998	0,0183	0,999	0,0063	1,000	0,0022
1,10	0,9968*	0,0324	0,9992*	0,0102	0,9998*	0,0032	0,9999*	0,0010
1,15	0,9981	0,0199	0,9996	0,0056	0,9999*	0,0015	1,0000*	0,0004
1,20	0,9989	0,0120	0,9998	0,0030	1,0000	0,0007	1,0000*	0,0002
1,25	0,9994	0,0071	0,9999	0,0016	1,0000	0,0003	1,0000	0,0001
1,30	0,9996	0,0042	0,9999	0,0008	1,0000	0,0002	1,0000	0,0000
1,35	0,9998	0,0024	1,0000	0,0004	1,0000	0,0001	1,0000	0,0000
1,40	0,9999	0,0013	1,0000	0,0002	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
1,45	0,9999	0,0007	1,0000	0,0001	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
1,50	1,0000	0,0004	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
1,55	1,0000	0,0002	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
1,60	1,0000	0,0001	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
1,65	1,0000	0,0001	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
1,70	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
1,75	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
1,80	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
1,85	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
1,90	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
1,95	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
2,00	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000

τ	$B_{S(t)} = 8,0$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,02	0,0001	0,0190
0,04	0,0010	0,0746
0,06	0,0033	0,1643
0,08	0,0078	0,2846
0,10	0,0149	0,4312
0,12	0,0252	0,5991
0,14	0,0390	0,7828
0,16	0,0565	0,9764
0,18	0,0781	1,1739
0,20	0,1035	1,3694
0,22	0,1328	1,5572
0,24	0,1657	1,7320
0,26	0,2019	1,8891
0,28	0,2411	2,0246
0,30	0,2828	2,1353
0,32	0,3263	2,2191
0,34	0,3713	2,2745
0,36	0,4171	2,3014
0,38	0,4632	2,3002
0,40	0,5090	2,2722
0,42	0,5539	2,2195
0,44	0,5976	2,1446
0,46	0,6396	2,0506
0,48	0,6795	1,9409
0,50	0,7171	1,8188
0,52	0,7522	1,6879
0,54	0,7846	1,5515
0,56	0,8143	1,4128
0,58	0,8411	1,2746
0,60	0,8653	1,1394
0,65	0,914	0,831
0,70	0,949	0,568
0,75	0,972	0,365
0,80	0,99	0,217
0,85	0,99	0,116
0,90	1,00	0,052
0,95	1,00	0,0175*
1,00	—	—
1,05	1,000	0,0007
1,10	1,000	0,0003
1,15	1,0000	0,0001
1,20	1,0000	0,0000
1,25	1,0000	0,0000
1,30	1,0000	0,0000
1,35	1,0000	0,0000
1,40	1,0000	0,0000
1,45	1,0000	0,0000
1,50	1,0000	0,0000
1,55	1,0000	0,0000
1,60	1,0000	0,0000
1,65	1,0000	0,0000
1,70	1,0000	0,0000
1,75	1,0000	0,0000
1,80	1,0000	0,0000
1,85	1,0000	0,0000
1,90	1,0000	0,0000
1,95	1,0000	0,0000
2,00	1,0000	0,0000

τ	$B_{S(i)} = 10$		$B_{S(i)} = 15$		$B_{S(i)} = 20$		$B_{S(i)} = 30$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,02	0,0002	0,0237	0,0002	0,0355	0,0003	0,0473	0,0005	0,0707
0,04	0,0013	0,0931	0,0019	0,1388	0,0025	0,1841	0,0037	0,2732
0,06	0,0042	0,2044	0,0062	0,3029	0,0082	0,3989	0,0121	0,5839
0,08	0,0097	0,3527	0,0143	0,5175	0,0189	0,6751	0,0276	0,9695
0,10	0,0185	0,5316	0,0272	0,7703	0,0355	0,9925	0,0511	1,3909
0,12	0,0311	0,7340	0,0453	1,0474	0,0587	1,3291	0,0832	1,8086
0,14	0,0479	0,9519	0,0691	1,3339	0,0886	1,6629	0,1232	2,1865
0,16	0,0692	1,1772	0,0986	1,6153	0,1250	1,9732	0,1702	2,4964
0,18	0,0950	1,4017	0,1336	1,8783	0,1673	2,2429	0,2225	2,7199
0,20	0,1252	1,6174	0,1786	2,1111	0,2144	2,4589	0,2783	2,8496
0,22	0,1596	1,8172	0,2178	2,3045	0,2652	2,6130	0,3359	2,8880
0,24	0,1978	1,9948	0,2654	2,4520	0,3185	2,7021	0,3933	2,8453
0,26	0,2392	2,1449	0,3155	3,5501	0,3729	2,7278	0,4492	2,7373
0,28	0,2834	2,2637	0,3671	2,5981	0,4272	2,6953	0,5025	2,5821
0,30	0,3295	2,3488	0,4191	2,5980	0,4804	2,6131	0,5523	2,3975
0,32	0,3771	2,3991	0,4707	2,5539	0,5315	2,4911	0,5983	2,1994
0,34	0,4253	2,4148	0,5210	2,4717	0,5798	2,3401	0,6403	2,0004
0,36	0,4734	2,3974	0,5694	2,3581	0,6249	2,1707	0,6784	1,8096
0,38	0,5210	2,3494	0,6152	2,2208	0,6666	1,9921	0,7128	1,6326*
0,40	0,5672	2,2742	0,6581	2,0669	0,7046	1,8124	0,7438	1,4719*
0,42	0,6118	2,1758	0,6978	1,9035	0,7391	1,6376	0,7718*	1,3280*
0,44	0,6541	2,0585	0,7342	1,7368	0,7702	1,4722	0,7970*	1,2001*
0,46	0,6940	1,9270	0,7673	1,5717	0,7981	1,3188	0,8199*	1,0863*
0,48	0,7312	1,7857	0,7971	1,4124	0,8230	1,1787	0,8406*	0,9846*
0,50	0,7654	1,6387	0,8238	1,2619	0,8453	1,0521*	0,8593*	0,8932*
0,52	0,7967	1,4901	0,8477	1,1219	0,8652*	0,9386*	0,8763*	0,8103*
0,54	0,8250	1,3430	0,8688	0,9935	0,8829*	0,8370*	0,8918*	0,7345*
0,56	0,8504	1,2003	0,8875	0,8770	0,8987*	0,7460*	0,906	0,6647*
0,58	0,8731	1,0642	0,9040*	0,7720*	0,9128*	0,6645*	0,918	0,6001*
0,60	0,8931	0,9364	0,9184*	0,6779*	0,9254*	0,5910*	0,930	0,540
0,65	0,93	0,67	0,95	0,52	0,9	0,51	1,0	0,6
0,70	0,96	0,45	0,97	0,36	1,0	0,35	1,0	0,41
0,75	0,98	0,288	0,98	0,24	1,0	0,24	1,0	0,29
0,80	0,99	0,173	0,99	0,15	1,0	0,16	1,0	0,20
0,85	1,00	0,095	1,0	0,09	1,0	0,10	1,0	0,14
0,90	1,00	0,044	1,0	0,05	1,0	0,06	1,0	0,09
0,95	1,00	0,016	1,0	0,021	1,00	0,028	1,00	0,042
1,00	1,00	0,00	1,000	0,000	1,0000*	0,0000*	1,0000	0,0000

τ	$B_{S(i)} = 40$		$B_{S(i)} = 50$		$B_{S(i)} = 70$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,02	0,0006	0,0940	0,0008	0,1172	0,0011	0,1632
0,04	0,0049	0,3604	0,0061	0,4456	0,0084	0,6106
0,06	0,0159	0,7598	0,0196	0,9270	0,0267	1,2369
0,08	0,0358	1,2380	0,0437	1,4827	0,0582	1,9078
0,10	0,0656	1,7344	0,0789	2,0295	0,1025	2,4969
0,12	0,1049	2,1919	0,1243	2,4955	0,1569	2,9166
0,14	0,1527	2,5652	0,1778	2,8324	0,2178	3,1318
0,16	0,2068	2,8259	0,2366	3,0197	0,2809	3,1562
0,18	0,2649	2,9642	0,2977	3,0632	0,3430	3,0357*
0,20	0,3246	2,9867	0,3583	2,9876	0,4018	2,8273*
0,22	0,3837	2,9122	0,4166	2,8278	0,4559	2,5826*
0,24	0,4406	2,7662	0,4711	2,6193*	0,5051	2,3386*
0,26	0,4941	2,5754	0,5216	2,3925*	0,5496	2,1157*
0,28	0,5435	2,3636	0,5669	2,1695*	0,5899*	1,9217*
0,30	0,5886	2,1496*	0,6081	1,9632*	0,6266*	1,7556*
0,32	0,6295	1,9458*	0,6455*	1,7792*	0,6603*	1,6130*
0,34	0,6666	1,7594*	0,6795*	1,6182*	0,6913*	1,489
0,36	0,7000	1,5929*	0,7104*	1,4778*	0,7199*	1,378
0,38	0,7304*	1,4460*	0,7387*	1,3546*	0,746	1,277
0,40	0,7580*	1,3166*	0,7647*	1,2450*	0,771	1,184
0,42	0,7832*	1,2020*	0,7886*	1,1461*	0,794	1,098
0,44	0,8062*	1,0995*	0,8106*	1,056	0,815	1,017
0,46	0,8272*	1,0068*	0,831	0,972	0,835	0,940
0,48	0,8465*	0,9220*	0,849	0,894	0,853	0,868
0,50	0,864	0,844	0,867	0,821	0,869	0,799
0,52	0,880	0,771	0,882	0,752	0,844	0,734
0,54	0,895	0,703	0,897	0,687	0,90	0,672
0,56	0,908	0,639	0,910	0,626	0,91	0,61
0,58	0,921	0,579	0,926	—	0,92	0,56
0,60	0,932	0,523	0,93	0,514	0,93	0,51
0,65	1,0	—	1,0	—	1,0	—
0,70	1,0	0,5	1,0	—	1,0	—
0,75	1,0	0,36	1,0	0,4	1,0	—
0,80	1,0	0,26	1,0	0,32	1,0	—
0,85	1,0	0,18	1,0	0,23	1,0	—
0,90	1,0	0,12	1,0	0,14	1,0	—
0,95	1,00	0,06	1,00	0,07	1,00	—
1,00	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000

τ	$B_{S(t)} = 100$		$B_{S(t)} = 150$		$B_{S(t)} = 200$		$B_{S(t)} = 300$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,02	0,0016	0,2313	0,0023	0,3423	0,0031	0,4504	0,0045	0,6579
0,04	0,0118	0,8447	0,0172	1,2017	0,0222	1,5205	0,0314	2,0576
0,06	0,0366	1,6456	0,0513	2,1974	0,0640	2,6166	0,0847	3,1610*
0,08	0,0774	2,4084	0,1035	2,9639	0,1239	3,2764	0,1525	3,4896*
0,10	0,1315	2,9608	0,1671	3,3245*	0,1915	3,4078*	0,2206	3,2691*
0,12	0,1939	3,2299	0,2340	3,3143*	0,2579	3,1946*	0,2823*	2,899
0,14	0,2590	3,2395	0,2982	3,0830*	0,3186	2,8678*	0,3370*	2,588
0,16	0,3223	3,0705*	0,3568	2,7804*	0,3728*	2,566	0,3863*	2,362
0,18	0,3812	2,8149*	0,4095*	2,497	0,4216*	2,327	0,432	2,193
0,20	0,4348	2,5437*	0,4571*	2,264	0,4662*	2,143	0,474	2,05
0,22	0,4831*	2,2963*	0,5004*	2,077	0,508	1,994	0,514	1,93
0,24	0,5269*	2,0862*	0,5403*	1,925	0,546	1,866	0,551	1,82
0,26	0,5668*	1,9113*	0,577	1,794	0,582	1,750	0,59	1,72
0,28	0,6035*	1,764	0,612	1,678	0,616	1,64	0,62	1,62
0,30	0,6375*	1,638	0,645	1,571	0,65	1,55	0,65	1,53
0,32	0,669	1,523	0,675	1,47	0,68	1,45	0,68	1,45
0,34	0,698	1,420	0,703	1,38	0,71	1,36	0,71	1,37
0,36	0,726	1,324	0,73	1,29	0,73	1,28	0,73	1,3
0,38	0,751	1,234	0,76	1,21	0,76	1,20	0,76	1,2
0,40	0,775	1,149	0,78	1,13	0,78	1,13	0,78	1,2
0,42	0,797	1,069	0,80	1,05	0,80	1,05	0,8	1,1
0,44	0,818	0,99	0,82	0,98	0,82	0,99	0,8	1,0
0,46	0,84	0,92	0,84	0,91	0,84	0,92	0,8	1,0
0,48	0,85	0,85	0,86	0,85	0,86	0,86	0,9	0,9
0,50	0,87	0,79	0,87	0,79	0,9	0,80	0,9	0,9
0,52	0,89	0,72	0,89	0,73	0,9	0,75	0,9	0,9
0,54	0,90	0,66	0,90	0,68	0,9	0,7	0,9	0,8
0,56	0,91	0,61	0,9	0,62	0,9	0,7	0,9	0,8
0,58	0,92	0,56	0,9	0,58	0,9	0,6	0,9	0,8
0,60	0,93	0,51	0,9	0,53	0,9	0,6	0,9	0,7
1,00	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000

τ	$B_{S(t)} = 400$		$B_{S(t)} = 500$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,02	0,0060	0,8543	0,0073	1,0402
0,04	0,0394	2,4812	0,0466	2,8120
0,06	0,1004	3,4401	0,1124	3,5579*
0,08	0,1705	3,4493*	0,1822	3,3300*
0,10	0,2358	3,0040*	0,2445	2,9037*
0,12	0,2933	2,7066*	0,2993*	2,599
0,14	0,3448*	2,460	0,3491*	2,397
0,16	0,3922*	2,283	0,3954*	2,243
0,18	0,4364*	2,140	0,439	2,11
0,20	0,479	2,014	0,480	1,99
0,22	0,517	1,900	0,519	1,89
0,24	0,554	1,794	0,555	1,78
0,26	0,589	1,69	0,590	1,69
0,28	0,622	1,60	0,62	1,59
0,30	0,653	1,51	0,65	1,51
0,32	0,68	1,42	0,68	1,42
0,34	0,71	1,34	0,71	1,34
0,36	0,74	1,26	0,74	1,27
0,38	0,76	1,18	0,76	1,20
0,40	0,78	1,11	0,78	1,1
0,42	0,80	1,04	0,80	1,0
0,44	0,82	0,98	0,8	1,0
0,46	0,84	0,92	0,8	0,9
0,48	0,86	0,86	0,9	0,9
0,50	0,9	0,8	0,9	0,8
0,52	0,9	0,8	0,9	0,8
0,54	0,9	0,7	0,9	0,8
0,56	0,9	0,7	0,9	0,7
0,58	0,9	0,6	0,9	0,7
0,60	0,9	0,6	0,9	0,7
1,00	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000

Приложение 4

ЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ФУНКЦИЙ α И $d\alpha/d\tau$, РАСЧИТАННЫХ ПО ФОРМУЛАМ (11.62.1), (11.62.2) И (11.63.1), (11.63.2)

(Зародышеобразование с постоянной скоростью на поверхности ансамбля идентичных сфер)

Численные значения функций α и $d\alpha/d\tau$ найдены с помощью электронной вычислительной машины Gamma-60.

Ошибка, возникающая в ходе интегрирования, оценивалась тем же способом, что и в случае мгновенного зародышеобразования (приложение 3).

Для значений $A_{S(0)}$, не превышающих 0,1, было оставлено максимум четыре значащие цифры. При этом абсолютная ошибка лежала в пределах одной единицы последнего десятичного знака.

Если $A_{S(0)}$ больше 0,1, то каждое число содержит самое большее четыре десятичных знака. Условия, принятые в приложении 3 для изображения результатов и указания их точности, сохраняют силу и здесь. По этому поводу следует смотреть текст, предшествующий таблицам этого раздела.

Расчеты значений $A_{S(0)}$, превышающих 300 000, не проводились, так как они не отвечают возможностям электронной вычислительной машины.

τ	$A_{S(0)} = 0,001$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,05	0,000·10 ⁻⁴	0,001·10 ⁻⁴
0,10	0,000·10 ⁻⁴	0,005·10 ⁻⁴
0,15	0,001·10 ⁻⁴	0,016·10 ⁻⁴
0,20	0,002·10⁻⁴	0,037·10⁻⁴
0,25	0,005·10 ⁻⁴	0,071·10 ⁻⁴
0,30	0,009·10 ⁻⁴	0,120·10 ⁻⁴
0,35	0,017·10 ⁻⁴	0,186·10 ⁻⁴
0,40	0,028·10⁻⁴	0,272·10⁻⁴
0,45	0,044·10 ⁻⁴	0,379·10 ⁻⁴
0,50	0,067·10 ⁻⁴	0,508·10 ⁻⁴
0,55	0,096·10 ⁻⁴	0,660·10 ⁻⁴
0,60	0,133·10⁻⁴	0,837·10⁻⁴
0,65	0,180·10 ⁻⁴	1,038·10 ⁻⁴
0,70	0,237·10 ⁻⁴	1,265·10 ⁻⁴
0,75	0,307·10 ⁻⁴	1,516·10 ⁻⁴
0,80	0,389·10⁻⁴	1,792·10⁻⁴
0,85	0,486·10 ⁻⁴	2,092·10 ⁻⁴
0,90	0,599·10 ⁻⁴	2,415·10 ⁻⁴
0,95	0,728·10 ⁻⁴	2,759·10 ⁻⁴
1,00	—	—
1,03	0,972·10 ⁻⁴	3,353·10 ⁻⁴
1,06	1,076·10 ⁻⁴	3,588·10 ⁻⁴
1,10	1,226·10 ⁻⁴	3,909·10 ⁻⁴
1,13	1,347·10 ⁻⁴	4,157·10 ⁻⁴
1,16	1,476·10 ⁻⁴	4,409·10 ⁻⁴
1,20	1,659·10⁻⁴	4,751·10⁻⁴
1,23	1,805·10 ⁻⁴	5,012·10 ⁻⁴
1,26	1,960·10 ⁻⁴	5,275·10 ⁻⁴
1,30	2,178·10 ⁻⁴	5,629·10 ⁻⁴
1,33	2,351·10 ⁻⁴	5,895·10 ⁻⁴
1,36	2,531·10 ⁻⁴	6,161·10 ⁻⁴
1,40	2,785·10⁻⁴	6,515·10⁻⁴
1,43	2,984·10 ⁻⁴	6,778·10 ⁻⁴
1,46	3,192·10 ⁻⁴	7,039·10 ⁻⁴
1,50	3,480·10 ⁻⁴	7,380·10 ⁻⁴
1,53	3,705·10 ⁻⁴	7,630·10 ⁻⁴
1,56	3,938·10 ⁻⁴	7,874·10 ⁻⁴
1,60	4,259·10⁻⁴	8,188·10⁻⁴
1,63	4,508·10 ⁻⁴	8,414·10 ⁻⁴
1,66	4,764·10 ⁻⁴	8,630·10 ⁻⁴
1,70	5,114·10 ⁻⁴	8,900·10 ⁻⁴
1,73	5,384·10 ⁻⁴	9,088·10 ⁻⁴
1,76	5,660·10 ⁻⁴	9,263·10 ⁻⁴
1,80	6,034·10⁻⁴	9,471·10⁻⁴
1,83	6,321·10 ⁻⁴	9,608·10 ⁻⁴
1,86	6,611·10 ⁻⁴	9,726·10 ⁻⁴
1,90	7,002·10 ⁻⁴	9,853·10 ⁻⁴
1,93	7,299·10 ⁻⁴	9,923·10 ⁻⁴
1,96	7,597·10⁻⁴	9,969·10⁻⁴

τ	$A_{S(0)} = 0,01$		$A_{S(0)} = 0,02$		$A_{S(0)} = 0,05$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,05	0,000·10 ⁻³	0,001·10 ⁻³	0,000·10 ⁻²	0,000·10 ⁻²	0,000·10 ⁻²	0,000·10 ⁻²
0,10	0,000·10 ⁻³	0,005·10 ⁻³	0,000·10 ⁻²	0,001·10 ⁻²	0,000·10 ⁻²	0,002·10 ⁻²
0,15	0,001·10 ⁻³	0,016·10 ⁻³	0,000·10 ⁻²	0,003·10 ⁻²	0,000·10 ⁻²	0,008·10 ⁻²
0,20	0,002·10 ⁻³	0,037·10 ⁻³	0,000·10 ⁻²	0,007·10 ⁻²	0,001·10 ⁻²	0,018·10 ⁻²
0,25	0,005·10 ⁻³	0,071·10 ⁻³	0,001·10 ⁻²	0,014·10 ⁻²	0,002·10 ⁻²	0,035·10 ⁻²
0,30	0,009·10 ⁻³	0,120·10 ⁻³	0,002·10 ⁻²	0,024·10 ⁻²	0,005·10 ⁻²	0,060·10 ⁻²
0,35	0,017·10 ⁻³	0,186·10 ⁻³	0,003·10 ⁻²	0,037·10 ⁻²	0,008·10 ⁻²	0,093·10 ⁻²
0,40	0,028·10 ⁻³	0,272·10 ⁻³	0,006·10 ⁻²	0,054·10 ⁻²	0,014·10 ⁻²	0,136·10 ⁻²
0,45	0,044·10 ⁻³	0,379·10 ⁻³	0,009·10 ⁻²	0,076·10 ⁻²	0,022·10 ⁻²	0,189·10 ⁻²
0,50	0,066·10 ⁻³	0,508·10 ⁻³	0,013·10 ⁻²	0,102·10 ⁻²	0,033·10 ⁻²	0,254·10 ⁻²
0,55	0,096·10 ⁻³	0,660·10 ⁻³	0,019·10 ⁻²	0,132·10 ⁻²	0,048·10 ⁻²	0,330·10 ⁻²
0,60	0,133·10 ⁻³	0,837·10 ⁻³	0,027·10 ⁻²	0,167·10 ⁻²	0,066·10 ⁻²	0,418·10 ⁻²
0,65	0,180·10 ⁻³	1,038·10 ⁻³	0,036·10 ⁻²	0,208·10 ⁻²	0,090·10 ⁻²	0,519·10 ⁻²
0,70	0,237·10 ⁻³	1,264·10 ⁻³	0,047·10 ⁻²	0,253·10 ⁻²	0,118·10 ⁻²	0,632·10 ⁻²
0,75	0,306·10 ⁻³	1,516·10 ⁻³	0,061·10 ⁻²	0,303·10 ⁻²	0,153·10 ⁻²	0,757·10 ⁻²
0,80	0,389·10 ⁻³	1,791·10 ⁻³	0,078·10 ⁻²	0,358·10 ⁻²	0,194·10 ⁻²	0,894·10 ⁻²
0,85	0,486·10 ⁻³	2,091·10 ⁻³	0,097·10 ⁻²	0,418·10 ⁻²	0,243·10 ⁻²	1,043·10 ⁻²
0,90	0,598·10 ⁻³	2,413·10 ⁻³	0,120·10 ⁻²	0,482·10 ⁻²	0,299·10 ⁻²	1,204·10 ⁻²
0,95	0,728·10 ⁻³	2,758·10 ⁻³	0,145·10 ⁻²	0,551·10 ⁻²	0,363·10 ⁻²	1,375·10 ⁻²
1,00	—	—	—	—	—	—
1,03	0,972·10 ⁻³	3,350·10 ⁻³	0,194·10 ⁻²	0,669·10 ⁻²	0,485·10 ⁻²	1,669·10 ⁻²
1,06	1,076·10 ⁻³	3,584·10 ⁻³	0,215·10 ⁻²	0,716·10 ⁻²	0,537·10 ⁻²	1,784·10 ⁻²
1,10	1,245·10 ⁻³	3,905·10 ⁻³	0,245·10 ⁻²	0,780·10 ⁻²	0,611·10 ⁻²	1,943·10 ⁻²
1,13	1,346·10 ⁻³	4,152·10 ⁻³	0,269·10 ⁻²	0,829·10 ⁻²	0,671·10 ⁻²	2,065·10 ⁻²
1,16	1,475·10 ⁻³	4,403·10 ⁻³	0,295·10 ⁻²	0,879·10 ⁻²	0,735·10 ⁻²	2,188·10 ⁻²
1,20	1,637·10 ⁻³	4,744·10 ⁻³	0,331·10 ⁻²	0,947·10 ⁻²	0,826·10 ⁻²	2,356·10 ⁻²
1,23	1,804·10 ⁻³	5,004·10 ⁻³	0,360·10 ⁻²	0,999·10 ⁻²	0,899·10 ⁻²	2,483·10 ⁻²
1,26	1,958·10 ⁻³	5,265·10 ⁻³	0,391·10 ⁻²	1,051·10 ⁻²	0,975·10 ⁻²	2,612·10 ⁻²
1,30	2,175·10 ⁻³	5,617·10 ⁻³	0,435·10 ⁻²	1,121·10 ⁻²	1,083·10 ⁻²	2,784·10 ⁻²
1,33	2,348·10 ⁻³	5,882·10 ⁻³	0,469·10 ⁻²	1,174·10 ⁻²	1,168·10 ⁻²	2,913·10 ⁻²
1,36	2,528·10 ⁻³	6,147·10 ⁻³	0,505·10 ⁻²	1,226·10 ⁻²	1,258·10 ⁻²	3,042·10 ⁻²
1,40	2,781·10 ⁻³	6,498·10 ⁻³	0,555·10 ⁻²	1,296·10 ⁻²	1,383·10 ⁻²	3,212·10 ⁻²
1,43	2,980·10 ⁻³	6,760·10 ⁻³	0,595·10 ⁻²	1,348·10 ⁻²	1,481·10 ⁻²	3,339·10 ⁻²
1,46	3,187·10 ⁻³	7,018·10 ⁻³	0,636·10 ⁻²	1,399·10 ⁻²	1,583·10 ⁻²	3,463·10 ⁻²
1,50	3,474·10 ⁻³	7,356·10 ⁻³	0,694·10 ⁻²	1,466·10 ⁻²	1,725·10 ⁻²	3,626·10 ⁻²
1,53	3,699·10 ⁻³	7,604·10 ⁻³	0,738·10 ⁻²	1,515·10 ⁻²	1,835·10 ⁻²	3,745·10 ⁻²
1,56	3,930·10 ⁻³	7,846·10 ⁻³	0,785·10 ⁻²	1,563·10 ⁻²	1,949·10 ⁻²	3,860·10 ⁻²
1,60	4,251·10 ⁻³	8,156·10 ⁻³	0,848·10 ⁻²	1,624·10 ⁻²	2,107·10 ⁻²	4,008·10 ⁻²
1,63	4,499·10 ⁻³	8,379·10 ⁻³	0,898·10 ⁻²	1,668·10 ⁻²	2,229·10 ⁻²	4,113·10 ⁻²
1,66	4,753·10 ⁻³	8,592·10 ⁻³	0,943·10 ⁻²	1,718·10 ⁻²	2,354·10 ⁻²	4,214·10 ⁻²
1,70	5,102·10 ⁻³	8,859·10 ⁻³	1,018·10 ⁻²	1,763·10 ⁻²	2,525·10 ⁻²	4,338·10 ⁻²
1,73	5,371·10 ⁻³	9,044·10 ⁻³	1,071·10 ⁻²	1,799·10 ⁻²	2,656·10 ⁻²	4,424·10 ⁻²
1,76	5,645·10 ⁻³	9,215·10 ⁻³	1,126·10 ⁻²	1,833·10 ⁻²	2,790·10 ⁻²	4,503·10 ⁻²
1,80	6,018·10 ⁻³	9,420·10 ⁻³	1,200·10 ⁻²	1,872·10 ⁻²	2,972·10 ⁻²	4,597·10 ⁻²
1,83	6,302·10 ⁻³	9,553·10 ⁻³	1,256·10 ⁻²	1,899·10 ⁻²	3,111·10 ⁻²	4,657·10 ⁻²
1,86	6,590·10 ⁻³	9,668·10 ⁻³	1,314·10 ⁻²	1,921·10 ⁻²	3,251·10 ⁻²	4,707·10 ⁻²
1,90	6,980·10 ⁻³	9,791·10 ⁻³	1,391·10 ⁻²	1,944·10 ⁻²	3,441·10 ⁻²	4,760·10 ⁻²
1,93	7,274·10 ⁻³	9,858·10 ⁻³	1,450·10 ⁻²	1,957·10 ⁻²	3,584·10 ⁻²	4,787·10 ⁻²
1,96	7,571·10 ⁻³	9,901·10 ⁻³	1,508·10 ⁻²	1,965·10 ⁻²	3,728·10 ⁻²	4,802·10 ⁻²

τ	$A_{S(0)} = 0,10$		$A_{S(0)} = 0,12$		$A_{S(0)} = 0,14$		$A_{S(0)} = 0,17$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,05	0,000·10 ⁻²	0,001·10 ⁻²	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,10	0,000·10 ⁻²	0,005·10 ⁻²	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001
0,15	0,001·10 ⁻²	0,016·10 ⁻²	0,0000	0,0002	0,0000	0,0002	0,0000	0,0003
0,20	0,002·10 ⁻²	0,037·10 ⁻²	0,0000	0,0004	0,0000	0,0005	0,0000	0,0006
0,25	0,005·10 ⁻²	0,071·10 ⁻²	0,0001	0,0008	0,0001	0,0010	0,0001	0,0012
0,30	0,009·10 ⁻²	0,120·10 ⁻²	0,0001	0,0014	0,0001	0,0017	0,0002	0,0020
0,35	0,017·10 ⁻²	0,186·10 ⁻²	0,0002	0,0022	0,0002	0,0026	0,0003	0,0032
0,40	0,028·10 ⁻²	0,272·10 ⁻²	0,0003	0,0038	0,0004	0,0038	0,0005	0,0046
0,45	0,044·10 ⁻²	0,379·10 ⁻²	0,0005	0,0045	0,0006	0,0053	0,0008	0,0064
0,50	0,066·10 ⁻²	0,507·10 ⁻²	0,0008	0,0061	0,0009	0,0071	0,0011	0,0086
0,55	0,095·10 ⁻²	0,660·10 ⁻²	0,0011	0,0079	0,0013	0,0092	0,0016	0,0112
0,60	0,133·10 ⁻²	0,836·10 ⁻²	0,0016	0,0100	0,0019	0,0117	0,0023	0,0142
0,65	0,179·10 ⁻²	1,036·10 ⁻²	0,0022	0,0124	0,0025	0,0145	0,0030	0,0176
0,70	0,237·10 ⁻²	1,262·10 ⁻²	0,0028	0,0151	0,0033	0,0176	0,0040	0,0214
0,75	0,306·10 ⁻²	1,511·10 ⁻²	0,0037	0,0181	0,0043	0,0211	0,0052	0,0256
0,80	0,388·10 ⁻²	1,785·10 ⁻²	0,0047	0,0214	0,0054	0,0249	0,0066	0,0303
0,85	0,485·10 ⁻²	2,082·10 ⁻²	0,0058	0,0250	0,0068	0,0291	0,0082	0,0353
0,90	0,597·10 ⁻²	2,400·10 ⁻²	0,0072	0,0288	0,0083	0,0335	0,0101	0,0406
0,95	0,725·10 ⁻²	2,740·10 ⁻²	0,0087	0,0328	0,0101	0,0382	0,0123	0,0463
1,00	—	—	—	—	—	—	—	—
1,03	0,967·10 ⁻²	3,321·10 ⁻²	0,0116	0,0398	0,0135	0,0463	0,0164	0,0561
1,06	1,070·10 ⁻²	3,550·10 ⁻²	0,0128	0,0425	0,0150	0,0495	0,0181	0,0599
1,10	1,219·10 ⁻²	3,862·10 ⁻²	0,0146	0,0462	0,0170	0,0538	0,0206	0,0651
1,13	1,338·10 ⁻²	4,101·10 ⁻²	0,0160	0,0491	0,0187	0,0571	0,0226	0,0691
1,16	1,465·10 ⁻²	4,344·10 ⁻²	0,0176	0,0520	0,0204	0,0605	0,0248	0,0731
1,20	1,645·10 ⁻²	4,678·10 ⁻²	0,0197	0,0559	0,0230	0,0650	0,0278	0,0785
1,23	1,789·10 ⁻²	4,921·10 ⁻²	0,0214	0,0588	0,0250	0,0684	0,0302	0,0826
1,26	1,940·10 ⁻²	5,171·10 ⁻²	0,0232	0,0618	0,0271	0,0718	0,0328	0,0867
1,30	2,154·10 ⁻²	5,506·10 ⁻²	0,0258	0,0658	0,0300	0,0764	0,0363	0,0921
1,33	2,323·10 ⁻²	5,756·10 ⁻²	0,0278	0,0687	0,0324	0,0798	0,0392	0,0962
1,36	2,499·10 ⁻²	6,004·10 ⁻²	0,0299	0,0717	0,0348	0,0832	0,0421	0,1002
1,40	2,746·10 ⁻²	6,333·10 ⁻²	0,0329	0,0756	0,0382	0,0876	0,0462	0,1055
1,43	2,940·10 ⁻²	6,575·10 ⁻²	0,0352	0,0784	0,0409	0,0909	0,0494	0,1094
1,46	3,141·10 ⁻²	6,814·10 ⁻²	0,0376	0,0812	0,0437	0,0941	0,0528	0,1132
1,50	3,419·10 ⁻²	7,123·10 ⁻²	0,0409	0,0849	0,0475	0,0983	0,0574	0,1181
1,53	3,636·10 ⁻²	7,348·10 ⁻²	0,0435	0,0875	0,0505	0,1013	0,0610	0,1216
1,56	3,860·10 ⁻²	7,566·10 ⁻²	0,0461	0,0901	0,0536	0,1042	0,0647	0,1250
1,60	4,168·10 ⁻²	7,843·10 ⁻²	0,0498	0,0933	0,0579	0,1079	0,0698	0,1293
1,63	4,407·10 ⁻²	8,039·10 ⁻²	0,0526	0,0956	0,0611	0,1105	0,0737	0,1323
1,66	4,651·10 ⁻²	8,225·10 ⁻²	0,0555	0,0977	0,0645	0,1129	0,0777	0,1352
1,70	4,984·10 ⁻²	8,454·10 ⁻²	0,0595	0,1004	0,0691	0,1159	0,0832	0,1386
1,73	5,240·10 ⁻²	8,611·10 ⁻²	0,0625	0,1022	0,0726	0,1180	0,0874	0,1409
1,76	5,501·10 ⁻²	8,753·10 ⁻²	0,0656	0,1038	0,0761	0,1198	0,0917	0,1430
1,80	5,854·10 ⁻²	8,918·10 ⁻²	0,0698	0,1057	0,0810	0,1219	0,0974	0,1453
1,83	6,123·10 ⁻²	9,022·10 ⁻²	0,0730	0,1069	0,0846	0,1231	0,1018	0,1467
1,86	6,395·10 ⁻²	9,108·10 ⁻²	0,0762	0,1079	0,0884	0,1242	0,1062	0,1478
1,90	6,762·10 ⁻²	9,192·10 ⁻²	0,0806	0,1088	0,0933	0,1251	0,1122	0,1488
1,93	7,038·10 ⁻²	9,230·10 ⁻²	0,0838	0,1092	0,0971	0,1255	0,1169	0,1491
1,96	7,315·10 ⁻²	9,247·10 ⁻²	0,0871	0,1093	0,1009	0,1256	0,1211	0,1491

τ	$A_{S(0)} = 0,20$		$A_{S(0)} = 0,25$		$A_{S(0)} = 0,30$		$A_{S(0)} = 0,35$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,05	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,10	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0002
0,15	0,0000	0,0003	0,0000	0,0004	0,0000	0,0005	0,0000	0,0006
0,20	0,0000	0,0007	0,0000	0,0009	0,0001	0,0011	0,0001	0,0013
0,25	0,0001	0,0014	0,0001	0,0018	0,0001	0,0021	0,0002	0,0025
0,30	0,0002	0,0024	0,0002	0,0030	0,0003	0,0036	0,0003	0,0042
0,35	0,0003	0,0037	0,0004	0,0047	0,0005	0,0056	0,0006	0,0065
0,40	0,0006	0,0054	0,0007	0,0068	0,0008	0,0082	0,0010	0,0095
0,45	0,0009	0,0076	0,0011	0,0095	0,0013	0,0113	0,0015	0,0132
0,50	0,0013	0,0101	0,0017	0,0127	0,0020	0,0152	0,0023	0,0177
0,55	0,0019	0,0132	0,0024	0,0165	0,0029	0,0197	0,0033	0,0230
0,60	0,0027	0,0167	0,0033	0,0208	0,0040	0,0250	0,0046	0,0291
0,65	0,0036	0,0207	0,0045	0,0258	0,0054	0,0310	0,0063	0,0361
0,70	0,0047	0,0252	0,0059	0,0314	0,0071	0,0377	0,0083	0,0439
0,75	0,0061	0,0301	0,0076	0,0376	0,0091	0,0451	0,0107	0,0525
0,80	0,0077	0,0356	0,0097	0,0444	0,0116	0,0531	0,0135	0,0619
0,85	0,0097	0,0414	0,0121	0,0517	0,0145	0,0618	0,0169	0,0720
0,90	0,0119	0,0477	0,0149	0,0595	0,0178	0,0712	0,0207	0,0828
0,95	0,0145	0,0544	0,0180	0,0678	0,0216	0,0810	0,0252	0,0942
1,00	—	—	—	—	—	—	—	—
I,03	0,0193	0,0658	0,0240	0,0818	0,0287	0,0977	0,0334	0,1135
I,06	0,0213	0,0702	0,0265	0,0873	0,0318	0,1042	0,0370	0,1210
I,10	0,0242	0,0763	0,0302	0,0948	0,0361	0,1131	0,0420	0,1311
I,13	0,0266	0,0809	0,0331	0,1005	0,0396	0,1198	0,0461	0,1388
I,16	0,0291	0,0856	0,0362	0,1062	0,0433	0,1265	0,0503	0,1465
1,20	0,0326	0,0919	0,0406	0,1139	0,0485	0,1355	0,0564	0,1568
I,23	0,0355	0,0966	0,0441	0,1197	0,0527	0,1423	0,0612	0,1645
I,26	0,0384	0,1014	0,0478	0,1255	0,0571	0,1491	0,0663	0,1722
I,30	0,0426	0,1077	0,0530	0,1331	0,0632	0,1580	0,0734	0,1822
I,33	0,0459	0,1124	0,0571	0,1388	0,0681	0,1645	0,0789	0,1897
I,36	0,0494	0,1170	0,0613	0,1444	0,0731	0,1710	0,0847	0,1969
1,40	0,0542	0,1231	0,0672	0,1517	0,0801	0,1794	0,0928	0,2063
I,43	0,0579	0,1275	0,0718	0,1570	0,0856	0,1855	0,0991	0,2131
I,46	0,0618	0,1319	0,0766	0,1622	0,0912	0,1914	0,1056	0,2197
I,50	0,0672	0,1375	0,0833	0,1688	0,0990	0,1990	0,1145	0,2280
I,53	0,0714	0,1415	0,0884	0,1735	0,1051	0,2043	0,1215	0,2339
I,56	0,0757	0,1453	0,0937	0,1780	0,1113	0,2094	0,1286	0,2394
1,60	0,0816	0,1502	0,1009	0,1837	0,1198	0,2157	0,1385	0,2462
I,63	0,0861	0,1536	0,1065	0,1876	0,1263	0,2200	0,1457	0,2509
I,66	0,0908	0,1567	0,1122	0,1912	0,1330	0,2240	0,1533	0,2551
I,70	0,0971	0,1605	0,1199	0,1955	0,1421	0,2287	0,1636	0,2600
I,73	0,1020	0,1631	0,1258	0,1984	0,1490	0,2317	0,1715	0,2630
I,76	0,1069	0,1653	0,1318	0,2009	0,1559	0,2343	0,1794	0,2656
1,80	0,1136	0,1678	0,1399	0,2035	0,1654	0,2370	0,1901	0,2682
I,83	0,1187	0,1693	0,1460	0,2051	0,1725	0,2384	0,1982	0,2695
I,86	0,1238	0,1705	0,1522	0,2061	0,1797	0,2393	0,2063	0,2701
I,90	0,1306	0,1714	0,1604	0,2069	0,1893	0,2397	0,2171	0,2700
I,93	0,1357	0,1716	0,1667	0,2068	0,1964	0,2393	0,2252	0,2692
I,96	0,1409	0,1714	0,1729	0,2063	0,2036	0,2383	0,2332	0,2677

τ	$A_{S(0)} = 0,40$		$A_{S(0)} = 0,50$		$A_{S(0)} = 0,60$		$A_{S(0)} = 0,70$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,05	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,10	0,0000	0,0002	0,0000	0,0002	0,0000	0,0003	0,0000	0,0003
0,15	0,0000	0,0006	0,0000	0,0008	0,0000	0,0010	0,0000	0,0011
0,20	0,0001	0,0015	0,0001	0,0018	0,0001	0,0022	0,0001	0,0026
0,25	0,0002	0,0028	0,0002	0,0035	0,0003	0,0042	0,0003	0,0050
0,30	0,0004	0,0048	0,0005	0,0060	0,0006	0,0072	0,0006	0,0084
0,35	0,0007	0,0074	0,0008	0,0093	0,0010	0,0112	0,0012	0,0130
0,40	0,0011	0,0109	0,0014	0,0136	0,0017	0,0163	0,0020	0,0190
0,45	0,0018	0,0151	0,0022	0,0189	0,0027	0,0226	0,0031	0,0264
0,50	0,0027	0,0202	0,0033	0,0253	0,0040	0,0303	0,0046	0,0353
0,55	0,0038	0,0263	0,0048	0,0328	0,0057	0,0393	0,0067	0,0459
0,60	0,0053	0,0333	0,0066	0,0415	0,0079	0,0498	0,0092	0,0580
0,65	0,0072	0,0412	0,0089	0,0514	0,0107	0,0616	0,0125	0,0717
0,70	0,0094	0,0501	0,0118	0,0624	0,0141	0,0748	0,0164	0,0870
0,75	0,0122	0,0599	0,0152	0,0746	0,0182	0,0892	0,0212	0,1038
0,80	0,0154	0,0706	0,0193	0,0878	0,0231	0,1050	0,0268	0,1220
0,85	0,0192	0,0821	0,0240	0,1021	0,0287	0,1219	0,0334	0,1415
0,90	0,0237	0,0943	0,0295	0,1172	0,0353	0,1398	0,0410	0,1621
0,95	0,0287	0,1072	0,0357	0,1331	0,0427	0,1586	0,0497	0,1837
1,00	—	—	—	—	—	—	—	—
1,03	0,0381	0,1291	0,0474	0,1598	0,0566	0,1899	0,0658	0,2194
1,06	0,0421	0,1375	0,0524	0,1700	0,0625	0,2019	0,0726	0,2330
1,10	0,0479	0,1489	0,0595	0,1839	0,0709	0,2180	0,0832	0,2512
1,13	0,0525	0,1575	0,0651	0,1943	0,0776	0,2300	0,0900	0,2647
1,16	0,0573	0,1662	0,0711	0,2047	0,0847	0,2420	0,0981	0,2781
1,20	0,0642	0,1777	0,0796	0,2184	0,0947	0,2578	0,1096	0,2957
1,23	0,0697	0,1863	0,0863	0,2286	0,1026	0,2694	0,1187	0,3086
1,26	0,0754	0,1948	0,0933	0,2387	0,1109	0,2808	0,1281	0,3211
1,30	0,0834	0,2060	0,1031	0,2518	0,1224	0,2955	0,1413	0,3371
1,33	0,0897	0,2142	0,1108	0,2613	0,1314	0,3061	0,1516	0,3486
1,36	0,0962	0,2222	0,1188	0,2706	0,1408	0,3164	0,1622	0,3596
1,40	0,1058	0,2325	0,1298	0,2824	0,1537	0,3293	0,1769	0,3734
1,43	0,1124	0,2399	0,1384	0,2908	0,1637	0,3384	0,1882	0,3829
1,46	0,1197	0,2470	0,1473	0,2988	0,1740	0,3470	0,1998	0,3918
1,50	0,1298	0,2560	0,1594	0,3088	0,1881	0,3576	0,2157	0,4026
1,53	0,1376	0,2623	0,1688	0,3157	0,1989	0,3647	0,2279	0,4097
1,56	0,1455	0,2682	0,1784	0,3220	0,2100	0,3712	0,2403	0,4160
1,60	0,1564	0,2754	0,1914	0,3296	0,2250	0,3787	0,2571	0,4232
1,63	0,1647	0,2802	0,2014	0,3346	0,2364	0,3835	0,2698	0,4275
1,66	0,1732	0,2845	0,2115	0,3389	0,2480	0,3875	0,2827	0,4309
1,70	0,1847	0,2895	0,2251	0,3437	0,2640	0,3916	0,3000	0,4339
1,73	0,1934	0,2926	0,2355	0,3464	0,2753	0,3937	0,3131	0,4351
1,76	0,2022	0,2950	0,2459	0,3484	0,2872	0,3949	0,3261	0,4353
1,80	0,2141	0,2974	0,2599	0,3499	0,3030	0,3952	0,3435	0,4341
1,83	0,2230	0,2984	0,2704	0,3501	0,3148	0,3943	0,3565	0,4319
1,86	0,2320	0,2987	0,2809	0,3495	0,3266	0,3926	0,3694	0,4288
1,90	0,2439	0,2980	0,2948	0,3474	0,3423	0,3887	0,3865	0,4230
1,93	0,2528	0,2967	0,3052	0,3448	0,3539	0,3848	0,3991	0,4175
1,96	0,2617	0,2946	0,3155	0,3414	0,3653	0,3798	0,4115	0,4109

τ	$A_{S(0)} = 0,80$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,05	0,0000	0,0000
0,10	0,0000	0,0004
0,15	0,0000	0,0013
0,20	0,0002	0,0030
0,25	0,0004	0,0057
0,30	0,0007	0,0096
0,35	0,0013	0,0149
0,40	0,0022	0,0217
0,45	0,0035	0,0302
0,50	0,0053	0,0404
0,55	0,0076	0,0523
0,60	0,0106	0,0662
0,65	0,0142	0,0818
0,70	0,0188	0,0992
0,75	0,0242	0,1182
0,80	0,0306	0,1389
0,85	0,0381	0,1609
0,90	0,0467	0,1842
0,95	0,0565	0,2084
1,00	—	—
1,03	0,0748	0,2484
1,06	0,0825	0,2635
1,10	0,0934	0,2836
1,13	0,1022	0,2985
1,16	0,1113	0,3132
1,20	0,1242	0,3323
1,23	0,1344	0,3462
1,26	0,1450	0,3597
1,30	0,1597	0,3768
1,33	0,1712	0,3890
1,36	0,1831	0,4005
1,40	0,1994	0,4147
1,43	0,2120	0,4245
1,46	0,2248	0,4334
1,50	0,2424	0,4440
1,53	0,2558	0,4509
1,56	0,2694	0,4568
1,60	0,2878	0,4632
1,63	0,3018	0,4667
1,66	0,3158	0,4693
1,70	0,3346	0,4710
1,73	0,3488	0,4711
1,76	0,3629	0,4701
1,80	0,3817	0,4670
1,83	0,3956	0,4634
1,86	0,4094	0,4588
1,90	0,4276	0,4509
1,83	0,4411	0,4437
1,86	0,4543	0,4355

τ	$A_{S(0)} = 1,0$		$A_{S(0)} = 1,2$		$A_{S(0)} = 1,4$		$A_{S(0)} = 1,7$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
1,03	0,0926	0,3045	0,1101	0,3585	0,1272	0,4102	0,1522	0,4839
1,06	0,1020	0,3224	0,1211	0,3787	0,1398	0,4324	0,1671	0,5085
1,10	0,1154	0,3459	0,1368	0,4050	0,1577	0,4611	0,1881	0,5397
1,13	0,1260	0,3632	0,1492	0,4242	0,1718	0,4816	0,2046	0,5616
1,16	0,1372	0,3800	0,1622	0,4426	0,1866	0,5013	0,2218	0,5821
1,20	0,1528	0,4016	0,1804	0,4660	0,2071	0,5258	0,2456	0,6070
1,23	0,1651	0,4172	0,1947	0,4826	0,2232	0,5427	0,2641	0,6237
1,26	0,1778	0,4320	0,2094	0,4981	0,2397	0,5583	0,2830	0,6386
1,30	0,1955	0,4505	0,2297	0,5170	0,2624	0,5770	0,3089	0,6554
1,33	0,2092	0,4633	0,2454	0,5299	0,2799	0,5892	0,3287	0,6658
1,36	0,2233	0,4753	0,2615	0,5415	0,2977	0,5999	0,3488	0,6741
1,40	0,2426	0,4896	0,2834	0,5550	0,3220	0,6116	0,3759	0,6820
1,43	0,2574	0,4991	0,3002	0,5635	0,3404	0,6185	0,3965	0,6855
1,46	0,2725	0,5075	0,3172	0,5706	0,3591	0,6237	0,4170	0,6870
1,50	0,2930	0,5169	0,3402	0,5778	0,3841	0,6280	0,4445	0,6859
1,53	0,3086	0,5226	0,3576	0,5816	0,4030	0,6293	0,4651	0,6828
1,56	0,3243	0,5270	0,3750	0,5838	0,4219	0,6289	0,4855	0,6777
1,60	0,3455	0,5310	0,3984	0,5846	0,4470	0,6258	0,5124	0,6682
1,63	0,3615	0,5326	0,4159	0,5835	0,4657	0,6216	0,5323	0,6589
1,66	0,3775	0,5328	0,4334	0,5809	0,4843	0,6159	0,5519	0,6481
1,70	0,3987	0,5312	0,4566	0,5753	0,5087	0,6058	0,5775	0,6312
1,73	0,4146	0,5286	0,4737	0,5695	0,5267	0,5966	0,5962	0,6168
1,76	0,4304	0,5247	0,4951	0,5570	0,5445	0,5860	0,6145	0,6011
1,80	0,4513	0,5175	0,5130	0,5507	0,5676	0,5699	0,6381	0,5783
1,83	0,4667	0,5108	0,5293	0,5405	0,5845	0,5563	0,6552	0,5599
1,86	0,4819	0,5028	0,5454	0,5292	0,6010	0,5416	0,6717	0,5406
1,90	0,5018	0,4904	0,5662	0,5122	0,6222	0,5203	0,6928	0,5135
1,93	0,5164	0,4798	0,5814	0,4983	0,6376	0,5032	0,7079	0,4924
1,96	0,5306	0,4682	0,5961	0,4834	0,6524	0,4853	0,7223	0,4707

τ	$A_{S(0)} = 2,0$		$A_{S(0)} = 2,5$		$A_{S(0)} = 3,0$		$A_{S(0)} = 3,5$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
I,03	0,1766	0,5531*	0,2156	0,6589*	0,2527	0,7536*	0,2881*	0,8380*
I,06	0,1936	0,5794	0,2358	0,6865	0,2758	0,7810	0,3136	0,8637
I,10	0,2174	0,6120	0,2639	0,7196	0,3076	0,8122	0,3488	0,8913
I,13	0,2361	0,6345	0,2858	0,7413	0,3323	0,8314	0,3758	0,9066
I,16	0,2555	0,6550	0,3084	0,7601	0,3575	0,8468	0,4031	0,9172
1,20	0,2822	0,6791	0,3392	0,7805	0,3917	0,8612	0,4400	0,9239
I,23	0,3028	0,6945	0,3628	0,7921	0,4176	0,8674	0,4677	0,9235
I,26	0,3238	0,7076	0,3867	0,8006	0,4437	0,8697	0,4953	0,9186
I,30	0,3524	0,7214	0,4189	0,8071	0,4784	0,8669	0,5318	0,9055
I,33	0,3742	0,7289	0,4431	0,8082	0,5044	0,8606	0,5588	0,8911
I,36	0,3961	0,7339	0,4673	0,8064	0,5300	0,8509	0,5853	0,8731
1,40	0,4255	0,7368	0,4995	0,7994	0,5637	0,8329	0,6196	0,8440
I,43	0,4476	0,7362	0,5233	0,7909	0,5885	0,8160	0,6446	0,8189
I,46	0,4697	0,7333	0,5469	0,7798	0,6127	0,7964	0,6687	0,7913
I,50	0,4989	0,7259	0,5777	0,7612	0,6439	0,7667	0,6996	0,7513
I,53	0,5205	0,7179	0,6003	0,7446	0,6666	0,7420	0,7217	0,7193
I,56	0,5419	0,7078	0,6224	0,7260	0,6884	0,7155	0,7428	0,6861
1,60	0,5699	0,6914	0,6509	0,6984	0,7163	0,6779	0,7693	0,6404
I,63	0,5905	0,6770	0,6715	0,6758	0,7362	0,6484	0,7880	0,6054
I,66	0,6105	0,6610	0,6914	0,6519	0,7552	0,6180	0,8056	0,5702
I,70	0,6365	0,6374	0,7168	0,6183	0,7791	0,5766	0,8275	0,5235
I,73	0,6553	0,6181	0,7350	0,5921	0,7959	0,5452	0,8427	0,4888
I,76	0,6736	0,5977	0,7523	0,5652	0,8118	0,5138	0,8568	0,4547
1,80	0,6969	0,5689	0,7742	0,5285	0,8315	0,4721	0,8741	0,4106
I,83	0,7137	0,5464	0,7897	0,5008	0,8452	0,4413	0,8860	0,3786
I,86	0,7297	0,5232	0,8043	0,4729	0,8580	0,4110	0,8968	0,3479
I,90	0,7500	0,4914	0,8224	0,4359	0,8737	0,3718	0,9100	0,3089
I,93	0,7644	0,4671	0,8351	0,4085	0,8844	0,3435	0,9188	0,2813
I,96	0,7780	0,4426	0,8469	0,3814	0,8943	0,3161	0,9269	0,2551

	$A_{S(0)} = 4,0$		$A_{S(0)} = 5,0$		$A_{S(0)} = 6,0$		$A_{S(0)} = 7,0$	
	α	$\frac{d\alpha}{dr}$	α	$\frac{d\alpha}{dr}$	α	$\frac{d\alpha}{dr}$	α	$\frac{d\alpha}{dr}$
1,03	0,3217*	0,9128*	0,3844*	1,0365*	0,4412*	1,1301*	0,4927*	1,198
1,06	0,3495	0,9358	0,4158	1,0514*	0,4752	1,1340*	0,5286	1,1893*
1,10	0,3875	0,9582	0,4580	1,0598	0,5205	1,1254	0,5757	1,1618
1,13	0,4164	0,9685	0,4898	1,0577	0,5540	1,1089	0,6101	1,1304
1,16	0,4455	0,9731	0,5214	1,0486	0,5869	1,0847	0,6434	1,0910
1,20	0,4844	0,9709	0,5630	1,0264	0,6295	1,0417	0,6858	1,0281
1,23	0,5134	0,9631	0,5934	1,0029	0,6602	1,0027	0,7159	0,9749
1,26	0,5422	0,9505	0,6231	0,9742	0,6896	0,9589	0,7443	0,9180
1,30	0,5797	0,9266	0,6612	0,9291	0,7267	0,8949	0,7794	0,8384
1,33	0,6072	0,9040	0,6885	0,8910	0,7528	0,8437	0,8037	0,7774
1,36	0,6339	0,8778	0,7146	0,8500	0,7773	0,7909	0,8261	0,7162
1,40	0,6683	0,8381	0,7475	0,7918	0,8075	0,7192	0,8531	0,6359
1,43	0,6929	0,8054	0,7705	0,7465	0,8283	0,6654	0,8713	0,5776
1,46	0,7166	0,7706	0,7922	0,7004	0,8474	0,6123	0,8878	0,5215
1,50	0,7464	0,7217	0,8190	0,6384	0,8705	0,5435	0,9072	0,4509
1,53	0,7675	0,6837	0,8375	0,5923	0,8861	0,4940	0,9200	0,4016
1,56	0,7874	0,6450	0,8546	0,5470	0,9002	0,4467	0,9314	0,3556
1,60	0,8122	0,5931	0,8753	0,4883	0,9189	0,3873	0,9444	0,2997
1,63	0,8294	0,5543	0,8893	0,4461	0,9279	0,3460	0,9529	0,2618
1,66	0,8455	0,5160	0,9020	0,4057	0,9377	0,3075	0,9602	0,2274
1,70	0,8651	0,4661	0,9172	0,3549	0,9490	0,2606	0,9685	0,1868
1,73	0,8785	0,4298	0,9273	0,3193	0,9563	0,2288	0,9736	0,1601
1,76	0,8909	0,3948	0,9364	0,2859	0,9628	0,1998	0,9781	0,1364
1,80	0,9058	0,3503	0,9470	0,2451	0,9701	0,1655	0,9830	0,1092
1,83	0,9158	0,3187	0,9540	0,2171	0,9747	0,1428	0,9860	0,0918
1,86	0,9249	0,2889	0,9601	0,1915	0,9786	0,1226	0,9885	0,0767
1,90	0,9357	0,2571	0,9671	0,1608	0,9831	0,0992	0,9912	0,0598
1,93	0,9429	0,2260	0,9716	0,1403	0,9858	0,0841	0,9929	0,0493
1,96	0,9493	0,2020	0,9755	0,1218	0,9881	0,0709	0,9942	0,0404

τ	$A_{S(0)} = 8,0$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,02	0,0000	0,0000
0,04	0,0000	0,0003
0,06	0,0000	0,0008
0,08	0,0000	0,0020
0,10	0,0001	0,0038
0,12	0,0002	0,0066
0,14	0,0004	0,0104
0,16	0,0006	0,0154
0,18	0,0010	0,0217
0,20	0,0015	0,0295
0,22	0,0022	0,0389
0,24	0,0031	0,0500
0,26	0,0042	0,0629
0,28	0,0056	0,0778
0,30	0,0073	0,0946
0,32	0,0094	0,1135
0,34	0,0119	0,1345
0,36	0,0148	0,1577
0,38	0,0182	0,1831
0,40	0,0221	0,2106
0,42	0,0266	0,2404
0,44	0,0318	0,2722
0,46	0,0375	0,3062
0,48	0,0440	0,3422
0,50	0,0512	0,3801
0,52	0,0592	0,4199
0,54	0,0680	0,4613
0,56	0,0777	0,5042
0,58	0,0882	0,5485
0,60	0,0996	0,5938
0,62	0,1120	0,6401
0,64	0,1253	0,6869
0,66	0,1395	0,7341
0,68	0,1546	0,7814
0,70	0,1707	0,8284
0,72	0,1877	0,8748
0,74	0,2057	0,9202
0,76	0,2245	0,9643
0,78	0,2443	1,0067
0,80	0,2648	1,0470
0,82	0,2861	1,0848
0,84	0,3082	1,1198
0,86	0,3309	1,1515
0,88	0,3542	1,1796
0,90	0,3780	1,2038
0,92	0,4023	1,2237
0,94	0,4270	1,2389
0,96	0,4519	1,2493
0,98	0,4769	1,2545
1,00	—	—

τ	$A_{S(0)} = 8,0$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
1,03	0,5394*	1,244
1,06	0,5765*	1,2219*
1,10	0,6245	1,1741
1,13	0,6591	1,1289
1,16	0,6922	1,0750
1,20	0,7336	0,9941
1,23	0,7624	0,9288
1,26	0,7893	0,8612
1,30	0,8219	0,7700
1,33	0,8440	0,7021
1,36	0,8641	0,6359
1,40	0,8878	0,5515
1,43	0,9034	0,4919
1,46	0,9173	0,4358
1,50	0,9334	0,3673
1,53	0,9437	0,3206
1,56	0,9527	0,2782
1,60	0,9628	0,2279
1,63	0,9691	0,1948
1,66	0,9745	0,1654
1,70	0,9804	0,1317
1,73	0,9840	0,1102
1,76	0,9871	0,0916
1,80	0,9903	0,0709
1,83	0,9922	0,0581
1,86	0,9938	0,0472
1,90	0,9954	0,0355
1,93	0,9964	0,0284
1,96	0,9972	0,0226

τ	$A_{S(0)} = 10$		$A_{S(0)} = 15$		$A_{S(0)} = 20$		$A_{S(0)} = 30$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,02	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001
0,04	0,0000	0,0003	0,0000	0,0005	0,0000	0,0006	0,0000	0,0009
0,06	0,0000	0,0011	0,0000	0,0016	0,0000	0,0021	0,0000	0,0032
0,08	0,0000	0,0025	0,0001	0,0037	0,0001	0,0050	0,0001	0,0074
0,10	0,0001	0,0048	0,0002	0,0072	0,0002	0,0096	0,0004	0,0144
0,12	0,0002	0,0082	0,0004	0,0124	0,0005	0,0165	0,0007	0,0247
0,14	0,0005	0,0130	0,0007	0,0195	0,0009	0,0259	0,0014	0,0388
0,16	0,0008	0,0192	0,0012	0,0288	0,0016	0,0383	0,0023	0,0573
0,18	0,0012	0,0271	0,0019	0,0406	0,0025	0,0540	0,0037	0,0808
0,20	0,0019	0,0368	0,0028	0,0551	0,0037	0,0738	0,0066	0,1095
0,22	0,0027	0,0485	0,0041	0,0726	0,0054	0,0965	0,0081	0,1438
0,24	0,0038	0,0624	0,0057	0,0932	0,0076	0,1237	0,0114	0,1841
0,26	0,0052	0,0785	0,0078	0,1171	0,0104	0,1553	0,0155	0,2305
0,28	0,0070	0,0969	0,0104	0,1445	0,0139	0,1913	0,0207	0,2832
0,30	0,0091	0,1179	0,0136	0,1753	0,0181	0,2319	0,0269	0,3422
0,32	0,0117	0,1413	0,0175	0,2098	0,0232	0,2770	0,0344	0,4073
0,34	0,0148	0,1673	0,0220	0,2480	0,0292	0,3267	0,0432	0,4783
0,36	0,0184	0,1960	0,0274	0,2897	0,0363	0,3808	0,0535	0,5549
0,38	0,0227	0,2273	0,0337	0,3351	0,0445	0,4392	0,0655	0,6366
0,40	0,0275	0,2612	0,0408	0,3839	0,0539	0,5016	0,0790	0,7227
0,42	0,0331	0,2976	0,0490	0,4360	0,0646	0,5678	0,0944	0,8127
0,44	0,0395	0,3366	0,0583	0,4912	0,0766	0,6374	0,1116	0,9055
0,46	0,0466	0,3780	0,0687	0,5493	0,0901	0,7098	0,1306	1,0002
0,48	0,0546	0,4216	0,0803	0,6100	0,1050	0,7846	0,1516	1,0957
0,50	0,0635	0,4674	0,0931	0,6728	0,1215	0,8611	0,1744	1,1907
0,52	0,0733	0,5151	0,1072	0,7374	0,1395	0,9386	0,1992	1,2840
0,54	0,0841	0,5645	0,1226	0,8033	0,1590	1,0164	0,2258	1,3742
0,56	0,0959	0,6154	0,1394	0,8700	0,1801	1,0937	0,2541	1,4599
0,58	0,1087	0,6675	0,1574	0,9369	0,2027	1,1695	0,2841	1,5398
0,60	0,1226	0,7205	0,1768	1,0035	0,2269	1,2431	0,3157	1,6123
0,62	0,1375	0,7740	0,1976	1,0690	0,2524	1,3134	0,3486	1,6762
0,64	0,1536	0,8276	0,2196	1,1328	0,2794	1,3794	0,3827	1,7302
0,66	0,1706	0,8810	0,2429	1,1943	0,3076	1,4404	0,4177	1,7733
0,68	0,1888	0,9338	0,2673	1,2526	0,3370	1,4952	0,4535	1,8043
0,70	0,2080	0,9854	0,2929	1,3071	0,3673	1,5431	0,4898	1,8225
0,72	0,2282	1,0355	0,3196	1,3571	0,3986	1,5832	0,5263	1,8273
0,74	0,2494	1,0836	0,3472	1,4018	0,4306	1,6148	0,5628	1,8184
0,76	0,2715	1,1292	0,3756	1,4406	0,4632	1,6371	0,5990	1,7956
0,78	0,2945	1,1717	0,4048	1,4730	0,4960	1,6496	0,6345	1,7591
0,80	0,3184	1,2109	0,4345	1,4982	0,5291	1,6519	0,6692	1,7094
0,82	0,3429	1,2460	0,4646	1,5158	0,5620	1,6438	0,7028	1,6471
0,84	0,3682	1,2768	0,4951	1,5253	0,5948	1,6249	0,7350	1,5732
0,86	0,3940	1,3028	0,5256	1,5265	0,6270	1,5955	0,7657	1,4890
0,88	0,4203	1,3235	0,5561	1,5191	0,6585	1,5558	0,7945	1,3957
0,90	0,4469	1,3387	0,5863	1,5029	0,6891	1,5061	0,8215	1,2951
0,92	0,4738	1,3479	0,6161	1,4780	0,7187	1,4470	0,8463	1,1889
0,94	0,5008	1,3510	0,6454	1,4445	0,7470	1,3792	0,8690	1,0789
0,96	0,5278	1,3477	0,6739	1,4027	0,7738	1,3038	0,8895	0,9671
0,98	0,5546	1,3379	0,7014	1,3530	0,7991	1,2218	0,9077	0,8554
1,00	—	—	—	—	—	—	—	—
1,05	0,6458	1,2529*	0,7886*	1,1271*	0,8736*	0,9038*	0,9545*	0,4955*
1,10	0,7060	1,1505	0,8403	0,9381	0,9132	0,6808	0,9742*	0,3039
1,15	0,7604	1,0256	0,8825	0,7508	0,9422	0,4893	0,9860	0,1761
1,20	0,8083	0,8898	0,9157	0,5806	0,9628	0,3380	0,9927	0,0977
1,25	0,8494	0,7530	0,9409	0,4353	0,9767	0,2254	0,9963	0,0521
1,30	0,8837	0,6225	0,9596	0,3171	0,9858	0,1455	0,9982	0,0267
1,35	0,9118	0,5034	0,9731	0,2247	0,9917	0,0908	0,9992	0,0131
1,40	0,9343	0,3985	0,9825	0,1549	0,9952	0,0549	0,9996	0,0062
1,45	0,9519	0,3090	0,9889	0,1040	0,9974	0,0321	0,9998	0,0028
1,50	0,9655	0,2346	0,9931	0,0679	0,9986	0,0181	0,9999	0,0012
1,55	0,9756	0,1746	0,9959	0,0431	0,9993	0,0099	1,0000	0,0005
1,60	0,9831	0,1272	0,9976	0,0265	0,9996	0,0052	1,0000	0,0002
1,65	0,9886	0,0907	0,9986	0,0159	0,9998	0,0026	1,0000	0,0001
1,70	0,9924	0,0634	0,9992	0,0092	0,9999	0,0013	1,0000	0,0000
1,75	0,9950	0,0433	0,9996	0,0052	1,0000	0,0006	1,0000	0,0000
1,80	0,9968	0,0290	0,9998	0,0028	1,0000	0,0003	1,0000	0,0000
1,85	0,9980	0,0190	0,9999	0,0015	1,0000	0,0001	1,0000	0,0000
1,90	0,9987	0,0121	0,9999	0,0008	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
1,95	0,9992	0,0076	1,0000	0,0004	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000

τ	$A_{S(0)} = 40$		$A_{S(0)} = 50$		$A_{S(0)} = 70$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,02	0,0000	0,0002	0,0000	0,0002	0,0000	0,0003
0,04	0,0000	0,0013	0,0000	0,0016	0,0000	0,0022
0,06	0,0001	0,0042	0,0001	0,0053	0,0001	0,0074
0,08	0,0002	0,0099	0,0002	0,0124	0,0003	0,0173
0,10	0,0005	0,0192	0,0006	0,0240	0,0008	0,0336
0,12	0,0010	0,0329	0,0012	0,0411	0,0017	0,0574
0,14	0,0018	0,0517	0,0023	0,0645	0,0032	0,0900
0,16	0,0031	0,0763	0,0039	0,0951	0,0054	0,1326
0,18	0,0049	0,1073	0,0061	0,1337	0,0086	0,1859
0,20	0,0074	0,1453	0,0093	0,1807	0,0129	0,2507
0,22	0,0108	0,1905	0,0134	0,2367	0,0187	0,3273
0,24	0,0151	0,2435	0,0188	0,3019	0,0261	0,4158
0,26	0,0206	0,3042	0,0256	0,3763	0,0354	0,5159
0,28	0,0273	0,3727	0,0339	0,4598	0,0468	0,6270
0,30	0,0355	0,4488	0,0440	0,5520	0,0605	0,7481
0,32	0,0453	0,5323	0,0561	0,6522	0,0768	0,8777
0,34	0,0569	0,6225	0,0702	0,7597	0,0957	1,0140
0,36	0,0703	0,7188	0,0865	0,8731	0,1174	1,1547
0,38	0,0857	0,8203	0,1051	0,9912	0,1419	1,2974
0,40	0,1031	0,9259	0,1261	1,1122	0,1693	1,4391
0,42	0,1227	1,0343	0,1496	1,2344	0,1994	1,5768
0,44	0,1445	1,1440	0,1755	1,3555	0,2323	1,7074
0,46	0,1685	1,2535	0,2038	1,4735	0,2676	1,8275
0,48	0,1946	1,3611	0,2344	1,5861	0,3053	1,9342
0,50	0,2229	1,4649	0,2672	1,6910	0,3449	2,0244
0,52	0,2532	1,5630	0,3020	1,7858	0,3861	2,0958
0,54	0,2854	1,6538	0,3386	1,8684	0,4286	2,1462
0,56	0,3193	1,7352	0,3766	1,9368	0,4718	2,1740
0,58	0,3547	1,8056	0,4159	1,9893	0,5154	2,1783
0,60	0,3914	1,8635	0,4561	2,0245	0,5588	2,1591
0,62	0,4291	1,9073	0,4968	2,0412	0,6016	2,1166
0,64	0,4676	1,9361	0,5376	2,0390	0,6433	2,0522
0,66	0,5065	1,9489	0,5782	2,0176	0,6836	1,9677
0,68	0,5454	1,9453	0,6182	1,9774	0,7219	1,8654
0,70	0,5842	1,9250	0,6572	1,9191	0,7581	1,7482
0,72	0,6223	1,8882	0,6948	1,8440	0,7918	1,6192
0,74	0,6596	1,8356	0,7308	1,7538	0,8228	1,4819
0,76	0,6957	1,7680	0,7649	1,6504	0,8510	1,3397
0,78	0,7302	1,6867	0,7968	1,5362	0,8764	1,1958
0,80	0,7630	1,5933	0,8263	1,4138	0,8989	1,0533
0,82	0,7939	1,4895	0,8533	1,2856	0,9185	0,9149
0,84	0,8226	1,3776	0,8777	1,1544	0,9354	0,7830
0,86	0,8490	1,2595	0,8995	1,0228	0,9499	0,6594
0,88	0,8729	1,1377	0,9186	0,8932	0,9619	0,5456
0,90	0,8945	1,0144	0,9352	0,7678	0,9718	0,4425
0,92	0,9135	0,8917	0,9494	0,6486	0,9797	0,3506
0,94	0,9301	0,7719	0,9612	0,5374	0,9859	0,2701
0,96	0,9444	0,6570	0,9709	0,4353	0,9906	0,2010
0,98	0,9565	0,5486	0,9787	0,3436	0,9940	0,1429
1,00	—	—	—	—	—	—
1,05	0,9834*	0,2455*	0,994	0,1168*	0,999	0,0257*
1,10	0,9923*	0,1213	0,9976*	0,0457	0,9998*	0,0060
1,15	0,9966*	0,0567	0,9992*	0,0172	0,9999*	0,0015
1,20	0,9985*	0,0255	0,9997*	0,0063	1,0000*	0,0004
1,25	0,9994	0,0110	0,9999*	0,0022	1,0000*	0,0001
1,30	0,9998	0,0045	1,0000*	0,0007	1,0000	0,0000
1,35	0,9999	0,0018	1,0000	0,0002	1,0000	0,0000
1,40	1,0000	0,0007	1,0000	0,0001	1,0000	0,0000
1,45	1,0000	0,0002	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
1,50	1,0000	0,0001	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
1,55	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
1,60	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
1,65	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
1,70	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
1,75	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
1,80	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
1,85	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
1,90	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
1,95	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000

τ	$A_{S(0)} = 100$		$A_{S(0)} = 150$		$A_{S(0)} = 200$		$A_{S(0)} = 300$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,02	0,0000	0,0004	0,0000	0,0006	0,0000	0,0008	0,0000	0,0012
0,04	0,0000	0,0032	0,0000	0,0047	0,0001	0,0063	0,0001	0,0094
0,06	0,0002	0,0105	0,0002	0,0158	0,0003	0,0211	0,0005	0,0316
0,08	0,0005	0,0248	0,0007	0,0371	0,0010	0,0494	0,0015	0,0739
0,10	0,0012	0,0479	0,0018	0,0716	0,0024	0,0952	0,0036	0,1420
0,12	0,0025	0,0817	0,0037	0,1220	0,0049	0,1618	0,0074	0,2404
0,14	0,0046	0,1280	0,0068	0,1905	0,0090	0,2520	0,0134	0,3721
0,16	0,0077	0,1880	0,0115	0,2788	0,0152	0,3673	0,0225	0,5383
0,18	0,0122	0,2629	0,0181	0,3878	0,0239	0,5084	0,0352	0,7376
0,20	0,0183	0,3531	0,0271	0,5176	0,0357	0,6743	0,0522	0,9661
0,22	0,0264	0,4589	0,0389	0,6673	0,0510	0,8627	0,0740	1,2173
0,24	0,0368	0,5796	0,0539	0,8350	0,0703	1,0695	0,1010	1,4818
0,26	0,0497	0,7144	0,0724	1,0176	0,0939	1,2892	0,1333	1,7483
0,28	0,0654	0,8613	0,0947	1,2111	0,1219	1,5148	0,1708	2,0040
0,30	0,0842	1,0182	0,1209	1,4103	0,1545	1,7382	0,2133	2,2358
0,32	0,1062	1,1821	0,1511	1,6093	0,1914	1,9508	0,2600	2,4310
0,34	0,1315	1,3493	0,1852	1,8016	0,2324	2,1434	0,3102	2,5793
0,36	0,1602	1,5160	0,2231	1,9805	0,2769	2,3079	0,3628	2,6732
0,38	0,1921	1,6777	0,2643	2,1394	0,3244	2,4369	0,4167	2,7089
0,40	0,2272	1,8299	0,3085	2,2723	0,3741	2,5248	0,4708	2,6870
0,42	0,2652	1,9682	0,3550	2,3739	0,4251	2,5683	0,5239	2,6120
0,44	0,3058	2,0882	0,4032	2,4404	0,4766	2,5664	0,5750	2,4916
0,46	0,3486	2,1861	0,4524	2,4695	0,5275	2,5206	0,6233	2,3362
0,48	0,3931	2,2587	0,5017	2,4606	0,5771	2,4348	0,6683	2,1569
0,50	0,4388	2,3036	0,5506	2,4149	0,6247	2,3149	0,7095	1,9651
0,52	0,4850	2,3193	0,5981	2,3353	0,6695	2,1681	0,7468	1,7706
0,54	0,5313	2,3055	0,6438	2,2260	0,7113	2,0024	0,7803	1,5816
0,56	0,5771	2,2628	0,6870	2,0924	0,7496	1,8256	0,8102	1,4037
0,58	0,6217	2,1931	0,7273	1,9405	0,7843	1,6452	0,8366	1,2403
0,60	0,6646	2,0989	0,7645	1,7767	0,8154	1,4676	0,8599	1,0930
0,62	0,7055	1,9837	0,7984	1,6071	0,8430	1,2976	0,8804	0,9615
0,64	0,7439	1,8517	0,8288	1,4372	0,8674	1,1387	0,8985	0,8448
0,66	0,7795	1,7071	0,8559	1,2717	0,8887	0,9931	0,9143	0,7413
0,68	0,8121	1,5546	0,8797	1,1142	0,9072	0,8616	0,9282	0,6492
0,70	0,8416	1,3985	0,9005	0,9675	0,9232	0,7440	0,9403	0,5668
0,72	0,8680	1,2428	0,9185	0,8330	0,9370	0,6396	0,9509	0,4923
0,74	0,8914	1,0911	0,9339	0,7115	0,9489	0,5473	0,9601	0,4260
0,76	0,9117	0,9462	0,9471	0,6030	0,9590	0,4657	0,9680	0,3655
0,78	0,9293	0,8104	0,9581	0,5069	0,9676	0,3935	0,9747	0,3107
0,80	0,9442	0,6853	0,9674	0,4223	0,9748	0,3295	0,9805	0,2611
0,82	0,9568	0,5717	0,9751	0,3481	0,9808	0,2729	0,9852	0,2163
0,84	0,9672	0,4700	0,9814	0,2834	0,9857	0,2227	0,9891	0,1761
0,86	0,9756	0,3801	0,9865	0,2270	0,9897	0,1783	0,9923	0,1402
0,88	0,9824	0,3017	0,9905	0,1780	0,9929	0,1393	0,9948	0,1085
0,90	0,9878	0,2339	0,9937	0,1358	0,9954	0,1054	0,9967	0,0808
0,92	0,9919	0,1762	0,9960	0,0998	0,9972	0,0762	0,9980*	0,0572
0,94	0,9949	0,1276	0,9977	0,0695	0,9984*	0,0517	0,9990*	0,0374
0,96	0,9970	0,0875	0,9988*	0,0446	0,9993*	0,0317	0,9996*	0,0217
0,98	0,9984	0,0553	0,9995*	0,0249	0,9997*	0,0163	0,9999*	0,0099

τ	$A_{S(0)} = 400$		$A_{S(0)} = 500$		$A_{S(0)} = 700$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,02	0,0000	0,0016	0,0000	0,0020	0,0000	0,0028
0,04	0,0001	0,0126	0,0002	0,0157	0,0002	0,0220
0,06	0,0006	0,0420	0,0008	0,0525	0,0011	0,0733
0,08	0,0020	0,0982	0,0025	0,1224	0,0035	0,1704
0,10	0,0048	0,1882	0,0060	0,2340	0,0083	0,3239
0,12	0,0098	0,3174	0,0122	0,3929	0,0168	0,5395
0,14	0,0178	0,4885	0,0220	0,6013	0,0303	0,8163
0,16	0,0296	0,7012	0,0365	0,8565	0,0498	1,1452
0,18	0,0461	0,9514	0,0565	1,1507	0,0763	1,5092
0,20	0,0678	1,2309	0,0827	1,4708	0,1103	1,8838
0,22	0,0954	1,5278	0,1154	1,7999	0,1516	2,2399
0,24	0,1290	1,8271	0,1546	2,1146	0,1995	2,5475
0,26	0,1684	2,1116	0,1998	2,3958	0,2530	2,7807
0,28	0,2132	2,3640	0,2501	2,6227	0,3101	2,9216
0,30	0,2626	2,5684	0,3042	2,7799	0,3692	2,9634
0,32	0,3156	2,7123	0,3607	2,8584	0,4281	2,9118
0,34	0,3707	2,7883	0,4180	2,8573	0,4851	2,7822
0,36	0,4266	2,7945	0,4745	2,7830	0,5390	2,5970
0,38	0,4820	2,7352	0,5289	2,6482	0,5888	2,3802
0,40	0,5357	2,6197	0,5802	2,4700	0,6341	2,1539
0,42	0,5865	2,4606	0,6275	2,2660	0,6750	1,9346
0,44	0,6339	2,2727	0,6707	2,0527	0,7116	1,7326
0,46	0,6773	2,0703	0,7097	1,8435	0,7444	1,5524
0,48	0,7167	1,8657	0,7446	1,6474	0,7738	1,3941
0,50	0,7520	1,6688	0,7757	1,4692	0,8003	1,2554
0,52	0,7835	1,4856	0,8035	1,3105	0,8242	1,1330
0,54	0,8115	1,3196	0,8282	1,1703	0,8457	1,0238
0,56	0,8364	1,1713	0,8504	1,0465	0,8652	0,9251
0,58	0,8585	1,0400	0,8702	0,9365	0,8828	0,8351
0,60	0,8781	0,9237	0,8879	0,8381	0,8986	0,7522
0,62	0,8955	0,8202	0,9038	0,7490	0,9129	0,6755
0,64	0,9110	0,7276	0,9179	0,6678	0,9257	0,6044
0,66	0,9247	0,6440	0,9305	0,5934	0,9371	0,5384
0,68	0,9368	0,5682	0,9417	0,5249	0,9472	0,4770
0,70	0,9475	0,4989	0,9515	0,4617	0,9562	0,4200
0,72	0,9568	0,4355	0,9602	0,4035	0,9641	0,3671
0,74	0,9649	0,3774	0,9677	0,3498	0,9709	0,3182
0,76	0,9719	0,3243	0,9742	0,3005	0,9768	0,2731
0,78	0,9779	0,2756	0,9798	0,2552	0,9819	0,2317
0,80	0,9800	0,2314	0,9844	0,2140	0,9861	0,1939
0,82	0,9872	0,1913	0,9883	0,1765	0,9896	0,1596
0,84	0,9907	0,1551	0,9915	0,1428	0,9925*	0,1286
0,86	0,9934	0,1229	0,9941	0,1127	0,9948*	0,1010
0,88	0,9956*	0,0944	0,9961	0,0862	0,9966*	0,0768
0,90	0,9972*	0,0697	0,9975	0,0632	0,998	0,0558
0,92	0,9984*	0,0486	0,9986*	0,0436	0,999	0,0381
0,94	0,9992*	0,0312	0,9993*	0,0276	0,999	0,0236*
0,96	0,9997	0,0174	1,000	0,0150	1,00	0,0124*
0,98	0,9999*	0,0073	1,000	0,0060	1,00	0,0046*

τ	$A_{S(\tau)} = 1\ 000$		$A_{S(\tau)} = 1\ 500$		$A_{S(\tau)} = 2\ 000$		$A_{S(\tau)} = 3\ 000$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0.02	0,0000	0,0040	0,0000	0,0060	0,0000	0,0079	0,0001	0,0119
0.04	0,0003	0,0314	0,0005	0,0470	0,0006	0,0626	0,0009	0,0936
0.06	0,0016	0,1043	0,0024	0,1555	0,0031	0,2062	0,0047	0,3056
0.08	0,0049	0,2413	0,0073	0,3569	0,0097	0,4692	0,0143	0,6842
0.10	0,0117	0,4551	0,0173	0,6639	0,0228	0,8611	0,0331	1,2229
0.12	0,0237	0,7488	0,0345	1,0707	0,0449	1,3615	0,0639	1,8603
0.14	0,0422	1,1138	0,0607	1,5492	0,0776	1,9177	0,1075	2,4884
0.16	0,0685	1,5282	0,0967	2,0506	0,1214	2,4524	0,1625	2,9849
0.18	0,1034	1,9582	0,1424	2,5131	0,1750	2,8834	0,2254	3,2601
0.20	0,1467	2,3623	0,1965	2,8762	0,2356	3,1476	0,2913	3,2921
0.22	0,1974	2,6988	0,2565	3,0959	0,2996	3,2216	0,3558	3,1299
0.24	0,2540	2,9336	0,3193	3,1566	0,3633	3,1261	0,4158	2,8614
0.26	0,3140	3,0474	0,3818	3,0735	0,4239	2,9142	0,4701	2,5995
0.28	0,3750	3,0398	0,4415	2,8855	0,4796	2,6486	0,5187	2,3051
0.30	0,4349	2,9278	0,4968	2,6407	0,5298	2,3804	0,5626	2,0841
0.32	0,4916	2,7406	0,5471	2,3824	0,5750	2,1390	0,6024	1,9019
0.34	0,5442	2,5115	0,5922	2,1397	0,6156	1,9332	0,6388	1,7481
0.36	0,5920	2,2706	0,6328	1,9261	0,6525	1,7599	0,6724	1,6134
0.38	0,6351	2,0398	0,6695	1,7433	0,6862	1,6115	0,7034	1,4923
0.40	0,6738	1,8312	0,7028	1,5069	0,7171	1,4812	0,7322	1,3813
0.42	0,7085	1,6485	0,7331	1,4508	0,7455	1,3639	0,7587	1,2783
0.44	0,7390	1,4902	0,7609	1,3297	0,7717	1,2565	0,7833	1,1821
0.46	0,7683	1,3522	0,7864	1,2200	0,7958	1,1571	0,8061	1,0919
0.48	0,7941	1,2302	0,8097	1,1192	0,8180	1,0645	0,8270	1,0069
0.50	0,8176	1,1207	0,8312	1,0258	0,8384	0,9777	0,8464	0,9266
0.52	0,8390	1,0209	0,8508	0,9386	0,8572	0,8962	0,8641	0,8506
0.54	0,8584	0,9290	0,8688	0,8571	0,8743	0,8195	0,8804	0,7788
0.56	0,8762	0,8439	0,8851	0,7806	0,8900	0,7472	0,8953	0,7108
0.58	0,8922	0,7647	0,9000	0,7088	0,9042	0,6790	0,9089	0,6465
0.60	0,9068	0,6907	0,9135	0,6413	0,9172	0,6147	0,9212	0,5856
0.62	0,9199	0,6216	0,9257	0,5778	0,9288	0,5541	0,9323	0,5282
0.64	0,9317	0,5570	0,9366	0,5182	0,9393	0,4971	0,9423	0,4740
0.66	0,9422	0,4967	0,9464	0,4623	0,9487	0,4436	0,9513	0,4229
0.68	0,9516	0,4403	0,9551	0,4099	0,9571	0,3933	0,9593	0,3750
0.70	0,9598	0,3878	0,9628	0,3610	0,9645	0,3463	0,9663*	0,3302
0.72	0,9671	0,3380	0,9696	0,3154	0,9710	0,3025	0,9725*	0,2883
0.74	0,9734	0,2937	0,9755	0,2731	0,9766	0,2618	0,9779*	0,2493
0.76	0,9789	0,2518	0,9805	0,2339	0,9815*	0,2241	0,9825*	0,2133*
0.78	0,9835	0,2134	0,9849*	0,1979	0,9856*	0,1895	0,9864*	0,1801*
0.80	0,9874*	0,1782	0,9885*	0,1650	0,9891*	0,1578	0,990	0,1498*
0.82	0,9906*	0,1463	0,9915*	0,1351	0,9919*	0,1290	0,992	0,1223*
0.84	0,9933*	0,1175	0,9939*	0,1082	0,994	0,1032*	0,995	0,0976*
0.86	0,9954*	0,0919	0,996	0,0843	0,996	0,0802*	0,996	0,0757*
0.88	0,997	0,0695*	0,997	0,0634*	0,997	0,0601*	0,998	0,0565*
0.90	0,998	0,0501*	0,998	0,0454*	0,998	0,0429*	1,00	0,0402*
0.92	0,999	0,0338*	0,999	0,0303*	1,00	0,0285*	1,00	0,0266*
0.94	1,00	0,021	1,00	0,0182*	1,00	0,0170*	1,00	0,0157*
0.96	1,00	0,011	1,00	0,0091*	1,00	0,0084*	1,00	0,0077*
0.98	1,00	0,0037*	1,00	0,0030*	1,00	0,0027*	1,00	0,0023*

τ	$A_{S(0)} = 4\ 000$		$A_{S(0)} = 5\ 000$		$A_{S(0)} = 7\ 000$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,02	0,0001	0,0159	0,0001	0,0198	0,0001	0,0277
0,04	0,0013	0,1243	0,0016	0,1549	0,0022	0,2153
0,06	0,0062	0,4026	0,0077	0,4974	0,0106	0,6801
0,08	0,0187	0,8871	0,0231	1,0784	0,0313	1,4287
0,10	0,0428	1,5447	0,0520	1,8304	0,0687	2,3072
0,12	0,0810	2,2637	0,0963	2,5876	0,1227	3,0480
0,14	0,1327	2,8848	0,1542	3,1517	0,1881	3,4248
0,16	0,1947	3,2075	0,2202	3,3936	0,2569	3,3999
0,18	0,2615	3,3573	0,2878	3,3213	0,3224	3,1212
0,20	0,3274	3,2045	0,3518	3,0548	0,3814	2,7796
0,22	0,3888	2,9214	0,4096	2,7332	0,4339	2,4851
0,24	0,4441	2,6151	0,4613	2,4452	0,4812	2,2568
0,26	0,4936	2,3457	0,5078	2,2137	0,5245	2,0761
0,28	0,5383	2,1266	0,5502	2,0284	0,5645	1,9238
0,30	0,5790	1,9482	0,5892	1,8731	0,6016	1,7894
0,32	0,6164	1,7972	0,6252	1,7371	0,6361	1,6674
0,34	0,6510	1,6642	0,6587	1,6141	0,6683	1,5547
0,36	0,6830	1,5438	0,6899	1,5011	0,6984	1,4497
0,38	0,7128	1,4330	0,7188	1,3960	0,7264	1,3510
0,40	0,7404	1,3299	0,7457	1,2975	0,7524	1,2578
0,42	0,7660	1,2334	0,7708	1,2048	0,7767	1,1695
0,44	0,7898	1,1425	0,7940	1,1171	0,7992	1,0856
0,46	0,8118	1,0567	0,8155	1,0341	0,8201	1,0058
0,48	0,8321	0,9755	0,8353	0,9552	0,8395	0,9299
0,50	0,8508	0,8986	0,8537	0,8804	0,8574	0,8576
0,52	0,8680	0,8256	0,8706	0,8092	0,8738	0,7887
0,54	0,8838	0,7563	0,8861	0,7416	0,8889	0,7232
0,56	0,8983	0,6906	0,9003	0,6774	0,9028	0,6608
0,58	0,9115	0,6284	0,9132	0,6165	0,9154	0,6016
0,60	0,9235	0,5694	0,9249	0,5587	0,9268*	0,5453
0,62	0,9343	0,5136	0,9356	0,5041	0,9372*	0,4920
0,64	0,9440	0,4610	0,9451	0,4524	0,9465*	0,4417*
0,66	0,9527	0,4114	0,9537*	0,4037	0,9549*	0,3941*
0,68	0,9605*	0,3647	0,9613*	0,3580	0,9623*	0,3494*
0,70	0,9673*	0,3210	0,9680*	0,3151*	0,969	0,3075*
0,72	0,9733*	0,2803*	0,9739*	0,2750*	0,975	0,2684*
0,74	0,9786*	0,2423*	0,9790*	0,2377*	0,980	0,2319*
0,76	0,9830*	0,2072*	0,983	0,2032*	0,984	0,1982*
0,78	0,987	0,1749*	0,987	0,1714*	0,988	0,167
0,80	0,9900*	0,1453*	0,990	0,1424*	0,99	0,139
0,82	0,993	0,1185*	0,993	0,1161*	0,99	0,113
0,84	0,995	0,0945*	0,99	0,0925*	1,00	0,090
0,86	1,00	0,0732*	1,00	0,072	1,00	0,070
0,88	1,00	0,0546*	1,00	0,053	1,00	0,052
0,90	1,00	0,039	1,00	0,038	1,00	0,037
0,92	1,00	0,026	1,00	0,025	1,00	0,024
0,94	1,00	0,015	1,00	0,015	1,00	0,014
0,96	1,00	0,0073*	1,00	0,0070*	1,00	0,0066*
0,98	1,00	0,0021*	1,00	0,0019	1,00	0,0015

τ	$A_{S(0)} = 10\ 000$		$A_{S(0)} = 20\ 000$		$A_{S(0)} = 50\ 000$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,02	0,0002	0,0395	0,0004	0,0787	0,0010	0,1942
0,04	0,0031	0,3043	0,0061	0,5879	0,0143	1,3260
0,06	0,0149	0,9380	0,0279	1,6717	0,0581	3,0124
0,08	0,0427	1,8812	0,0740	2,8993	0,1277	3,6996*
0,10	0,0902	2,8302	0,1400	3,5634	0,1987	3,3151*
0,12	0,1535	3,4135	0,2113	3,4751	0,2602	2,8699*
0,14	0,2232	3,4829	0,2768	3,0640	0,3147	2,6019*
0,16	0,2904	3,2023	0,3343	2,7064	0,3647	2,4125*
0,18	0,3508	2,8370	0,3858	2,4598	0,4114	2,2569*
0,20	0,4043	2,5839	0,4331	2,2749	0,4551*	2,1203*
0,22	0,4526	2,3075	0,4770	2,1207	0,4962*	1,996
0,24	0,4970	2,1298	0,5181	1,9845	0,5350*	1,881
0,26	0,5380	1,9794	0,5565	1,8606	0,5715*	1,773
0,28	0,5762	1,8460	0,5925	1,7460*	0,606	1,671
0,30	0,6119	1,7244	0,6264	1,6387*	0,638	1,573
0,32	0,6453	1,6118	0,6581	1,5374*	—	—
0,34	0,6764	1,5066	0,6879*	1,4412*	—	—
0,36	0,7056	1,4075	0,7158*	1,3497*	—	—
0,38	0,7328	1,3137	0,7419*	1,2623*	—	—
0,40	0,7581	1,2247	0,7663*	1,1788*	—	—
0,42	0,7818	1,1399	0,7890*	1,0988*	—	—
0,44	0,8038	1,0591	0,8102*	1,022	—	—
0,46	0,8242	0,9821	0,830	0,949	—	—
0,48	0,8430	0,9085	0,848	0,879	—	—
0,50	0,8605*	0,8383*	0,865	0,812	—	—
0,52	0,8766*	0,7714*	0,881	0,747	—	—
0,54	0,8914*	0,7075*	0,895	0,686	—	—
0,56	0,9049*	0,6467*	0,908	0,627	—	—
0,58	0,9172*	0,5880*	0,920	0,572	—	—
0,60	0,9285*	0,5340*	0,93	0,519	—	—
0,62	0,939	0,4819*	0,94	0,47	—	—
0,64	0,948	0,4326*	0,95	0,42	—	—
0,66	0,956	0,386	0,96	0,38	—	—
0,68	0,963	0,342	0,96	0,33	—	—
0,70	0,970	0,301	0,97	0,29	—	—
0,72	0,975	0,263	0,98	0,26	—	—
0,74	0,98	0,227	0,98	0,22	—	—
0,76	0,98	0,194	0,98	0,19	—	—
0,78	0,99	0,164	0,99	0,16	—	—
0,80	0,99	0,136	1,0	0,13	—	—
0,82	0,99	0,111	1,0	0,11	—	—
0,84	1,00	0,088	1,0	0,09	—	—
0,86	1,00	0,069	1,0	0,068	—	—
0,88	1,00	0,051	1,0	0,050	—	—
0,90	1,00	0,036	1,00	0,034	—	—
0,92	1,00	0,024	1,00	0,0204*	—	—
0,94	1,00	0,014	1,00	0,0098*	—	—
0,96	1,00	0,0057*	1,00	0,0028*	—	—
0,98	1,00	0,0010*	1,00	0,0002	—	—

τ	$A_{S(0)} = 100\ 000$		$A_{S(0)} = 300\ 000$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,02	0,0019	0,3801	0,0055	1,0467
0,04	0,0261	2,2460*	0,0563	3,7160*
0,06	0,0891	3,7236*	0,1294	3,323
0,08	0,1619	3,3893*	0,1906*	2,875
0,10	0,2243	2,904	0,246	2,65
0,12	0,2795*	2,645	0,297	2,49
0,14	0,3305*	2,462	0,345	2,36
0,16	0,3782*	2,312	0,39	2,24
0,18	0,423	2,179	0,43	2,1
0,20	0,465	2,06	0,48	2,0
0,22	0,505	1,95	0,51	1,9
0,24	0,543	1,84	0,55	1,8
0,26	0,58	1,74	0,59	1,8
0,28	0,61	1,64	0,62	1,7
0,30	0,64	1,55	0,65	1,6
0,32	0,67	1,46	0,68	1,5
0,34	0,70	1,38	0,71	1,4
0,36	0,73	1,30	0,73	1,3
0,38	0,75	1,22	0,76	1,21
0,40	0,78	1,15	0,78	1,11
0,42	0,80	1,07	0,80	1,01
0,44	0,82	1,01	0,821	0,92
0,46	0,84	0,9	0,84	0,82
0,48	0,85	0,9	0,86	0,73
0,50	0,9	0,81	0,87	0,64
0,52	0,9	0,75	0,89	0,55
0,54	0,9	0,69	0,9	0,47
0,56	0,9	0,63	0,9	0,39
0,58	0,9	0,57	0,9	0,32
0,60	0,93	0,52	0,9	0,26
0,62	0,94	0,46	0,9	0,20
0,64	0,95	0,41	1,0	0,15
0,66	0,96	0,36	1,0	0,11
0,68	0,97	0,306	1,0	0,08
0,70	0,97	0,259	1,0	0,05
0,72	0,98	0,215	1,0	0,033
0,74	0,98	0,173	1,0	0,020
0,76	0,99	0,135	1,0	0,011
0,78	1,0	0,10	1,0	0,005
0,80	1,0	0,07	1,0	0,0023*
0,82	1,0	0,048	1,00	0,0008*
0,84	1,0	0,029	1,00	0,0002
0,86	1,0	0,015	1,00	0,0001
0,88	1,0	0,007	1,00	0,0000
0,90	1,0	0,0023*	1,00	0,0000
0,92	1,00	0,0005*	1,000	0,0000
0,94	1,00	0,0000	1,000	0,0000
0,96	1,000	0,0000	1,000	0,0000
0,98	1,000	0,0000	1,000	0,0000

Приложение 5

$$\text{ФУНКЦИЯ } f(X) = \int_0^X e^{\xi^2} d\xi$$

Численный расчет функции $f(X) = \int_0^X e^{\xi^2} d\xi$ выполнен на электронной вычислительной машине Zebra.

Таблица покрывает интервал $0 < X \leq 3$ с шагом 0,001. Одновременно приводятся функции $f(X)$ и $g(X)$ вида

$$g(X) = e^{-(X-0,0005)^2} f(X).$$

Функция $g(X)$ меняется более плавно, чем $f(X)$, поэтому с ее помощью проще производить интерполяции.

Единицы и два первых десятичных знака находятся в первом столбце таблиц; третьи десятичные знаки расположены сверху и снизу остальных десяти столбцов, содержащих значения функций $f(X)$ и $g(X)$. Значения, относящиеся к функциям $g(X)$, даны курсивом ниже соответствующих значений функции $f(X)$. Числа, приведенные в столбце 0, не полностью определяют большую часть значений функций. Последние три или четыре значащие цифры значений $f(X)$ или $g(X)$ содержатся в последующих столбцах. Если эти цифры сильно отличаются от соответствующих цифр, стоящих в начале этой строки в столбце 0, то они отмечены звездочкой, и вместо них следует брать цифры, стоящие в начале следующей строки. Однако имеется *исключение* из этого правила для функции $f(X)$, когда первая значащая цифра определяемого числа в начале строки в столбце 0 переходит от 9 к 1 (например, если $f(X)$ меняется от 0,99968 до 1,0016 или от 9,9831 до 10,0013). Если звездочкой обозначены четыре десятичных знака чисел, которым должна предшествовать цифра 1, то их следует сносить на строчку ниже относительно четырех десятичных знаков, которым предшествует цифра 9 и которые табулированы непосредственно до этого (9968 и 9831). Если имеются только *три* последние значащие цифры, обозначенные звездочкой, то просто сместить их на следующую строку невозможно. Чтобы получить значение $f(X)$, нужно вставить нуль между тремя цифрами, отмеченными звездочкой, и цифрой, фигурирующей в начале следующей строки.

Следует отметить, что с тех пор, как были выполнены эти расчеты, вышла в свет более полная таблица функций $f(X)$ *, в которой приведены значения $f(X)$ для значений X , изменяющихся с шагом 0,001 в интервале от 0 до 10. В ней не содержатся функции $g(X)$, но зато имеются данные для квадратичной интерполяции.

* Карпов К. А., Таблицы функции $F(z) = \int_0^z e^{x^2} dx$, Изд. АН СССР, М., 1958.

ЗАМЕЧАНИЯ ПО ТАБУЛИРОВАНИЮ ИНТЕГРАЛА $\int_0^X e^{\zeta^2} d\zeta$
 (составлены В. Белевичем)

Интеграл $f(X) = \int_0^X e^{\zeta^2} d\zeta$ для $X = nh$ рассчитывают путем суммирования частных интегралов:

$$\varphi_m = \int_{mh}^{(m+1)h} e^{\zeta^2} d\zeta. \tag{1}$$

Тогда

$$f(nh) = \sum_{m=0}^{n-1} \varphi_m. \tag{2}$$

Считая, что

$$\zeta = \left(m + \frac{1}{2}\right) h + \eta,$$

для интеграла (1) получим выражение

$$\varphi_m = e^{(m+1/2)^2 h^2} \int_{-h/2}^{h/2} e^{(2m+1)h\eta + \eta^2} d\eta. \tag{3}$$

При небольших значениях h пренебрежение фактором e^{η^2} в интеграле (3) приводит к *относительной ошибке*, меньшей $h^2/8$. Эта ошибка еще ниже для суммы (2), так как ее члены возрастают. Для $h = 0,001$ относительная ошибка ниже $1,25 \cdot 10^{-7}$. Предполагая $e^{\eta^2} \cong 1$, запишем выражение (3) в виде

$$\varphi_m = e^{(m+1/2)^2 h^2} \frac{\text{sh} \left(m + \frac{1}{2}\right) h^2}{\left(m + \frac{1}{2}\right) h}. \tag{4}$$

Если совмещают sh с его аргументом в выражении (4), то в качестве относительной ошибки принимают значение $(m + 1/2)^2 h^4/6$, а следовательно, $X^2 h^2/6$, где X — наибольшее табличное значение аргумента. Для $X = 3$, $h = 0,001$ эта ошибка составляет $1,5 \cdot 10^{-6}$.

Во всех случаях расчеты по уравнениям (2) и

$$\varphi_m = h e^{(m+1/2)^2 h^2} \tag{5}$$

дают пять точных значащих цифр с плавающей запятой. Для облегчения интерполяции табулируют X , $f(X)$ и более медленно изменяющуюся функцию

$$g(X) = e^{-(X-h/2)^2} f(X).$$

С помощью линейной интерполяции $g(X)$ можно рассчитать $f(X)$ для некоторой точки:

$$f(X) = e^{(X-h/2)^2} g(X),$$

тогда все пять значащих цифр будут иметь точные значения.

X	0		1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,00	0,00	0000	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000
	0,00	000	100	200	300	400	500	600	700	800	900
0,01	0,01	0000	1000	2001	3001	4001	5001	6001	7002	8002	9002
	0,01	000	100	200	300	400	500	600	700	800	900
0,02	0,02	0003	1003	2004	3004	4005	5005	6006	7007	8007	9008
	0,01	999	*099	*199	*299	*399	*499	*599	*699	*799	*898
0,03	0,03	0009	1010	2011	3012	4013	5014	6016	7017	8018	9020
	0,02	998	*098	*198	*298	*397	*497	*597	*697	*796	*896
0,04	0,04	0021	1023	2025	3027	4028	5030	6032	7035	8037	9039
	0,03	996	*096	*195	*295	*394	*494	*594	*693	*793	*892
0,05	0,05	0042	1044	2047	3050	4053	5056	6059	7062	8065	9069
	0,04	992	*091	*191	*290	*390	*489	*589	*688	*787	*887
0,06	0,06	0072	1076	2080	3083	4087	5092	6096	7100	8105	9110
	0,05	986	*085	*184	*284	*383	*482	*581	*680	*779	*879
0,07	0,07	0114	1119	2125	3130	4135	5141	6147	7152	8158	9165
	0,06	978	*077	*176	*275	*374	*472	*571	*670	*769	*868
0,08	0,08	0171	1177	2184	3191	4198	5205	6212	7220	8228	9236
	0,07	967	*065	*164	*263	*361	*460	*558	*657	*755	*854
0,09	0,09	0244	1252	2260	3269	4278	5287	6296	7305	8315	9324
	0,08	952	*051	*149	*247	*346	*444	*542	*640	*738	*836
0,10	0,1	0033	0134	0235	0337	0438	0539	0640	0741	0842	0943
	0,09	935	*033	*131	*229	*326	*424	*522	*620	*718	*815
0,11	0,1	1146	1247	1348	1450	1551	1652	1754	1855	1956	2058
	0,10	913	*010	*108	*206	*303	*400	*498	*595	*692	*790
0,12	0,1	2058	2159	2261	2362	2464	2565	2667	2769	2870	2972
	0,11	887	984	*081	*178	*275	*372	*469	*566	*663	*759
0,13	0,1	3074	3175	3277	3379	3481	3582	3684	3786	3888	3990
	0,12	856	953	*049	*146	*243	*339	*435	*532	*628	*724
0,14	0,1	4092	4194	4296	4398	4500	4602	4704	4807	4909	5011
	0,13	820	917	*013	*109	*205	*301	*396	*492	*588	*684
0,15	0,1	5113	5216	5318	5420	5523	5625	5727	5830	5932	6035
	0,14	779	875	970	*066	*161	*256	*352	*447	*542	*637
0,16	0,1	6138	6240	6343	6446	6548	6651	6754	6857	6959	7062
	0,15	732	827	922	*017	*112	*206	*301	*396	*490	*585
0,17	0,1	7165	7268	7371	7474	7577	7680	7783	7887	7990	8093
	0,16	679	773	868	962	*056	*150	*244	*338	*432	*526
0,18	0,1	8196	8300	8403	8506	8610	8713	8817	8920	9024	9127
	0,17	619	713	807	900	994	*087	*180	*274	*367	*460
0,19	0,1	9231	9335	9439	9542	9646	9750	9854	9958	*0062	*0166
	0,18	553	646	739	831	924	*017	*109	*202	*294	*387
0,20	0,2	0270	0374	0478	0582	0687	0791	0895	0999	1104	1208
	0,19	479	571	663	775	847	939	*031	*123	*215	*306
0,21	0,2	1313	1417	1522	1627	1731	1836	1941	2045	2150	2255
	0,20	398	489	580	672	763	854	945	*036	*127	*218
0,22	0,2	2360	2465	2570	2675	2780	2886	2991	3096	3201	3307
	0,21	308	399	490	580	670	761	851	941	*031	*121
0,23	0,2	3412	3518	3623	3729	3834	3940	4046	4151	4257	4363
	0,22	221	301	390	480	569	659	748	838	927	*016
0,24	0,2	4469	4575	4681	4787	4893	4999	5105	5212	5318	5424
	0,23	105	194	283	371	460	548	637	725	814	902
X	0		1	2	3	4	5	6	7	8	9

X	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
0,25	0,2 0,23	5531 990	5637 *078	5744 *166	5850 *254	5957 *341	6064 *429	6170 *517	6277 *604	6384 *691	6491 *779
0,26	0,2 0,24	6598 866	6705 953	6812 *040	6919 *127	7026 *214	7134 *300	7241 *387	7348 *473	7456 *560	7563 *646
0,27	0,2 0,25	7671 732	7778 818	7886 904	7994 990	8101 *076	8209 *162	8317 *247	8425 *333	8533 *418	8641 *504
0,28	0,2 0,26	8749 589	8857 674	8966 759	9074 844	9182 929	9291 *013	9399 *098	9508 *183	9616 *267	9725 *351
0,29	0,2 0,27	9834 435	9943 520	*0052 603	*0160 687	*0269 771	*0379 855	*0488 938	*0597 *022	*0706 *105	*0815 *188
0,30	0,3 0,28	0925 272	1034 355	1144 438	1258 520	1368 603	1473 686	1583 768	1692 851	1802 933	1912 *015
0,31	0,3 0,29	2022 097	2132 179	2243 261	2353 343	2463 424	2574 506	2684 587	2795 669	2905 750	3016 831
0,32	0,3 0,29	3127 912	3237 993	3348 *074	3459 *154	3570 *235	3681 *315	3793 *395	3904 *476	4015 *556	4127 *636
0,33	0,3 0,30	4238 716	4350 795	4461 875	4573 954	4685 *034	4797 *113	4908 *192	5020 *271	5132 *350	5245 *429
0,34	0,3 0,31	5357 508	5469 586	5582 665	5694 743	5806 821	5919 899	6032 977	6145 *055	6257 *135	6370 *211
0,35	0,3 0,32	6483 288	6596 366	6709 443	6823 520	6936 597	7049 674	7163 751	7276 828	7390 904	7504 981
0,36	0,3 0,33	7618 057	7731 133	7845 209	7959 285	8074 361	8188 437	8302 512	8416 588	8531 663	8645 738
0,37	0,3 0,33	8760 814	8875 889	8990 963	9104 *038	9219 *113	9335 *187	9450 *262	9565 *336	9680 *410	9796 *484
0,38	0,3 0,34	9911 558	*0027 632	*0142 705	*0258 779	*0374 852	*0490 925	*0606 998	*0722 *071	*0838 *144	*0955 *217
0,39	0,4 0,35	1071 290	1187 362	1304 434	1421 507	1537 579	1654 651	1771 723	1888 794	2005 866	2122 937
0,40	0,4 0,36	2240 009	2357 080	2475 151	2592 222	2710 293	2828 363	2946 434	3064 504	3182 575	3300 645
0,41	0,4 0,36	3418 715	3536 785	3655 855	3773 924	3892 994	4011 *063	4130 *132	4249 *202	4368 *271	4487 *339
0,42	0,4 0,37	4606 408	4725 477	4845 545	4964 613	5084 682	5204 750	5324 818	5443 885	5564 953	5684 *021
0,43	0,4 0,38	5804 088	5924 155	6045 222	6165 289	6286 356	6407 423	6528 490	6649 556	6770 622	6891 689
0,44	0,4 0,38	7012 755	7134 820	7255 886	7377 952	7499 *017	7620 *083	7742 *148	7864 *213	7987 *278	8109 *343
0,45	0,4 0,39	8231 408	8354 472	8476 537	8599 601	8722 665	8845 729	8968 793	9091 857	9214 920	9338 984
0,46	0,4 0,40	9461 047	9585 110	9709 173	9833 236	9956 299	*0081 361	*0205 424	*0329 486	*0454 548	*0578 610
0,47	0,5 0,40	0703 672	0827 734	0952 796	1077 857	1203 919	1328 980	1453 *041	1579 *102	1704 *163	1830 *223
0,48	0,5 0,41	1956 284	2082 344	2208 405	2334 465	2460 525	2587 584	2713 644	2840 704	2967 763	3094 822
0,49	0,5 0,41	3221 881	3348 940	3476 999	3603 *058	3731 *117	3858 *175	3986 *233	4114 *291	4242 *349	4370 *407
X	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	

X	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
0,50	0,5 0,42	4499 465	4627 522	4756 580	4884 637	5013 694	5142 751	5271 808	5401 865	5530 921	5660 978
0,51	0,5 0,43	5789 034	5919 090	6049 146	6179 202	6309 258	6439 313	6570 369	6700 424	6831 479	6962 534
0,52	0,5 0,43	7093 589	7224 644	7355 698	7487 752	7618 807	7750 861	7882 915	8014 969	8146 *022	8278 *076
0,53	0,5 0,44	8410 129	8543 182	8675 236	8808 289	8941 341	9074 394	9207 447	9341 499	9474 551	9608 603
0,54	0,5 0,44	9742 655	9876 707	*0010 759	*0144 810	*0278 862	*0413 913	*0547 964	*0682 *015	*0817 *066	*0952 *116
0,55	0,6 0,45	1088 167	1223 217	1359 267	1494 317	1630 367	1766 417	1902 467	2039 516	2175 565	2312 614
0,56	0,6 0,45	2448 664	2585 712	2722 761	2860 810	2997 858	3134 906	3272 955	3410 *003	3548 *051	3686 *098
0,57	0,6 0,46	3824 146	3963 193	4102 240	4240 288	4379 335	4518 381	4658 428	4797 475	4937 521	5076 567
0,58	0,6 0,46	5216 613	5356 659	5497 705	5637 751	5778 796	5918 842	6059 887	6200 932	6341 977	6483 *022
0,59	0,6 0,47	6624 066	6766 111	6908 155	7050 199	7192 244	7335 287	7477 331	7620 375	7763 418	7906 462
0,60	0,6 0,47	8049 505	8193 548	8336 591	8480 633	8624 676	8768 718	8912 761	9057 803	9201 845	9346 887
0,61	0,6 0,47	9491 928	9636 970	9782 *011	9927 *053	*0073 *094	*0219 *135	*0365 *176	*0511 *216	*0658 *257	*0804 *297
0,62	0,7 0,48	0951 338	1098 378	1245 418	1392 457	1540 497	1688 537	1835 576	1984 615	2132 654	2280 693
0,63	0,7 0,48	2429 732	2578 771	2727 809	2876 847	3025 886	3175 924	3325 962	3475 999	3625 *037	3775 *074
0,64	0,7 0,49	3926 112	4076 149	4227 186	4378 223	4530 260	4681 296	4833 333	4985 369	5137 405	5289 441
0,65	0,7 0,49	5441 477	5594 513	5747 548	5900 584	6053 619	6207 654	6361 689	6514 724	6668 759	6823 793
0,66	0,7 0,49	6977 828	7132 862	7287 896	7442 930	7597 964	7753 998	7908 *031	8064 *064	8221 *098	8377 *131
0,67	0,7 0,50	8533 164	8690 197	8847 229	9004 262	9162 294	9319 327	9477 359	9635 391	9793 422	9952 454
0,68	0,8 0,50	0111 486	0270 517	0429 548	0588 579	0748 610	0907 641	1067 672	1227 702	1388 733	1549 763
0,69	0,8 0,50	1709 793	1870 823	2032 853	2193 882	2355 912	2517 941	2679 971	2842 *000	3004 *029	3167 *057
0,70	0,8 0,51	3330 086	3494 115	3657 143	3821 171	3985 199	4149 227	4314 255	4479 283	4644 310	4809 338
0,71	0,8 0,51	4974 365	5140 392	5306 419	5472 446	5638 473	5805 499	5972 526	6139 552	6306 578	6474 604
0,72	0,8 0,51	6642 630	6810 656	6978 681	7146 707	7315 732	7484 757	7654 782	7823 807	7993 832	8163 856
0,73	0,8 0,51	8333 881	8504 905	8674 929	8845 953	9017 977	9188 *001	9360 *024	9532 *048	9704 *071	9877 *094
0,74	0,9 0,52	0050 117	0223 140	0396 163	0569 186	0743 208	0917 231	1092 253	1266 275	1441 297	1616 319
X	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	

X	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
0,75	0,9 0,52	1792 341	1967 362	2143 383	2319 405	2496 426	2672 447	2849 468	3027 488	3204 509	3382 530
0,76	0,9 0,52	3560 550	3738 570	3917 590	4096 610	4275 630	4454 649	4634 669	4814 688	4994 708	5175 727
0,77	0,9 0,52	5355 746	5536 764	5718 783	5899 802	6081 820	6263 838	6446 857	6629 875	6812 893	6995 910
0,78	0,9 0,52	7179 928	7363 945	7547 963	7731 980	7916 997	8101 *014	8286 *031	8472 *048	8658 *064	8844 *081
0,79	0,9 0,53	9031 097	9217 113	9405 129	9592 145	9780 161	9968 176	*016 192	*034 207	*053 223	*072 238
0,80	1, 0,53	0091 253	0110 268	0129 282	0148 297	0167 311	0186 326	0206 340	0225 354	0244 368	0263 382
0,81	1, 0,53	0282 396	0302 409	0321 423	0340 436	0360 449	0379 462	0399 475	0418 488	0438 500	0457 513
0,82	1, 0,53	0477 525	0496 538	0516 550	0536 562	0555 574	0575 586	0595 597	0615 609	0634 620	0654 632
0,83	1, 0,53	0674 643	0694 654	0714 665	0734 675	0754 686	0774 697	0794 707	0814 717	0835 727	0855 737
0,84	1, 0,53	0875 747	0895 757	0916 767	0936 776	0956 786	0977 795	0997 804	1018 813	1038 822	1059 831
0,85	1, 0,53	1079 840	1100 848	1121 857	1141 865	1162 873	1183 881	1203 889	1224 897	1245 905	1266 912
0,86	1, 0,53	1287 920	1308 927	1329 934	1350 941	1371 948	1392 955	1413 962	1435 968	1456 975	1477 981
0,87	1, 0,53	1498 988	1520 994	1541 *000	1562 *006	1584 *011	1605 *017	1627 *023	1648 *028	1670 *033	1692 *039
0,88	1, 0,54	1713 044	1735 049	1757 054	1779 058	1800 063	1822 067	1844 072	1866 076	1888 080	1910 084
0,89	1, 0,54	1932 088	1954 092	1976 096	1999 099	2021 103	2043 106	2065 109	2088 112	2110 115	2133 118
0,90	1, 0,54	2155 121	2177 124	2200 126	2223 129	2245 131	2268 133	2291 135	2313 137	2336 139	2359 141
0,91	1, 0,54	2382 143	2405 144	2428 146	2451 147	2474 148	2497 149	2520 150	2543 151	2566 152	2590 153
0,92	1, 0,54	2613 153	2636 154	2660 154	2683 154	2706 154	2730 154	2753 154	2777 154	2801 154	2824 153
0,93	1, 0,54	2848 153	2872 152	2896 152	2920 151	2943 150	2967 149	2991 148	3015 146	3040 145	3064 143
0,94	1, 0,54	3088 142	3112 140	3136 138	3161 136	3185 134	3209 132	3234 130	3258 128	3283 125	3307 123
0,95	1, 0,54	3332 120	3357 117	3381 115	3406 112	3431 109	3456 106	3481 102	3506 099	3531 095	3556 092
0,96	1, 0,54	3581 088	3606 085	3631 081	3657 077	3682 073	3707 069	3733 064	3758 060	3784 055	3809 051
0,97	1, 0,54	3835 046	3860 042	3886 037	3912 032	3938 027	3964 022	3989 016	4015 011	4041 006	4067 000
0,98	1, 0,53	4094 994	4120 989	4146 983	4172 977	4198 971	4225 965	4251 959	4278 952	4304 946	4331 939
0,99	1, 0,53	4357 933	4384 926	4411 919	4438 912	4464 906	4491 898	4518 891	4545 884	4572 877	4599 869
X	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	

X	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,00	1, 4627 0,53 862	4654 854	4681 846	4708 839	4736 831	4763 823	4791 815	4818 807	4846 798	4873 790
1,01	1, 4901 0,53 781	4929 773	4957 764	4985 756	5012 747	5040 738	5069 729	5097 720	5125 711	5153 701
1,02	1, 5181 0,53 692	5210 683	5238 673	5266 664	5295 654	5324 644	5352 634	5381 624	5410 614	5438 604
1,03	1, 5467 0,53 594	5496 584	5525 573	5554 563	5583 552	5612 542	5642 531	5671 520	5700 509	5730 498
1,04	1, 5759 0,53 487	5789 476	5818 465	5848 454	5878 442	5907 431	5937 419	5967 408	5997 396	6027 384
1,05	1, 6057 0,53 372	6087 360	6118 348	6148 336	6178 324	6209 312	6239 299	6270 287	6300 274	6331 262
1,06	1, 6362 0,53 249	6392 236	6423 223	6454 210	6485 197	6516 184	6547 171	6578 158	6610 145	6641 131
1,07	1, 6672 0,53 118	6704 104	6735 091	6767 077	6799 063	6830 049	6862 035	6894 021	6926 007	6958 *993
1,08	1, 6990 0,52 979	7022 964	7054 950	7087 936	7119 921	7151 906	7184 892	7216 877	7249 862	7282 847
1,09	1, 7315 0,52 832	7347 817	7380 802	7413 787	7446 772	7479 756	7513 741	7546 725	7579 710	7613 694
1,10	1, 7646 0,52 679	7680 663	7713 647	7747 631	7781 615	7815 599	7849 583	7883 567	7917 550	7951 534
1,11	1, 7985 0,52 518	8020 501	8054 485	8089 468	8123 452	8158 435	8192 418	8227 401	8262 384	8297 367
1,12	1, 8332 0,52 350	8367 333	8402 316	8438 299	8473 281	8508 264	8544 246	8579 229	8615 211	8651 194
1,13	1, 8687 0,52 176	8722 158	8758 140	8794 122	8831 104	8867 086	8903 068	8940 050	8976 032	9013 013
1,14	1, 9049 0,51 995	9086 977	9123 958	9160 940	9197 921	9234 902	9271 884	9308 865	9345 846	9383 827
1,15	1, 9420 0,51 808	9458 789	9495 770	9533 751	9571 732	9609 713	9647 693	9685 674	9723 654	9761 635
1,16	1, 9800 0,51 615	9838 596	9877 576	9915 556	9954 537	9993 517	*0032 497	*0071 477	*0110 457	*0149 437
1,17	2, 0188 0,51 417	0228 397	0267 376	0307 356	0346 336	0386 315	0426 295	0466 274	0506 254	0546 233
1,18	2, 0586 0,51 212	0626 192	0667 171	0707 150	0748 129	0789 108	0829 087	0870 066	0911 045	0952 024
1,19	2, 0993 0,51 003	1035 *982	1076 *960	1117 *939	1159 *918	1201 *896	1242 *875	1284 *853	1326 *832	1368 *810
1,20	2, 1410 0,50 788	1453 766	1495 745	1538 723	1580 701	1623 679	1666 657	1708 635	1751 613	1794 591
1,21	2, 1838 0,50 569	1881 546	1924 524	1968 502	2011 479	2055 457	2099 435	2143 412	2187 389	2231 367
1,22	2, 2275 0,50 344	2320 322	2364 299	2409 276	2453 253	2498 230	2543 207	2588 184	2633 161	2678 138
1,23	2, 2724 0,50 115	2769 092	2815 069	2860 046	2906 023	2952 *999	2998 *976	3044 *952	3091 *929	3137 *906
1,24	2, 3183 0,49 882	3230 859	3277 835	3324 811	3370 788	3418 764	3465 740	3512 *716	3559 692	3607 669
X	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

X	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
I, 25	2, 0,49	3655 645	3702 621	3750 597	3708 573	3846 549	3895 525	3943 500	3991 476	4040 452	4089 428
I, 26	2, 0,49	4138 403	4187 379	4236 355	4285 330	4334 306	4384 281	4433 257	4483 232	4533 208	4583 183
I, 27	2, 0,49	4633 158	4683 134	4734 109	4784 084	4835 059	4886 034	4936 010	4987 *985	5039 *960	5090 *935
I, 28	2, 0,48	5141 910	5193 885	5244 860	5296 834	5348 809	5400 784	5452 759	5505 734	5557 708	5610 683
I, 29	2, 0,48	5663 658	5716 632	5769 607	5822 582	5875 556	5928 531	5982 505	6036 479	6090 454	6144 428
1, 30	2, 0,48	6198 403	6252 377	6306 351	6361 325	6416 300	6470 274	6525 248	6580 222	6636 196	6691 170
I, 31	2, 0,48	6747 144	6802 118	6858 092	6914 066	6970 040	7027 014	7083 *988	7140 *962	7196 *936	7253 *910
I, 32	2, 0,47	7310 883	7368 857	7425 831	7482 805	7540 778	7598 752	7656 726	7714 699	7772 673	7831 646
I, 33	2, 0,47	7889 620	7948 593	8007 567	8066 540	8125 514	8184 487	8244 460	8303 434	8363 407	8423 380
I, 34	2, 0,47	8483 354	8544 327	8604 300	8665 273	8726 247	8787 220	8848 193	8909 166	8970 139	9032 112
I, 35	2, 0,47	9094 085	9156 058	9218 031	9280 004	9343 *977	9405 *950	9468 *923	9531 *896	9594 *869	9658 *842
I, 36	2, 0,46	9721 815	9785 788	9849 760	9913 733	9977 706	*0041 679	*0106 652	*0170 624	*0235 597	*0300 570
I, 37	3, 0,46	0366 542	0431 515	0497 488	0562 460	0628 433	0694 405	0761 378	0827 351	0894 323	0961 296
I, 38	3, 0,46	1028 268	1095 241	1163 213	1230 185	1298 158	1366 130	1434 103	1503 075	1571 047	1640 020
I, 39	3, 0,45	1709 992	1778 964	1847 937	1917 909	1987 881	2056 854	2127 826	2197 798	2267 770	2338 742
1, 40	3, 0,45	2409 715	2480 687	2551 659	2623 631	2695 603	2766 575	2838 548	2911 520	2983 492	3056 464
I, 41	3, 0,45	3129 436	3202 408	3275 380	3349 352	3423 324	3497 296	3571 268	3645 240	3720 212	3795 184
I, 42	3, 0,45	3870 156	3945 128	4020 100	4096 072	4172 044	4248 015	4324 *987	4401 *959	4477 *931	4554 *903
I, 43	3, 0,44	4631 875	4709 847	4786 818	4864 790	4942 762	5021 734	5099 706	5178 677	5257 649	5336 621
I, 44	3, 0,44	5415 593	5495 565	5575 536	5655 508	5735 480	5816 452	5897 423	5978 395	6059 367	6141 338
I, 45	3, 0,44	6222 310	6304 282	6387 253	6469 225	6552 197	6635 168	6718 140	6801 112	6885 083	6969 055
I, 46	3, 0,44	7053 027	7137 *998	7222 *970	7307 *942	7392 *913	7478 *885	7563 *856	7649 *828	7735 *800	7822 *771
I, 47	3, 0,43	7908 743	7995 714	8082 686	8170 657	8258 629	8346 601	8434 572	8522 544	8611 515	8700 487
I, 48	3, 0,43	8789 458	8879 430	8968 402	9059 373	9149 345	9239 316	9330 288	9421 259	9513 231	9604 202
I, 49	3, 0,43	9696 174	9789 145	9881 117	9974 088	*0067 060	*0160 032	*0254 003	*0348 *975	*0442 *946	*0536 *918
X	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	

X	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1,50	4, 0,42	0631 889	0726 861	0821 832	0917 804	1018 775	1109 747	1206 718	1302 690	1399 661	1497 633
I,51	4, 0,42	1594 604	1692 576	1790 547	1889 519	1988 491	2087 462	2186 434	2286 405	2386 377	2486 348
I,52	4, 0,42	2587 320	2688 291	2789 263	2891 234	2993 206	3095 177	3197 149	3300 121	3403 92	3507 64
I,53	4, 0,42	3610 035	3714 007	3819 *978	3924 *950	4029 *922	4134 *893	4240 *865	4346 *836	4452 *808	4559 *780
I,54	4, 0,41	4666 751	4773 723	4880 694	4988 666	5097 638	5205 609	5314 581	5424 552	5533 524	5643 496
I,55	4, 0,41	5754 407	5864 439	5975 411	6087 382	6198 354	6311 326	6423 297	6536 269	6649 241	6762 212
I,56	4, 0,41	6876 184	6990 156	7105 128	7220 99	7335 071	7451 043	7567 014	7683 *986	7800 *958	7917 *930
I,57	4, 0,40	8034 901	8152 873	8270 845	8389 817	8508 789	8627 760	8747 732	8867 704	8987 676	9108 648
I,58	4, 0,40	9229 619	9351 591	9473 563	9595 535	9718 507	9841 479	9964 451	*0088 423	*0213 394	*0337 366
I,59	5, 0,40	0462 338	0588 310	0714 282	0840 254	0967 226	1094 198	1221 170	1349 142	1478 114	1606 86
1,60	5, 0,40	1735 058	1865 030	1995 002	2125 *974	2256 *946	2387 *918	2519 *890	2651 *862	2784 *834	2917 *807
I,61	5, 0,39	3050 779	3184 751	3318 723	3453 695	3588 667	3723 639	3859 611	3996 584	4133 556	4270 528
I,62	5, 0,39	4408 500	4546 473	4684 445	4824 417	4963 389	5103 362	5243 334	5384 306	5526 278	5668 251
I,63	5, 0,39	5810 223	5953 195	6096 168	6240 140	6384 112	6528 085	6673 057	6819 030	6965 002	7112 *975
I,64	5, 0,38	7259 947	7406 919	7554 892	7703 864	7852 837	8001 809	8151 782	8301 755	8452 727	8604 700
I,65	5, 0,38	8756 672	8908 645	9061 617	9214 590	9368 563	9523 535	9678 508	9833 481	9989 453	*0146 426
I,66	6, 0,38	0303 399	0461 371	0619 344	0777 317	0936 290	1096 263	1256 235	1417 208	1578 181	1740 154
I,67	6, 0,38	1902 127	2065 100	2229 072	2393 045	2557 018	2722 *991	2888 *964	3054 *937	3221 *910	3388 *883
I,68	6, 0,37	3556 856	3725 829	3894 802	4063 775	4234 748	4404 721	4576 694	4747 667	4920 641	5093 614
I,69	6, 0,37	5267 587	5441 560	5616 533	5791 506	5967 480	6144 453	6321 426	6499 399	6677 373	6856 346
1,70	6, 0,37	7036 319	7216 293	7397 266	7578 239	7760 213	7943 186	8128 159	8310 133	8495 106	8680 80
I,71	6, 0,37	8866 053	9053 027	9240 000	9428 *974	9616 *947	9805 *921	9995 *895	*0185 *868	*0376 *842	*0568 *815
I,72	7, 0,36	0760 789	0953 763	1147 736	1341 710	1536 684	1732 657	1928 631	2125 605	2323 579	2521 553
I,73	7, 0,36	2720 526	2920 500	3121 474	3322 448	3524 422	3726 396	3930 370	4134 344	4338 318	4544 292
I,74	7, 0,36	4750 266	4957 240	5164 214	5372 188	5581 162	5791 136	6002 110	6213 084	6425 058	6637 032
X	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	

X	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,75	7, 6851 0,36 007	7065 *981	7280 *955	7496 *929	7712 *903	7929 *878	8147 *852	8366 *826	8586 *801	8806 *775
1,76	7, 9027 0,35 749	9249 724	9471 698	9695 673	9919 647	*0144 621	*0370 596	*0596 570	*0824 545	*1052 519
1,77	8, 1281 0,35 494	1511 469	1741 443	1973 418	2205 392	2438 367	2672 342	2907 316	3142 291	3379 266
1,78	8, 3616 0,35 241	3854 215	4093 190	4333 165	4574 140	4815 115	5058 090	5301 064	5545 039	5790 014
1,79	8, 6036 0,34 989	6283 964	6530 939	6779 914	7028 889	7279 864	7530 839	7782 814	8035 789	8289 765
1,80	8, 8544 0,34 740	8800 715	9057 690	9314 665	9573 640	9832 616	*0098 591	*0354 566	*0616 542	*0880 517
1,81	9, 1144 0,34 492	1409 468	1675 443	1943 418	2211 394	2480 369	2750 345	3021 320	3293 296	3566 271
1,82	9, 3840 0,34 247	4115 222	4391 198	4668 174	4946 149	5225 125	5505 100	5786 076	6068 052	6351 028
1,83	9, 6636 0,34 003	6921 *979	7207 *955	7494 *931	7783 *907	8072 *882	8363 *858	8654 *834	8947 *810	9241 *786
1,84	9, 9536 0,33 762	9831 738	*013 714	*043 690	*073 666	*103 642	*133 618	*163 594	*193 571	*224 547
1,85	10,1, 0254 0,33 523	0285 499	0316 475	0347 452	0378 428	0409 404	0440 380	0472 357	0503 333	0535 309
1,86	10,1, 0567 0,33 286	0599 262	0630 239	0663 215	0695 192	0727 168	0760 145	0792 121	0825 098	0858 074
1,87	10,1, 0891 0,33 051	0924 027	0957 004	0990 *981	1024 *957	1057 *934	1091 *911	1125 *888	1159 *864	1193 *841
1,88	10,1, 1227 0,32 818	1261 795	1296 772	1330 749	1365 725	1400 702	1435 679	1470 656	1505 633	1541 610
1,89	10,1, 1576 0,32 587	1612 564	1648 541	1684 519	1720 496	1756 473	1792 450	1829 427	1865 404	1902 382
1,90	10,1, 1939 0,32 359	1976 336	2013 313	2051 291	2088 268	2126 245	2163 223	2201 200	2239 178	2278 155
1,91	10,1, 2316 0,32 132	2354 110	2393 087	2432 065	2471 043	2510 020	2549 *998	2588 *975	2628 *953	2668 *931
1,92	10,1, 2707 0,31 908	2747 886	2787 864	2828 842	2868 819	2909 797	2950 775	2990 753	3032 731	3073 708
1,93	10,1, 3114 0,31 686	3156 664	3197 642	3239 620	3281 598	3323 576	3366 554	3408 532	3451 510	3494 489
1,94	10,1, 3537 0,31 467	3580 445	3623 423	3667 401	3711 379	3755 358	3799 336	3843 314	3887 292	3932 271
1,95	10,1, 3976 0,31 249	4021 227	4066 206	4112 184	4157 163	4203 141	4248 120	4294 098	4341 077	4387 055
1,96	10,1, 4433 0,31 034	4480 012	4527 *991	4574 *970	4621 *948	4669 *927	4716 *906	4764 *884	4812 *863	4860 *842
1,97	10,1, 4909 0,30 821	4957 799	5006 778	5055 757	5104 736	5153 715	5203 694	5253 673	5303 652	5353 631
1,98	10,1, 5403 0,30 610	5454 589	5504 568	5555 547	5606 526	5658 505	5709 484	5761 463	5813 442	5865 422
1,99	10,1, 5917 0,30 401	5970 380	6023 359	6076 339	6129 318	6182 297	6236 277	6290 256	6344 235	6398 215
X	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

X	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
2,00	10.1, 0,30	6453 194	6507 174	6562 153	6617 133	6673 112	6729 092	6784 071	6840 051	6896 031	6953 010
2,01	10.1, 0,29	7010 990	7067 970	7124 949	7181 929	7239 909	7297 889	7355 868	7413 848	7472 828	7531 808
2,02	10.1, 0,29	7390 788	7649 768	7708 748	7768 728	7828 707	7888 687	7949 667	8010 647	8071 628	8132 608
2,03	10.1, 0,29	8193 588	8255 568	8317 548	8379 528	8442 508	8505 489	8568 469	8631 449	8694 429	8758 410
2,04	10.1, 0,29	8822 390	8887 370	8951 351	9016 331	9081 311	9146 292	9212 272	9278 253	9344 233	9411 214
2,05	10.1, 0,29	9477 194	9544 175	9612 155	9679 136	9747 116	9815 097	9883 078	9952 058	*0021 039	*0090 020
2,06	10.2, 0,29	0160 001	0230 *981	0300 *962	0370 *943	0441 *924	0512 *905	0583 *886	0655 *866	0726 *847	0798 *828
2,07	10.2, 0,28	0871 809	0944 790	1017 771	1090 752	1164 733	1238 714	1312 695	1387 676	1461 658	1537 639
2,08	10.2, 0,28	1612 620	1688 601	1764 582	1841 564	1917 545	1994 526	2072 507	2150 489	2228 470	2306 451
2,09	10.2, 0,28	2385 433	2464 414	2543 396	2623 377	2703 358	2783 340	2864 321	2945 303	3027 285	3108 266
2,10	10.2, 0,28	3191 248	3273 229	3356 211	3439 193	3522 174	3606 156	3690 138	3775 119	3860 101	3945 083
2,11	10.2, 0,28	4031 065	4117 047	4203 028	4290 010	4377 *992	4464 *974	4552 *956	4640 *938	4729 *920	4818 *902
2,12	10.2, 0,27	4907 884	4997 866	5087 848	5178 830	5268 812	5360 794	5451 776	5543 758	5636 741	5728 723
2,13	10.2, 0,27	5822 705	5915 687	6009 669	6104 652	6198 634	6294 616	6389 599	6485 581	6582 563	6679 546
2,14	10.2, 0,27	6776 528	6874 511	6972 493	7070 476	7169 458	7269 441	7368 423	7469 406	7569 388	7670 371
2,15	10.2, 0,27	7772 353	7874 336	7976 319	8079 301	8182 284	8286 267	8390 249	8495 232	8600 215	8706 198
2,16	10.2, 0,27	8812 181	8918 163	9025 146	9132 129	9240 112	9348 095	9457 078	9567 061	9676 044	9786 027
2,17	10.2, 0,27	9897 010	*0008 *993	*0120 *976	*0232 *959	*0345 *942	*0458 *925	*0572 *908	*0686 *891	*0800 *875	*0915 *858
2,18	10.3, 0,26	1031 841	1147 824	1264 808	1381 791	1498 774	1617 757	1735 741	1854 724	1974 707	2094 691
2,19	10.3, 0,26	2215 674	2337 658	2458 641	2581 625	2704 608	2827 591	2951 575	3076 559	3201 542	3326 526
2,20	10.3, 0,26	3453 509	3579 493	3707 477	3834 460	3963 444	4092 428	4221 411	4352 395	4482 379	4614 363
2,21	10.3, 0,26	4746 346	4878 330	5011 314	5145 298	5279 282	5414 266	5549 249	5685 233	5822 217	5959 201
2,22	10.3, 0,26	6097 185	6235 169	6374 153	6514 137	6655 121	6795 105	6937 089	7079 074	7222 058	7366 042
2,23	10.3, 0,26	7510 026	7654 010	7800 *994	7946 *979	8093 *963	8240 *947	8388 *931	8537 *916	8686 *900	8836 *884
2,24	10.3, 0,25	8987 869	9138 853	9290 837	9443 822	9597 806	9751 791	9905 775	*0061 760	*0217 744	*0374 729
X	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	

X	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
2.25	10.4, 0.25	0532 713	0600 698	0849 682	1009 667	1169 651	1331 636	1493 621	1655 605	1819 590	1983 575
2.26	10.4, 0.25	2148 559	2313 544	2480 529	2647 514	2815 499	2984 483	3153 468	3323 453	3494 438	3666 423
2.27	10.4, 0.25	3838 408	4012 393	4186 377	4361 362	4537 347	4713 332	4890 317	5068 302	5247 287	5427 272
2.28	10.4, 0.25	5608 258	5789 243	5971 228	6154 213	6338 198	6523 183	6709 168	6895 154	7082 139	7271 124
2.29	10.4, 0.25	7460 109	7649 094	7840 080	8032 065	8224 050	8418 036	8612 021	8807 006	9003 *992	9200 *977
2.30	10.4, 0.24	9898 963	9597 948	9797 933	9997 919	*0199 904	*0401 890	*0605 875	*0809 861	*1014 847	*1221 832
2.31	10.5, 0.24	1428 818	1636 803	1845 789	2055 775	2266 760	2479 746	2692 732	2906 717	3121 703	3337 689
2.32	10.5, 0.24	3554 675	3772 660	3991 646	4211 632	4432 618	4654 604	4877 589	5102 575	5327 561	5553 547
2.33	10.5, 0.24	5781 533	6009 519	6238 505	6469 491	6701 477	6933 463	7167 449	7402 435	7638 421	7875 407
2.34	10.5, 0.24	8114 393	8353 379	8593 365	8835 352	9078 338	9322 324	9567 310	9813 296	*0060 283	*0309 269
2.35	10.6, 0.24	0558 255	0809 241	1061 228	1314 214	1569 200	1824 187	2081 173	2339 159	2599 146	2859 132
2.36	10.6, 0.24	3121 118	3384 105	3648 091	3913 078	4180 064	4448 051	4717 037	4988 024	5260 010	5533 *997
2.37	10.6, 0.23	5807 983	6083 970	6360 957	6638 943	6918 930	7199 917	7481 903	7765 890	8050 877	8336 863
2.38	10.6, 0.23	8624 850	8913 837	9203 824	9495 810	9788 797	*0083 784	*0379 771	*0677 758	*0976 744	*1276 731
2.39	10.7, 0.23	1578 718	1881 705	2186 692	2492 679	2799 666	3108 653	3419 640	3731 627	4045 614	4360 601
2.40	10.7, 0.23	4676 588	4994 575	5314 562	5635 549	5958 536	6282 523	6608 510	6936 497	7265 485	7595 472
2.41	10.7, 0.23	7927 459	8261 446	8597 433	8934 421	9272 408	9613 395	9954 382	*0298 370	*0643 357	*0990 344
2.42	10.8, 0.23	1339 332	1689 319	2041 306	2395 294	2750 281	3108 269	3466 256	3827 243	4190 230	4554 218
2.43	10.8, 0.23	4920 206	5287 193	5657 181	6028 168	6401 156	6776 143	7153 131	7532 119	7912 106	8294 094
2.44	10.8, 0.23	8679 081	9065 069	9453 057	9843 044	*0234 032	*0628 020	*1024 007	*1421 *995	*1821 *983	*2222 *971
2.45	10.9, 0.22	2626 958	3031 946	3439 934	3848 922	4259 910	4673 897	5088 885	5506 873	5926 861	6347 849
2.46	10.9, 0.22	6771 837	7197 825	7625 813	8055 801	8487 789	8921 777	9358 765	9796 753	*024 741	*068 729
2.47	10 ² .1, 0.22	0113 717	0157 705	0202 693	0247 681	0293 669	0338 657	0384 645	0430 633	0477 621	0523 610
2.48	10 ² .1, 0.22	0570 598	0617 586	0664 574	0712 562	0759 551	0807 539	0856 527	0904 515	0953 504	1002 492
2.49	10 ² .1, 0.22	1051 480	1100 469	1150 457	1200 445	1250 434	1300 422	1351 410	1402 399	1453 387	1504 376
X	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	

X	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
2,50	10³.1, 0,22	1556 364	1608 353	1660 341	1713 330	1765 318	1818 307	1872 295	1925 284	1979 272	2038 261
2,51	10 ³ .1, 0,22	2087 249	2142 238	2197 227	2252 215	2307 204	2363 192	2419 181	2475 170	2532 158	2589 147
2,52	10 ³ .1, 0,22	2646 136	2703 125	2761 113	2819 102	2877 091	2936 079	2995 068	3054 057	3113 046	3173 035
2,53	10 ³ .1, 0,22	3233 024	3294 012	3354 001	3415 *990	3477 *979	3538 *968	3600 *957	3662 *946	3725 *935	3788 *924
2,54	10 ³ .1, 0,21	3851 913	3915 901	3979 890	4043 879	4107 868	4172 857	4237 846	4303 836	4369 825	4435 814
2,55	10 ³ .1, 0,21	4501 803	4568 792	4635 781	4703 770	4771 759	4839 748	4908 737	4976 727	5046 716	5115 705
2,56	10 ³ .1, 0,21	5185 694	5256 683	5326 673	5398 662	5469 651	5541 640	5613 630	5686 619	5758 608	5832 597
2,57	10 ³ .1, 0,21	5905 587	5980 576	6054 565	6129 555	6204 544	6280 534	6356 523	6432 512	6509 502	6586 491
2,58	10 ³ .1, 0,21	6663 481	6741 470	6820 460	6899 449	6978 438	7057 428	7137 417	7218 407	7299 396	7380 386
2,59	10 ³ .1, 0,21	7462 376	7544 365	7626 355	7709 344	7793 334	7877 323	7961 313	8046 303	8131 292	8216 282
2,60	10³.1, 0,21	8302 272	8389 261	8476 251	8563 241	8651 230	8739 220	8828 210	8917 200	9007 189	9097 179
2,61	10 ³ .1, 0,21	9188 169	9279 159	9371 149	9463 138	9555 128	9648 118	9742 108	9836 098	9930 088	*0025 077
2,62	10 ³ .2, 0,21	0121 067	0217 057	0313 047	0410 037	0508 027	0606 017	0704 007	0804 *997	0903 *987	1003 *977
2,63	10 ³ .2, 0,20	1104 967	1205 957	1307 947	1409 937	1512 927	1615 917	1719 907	1824 897	1928 887	2034 877
2,64	10 ³ .2, 0,20	2140 867	2247 857	2354 848	2462 838	2570 828	2679 818	2789 808	2899 798	3009 788	3121 779
2,65	10 ³ .2, 0,20	3233 769	3345 759	3458 749	3572 740	3686 730	3801 720	3916 710	4032 701	4149 691	4266 681
2,66	10 ³ .2, 0,20	4384 671	4503 662	4622 652	4742 642	4863 633	4984 623	5106 614	5228 604	5351 594	5475 585
2,67	10 ³ .2, 0,20	5599 575	5724 566	5850 556	5977 546	6104 537	6231 527	6360 518	6489 508	6619 499	6749 489
2,68	10 ³ .2, 0,20	6881 480	7013 470	7145 461	7279 451	7413 442	7548 433	7683 423	7819 414	7957 404	8094 395
2,69	10 ³ .2, 0,20	8233 385	8372 376	8512 367	8653 357	8794 348	8937 339	9080 329	9223 320	9368 311	9513 301
2,70	10³.2, 0,20	9660 292	9806 283	9954 274	*0103 264	*0252 255	*0402 246	*0553 237	*0705 227	*0858 218	*1011 209
2,71	10 ³ .3, 0,20	1165 200	1321 191	1477 181	1633 172	1791 163	1950 154	2109 145	2269 136	2430 126	2592 117
2,72	10 ³ .3, 0,20	2755 108	2919 099	3084 090	3249 081	3416 072	3583 063	3751 054	3921 045	4091 036	4262 027
2,73	10 ³ .3, 0,20	4434 018	4607 009	4781 000	4956 *991	5131 *982	5308 *973	5486 *964	5665 *955	5844 *946	6025 *937
2,74	10 ³ .3, 0,19	6207 928	6389 919	6573 910	6758 902	6944 893	7130 884	7318 875	7507 866	7697 857	7888 848
X	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	

X	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
2,75	10 ³ .3, 0,19	8080 840	8273 831	8467 822	8662 813	8858 804	9055 796	9254 787	9453 778	9654 769	9855 760
2,76	10 ³ .4, 0,19	0058 752	0262 743	0467 734	0673 726	0881 717	1089 708	1299 700	1510 691	1722 682	1935 673
2,77	10 ³ .4, 0,19	2149 665	2365 656	2581 648	2799 639	3018 630	3239 622	3460 613	3683 605	3907 596	4133 587
2,78	10 ³ .4, 0,19	4359 579	4587 570	4816 562	5046 553	5278 545	5511 536	5745 528	5981 519	6218 511	6456 502
2,79	10 ³ .4, 0,19	6696 494	6936 485	7179 477	7422 468	7667 460	7914 451	8161 443	8410 435	8661 426	8913 418
2,80	10³.4, 0,19	9166 409	9421 401	9677 393	9935 384	*0194 376	*0454 367	*0716 359	*0980 351	*1244 342	*1511 334
2,81	10 ³ .5, 0,19	1779 326	2048 317	2319 309	2592 301	2866 293	3141 284	3418 276	3697 268	3977 260	4259 251
2,82	10 ³ .5, 0,19	4543 243	4828 235	5114 227	5403 218	5693 210	5984 202	6277 194	6572 186	6869 177	7167 169
2,83	10 ³ .5, 0,19	7467 161	7768 153	8072 145	8377 137	8684 129	8992 121	9302 112	9614 104	9928 96	*0244 088
2,84	10 ³ .6, 0,19	0561 080	0881 072	1202 064	1524 056	1859 048	2176 040	2504 032	2834 024	3167 016	3501 008
2,85	10 ³ .6, 0,19	3837 000	4175 *992	4514 *984	4856 *976	5200 *968	5546 *960	5893 *952	6243 *944	6595 *936	6948 *928
2,86	10 ³ .6, 0,18	7304 920	7662 912	8022 904	8384 896	8747 888	9114 881	9482 873	9852 865	*0224 857	*0599 849
2,87	10 ³ .7, 0,18	0976 841	1355 834	1736 826	2119 818	2504 810	2892 802	3282 794	3674 787	4068 779	4465 771
2,88	10 ³ .7, 0,18	4864 763	5265 756	5669 748	6075 740	6483 732	6894 725	7307 717	7722 709	8140 701	8560 694
2,89	10 ³ .7, 0,18	8983 686	9408 678	9836 671	*0266 663	*0699 655	*1134 648	*1571 640	*2011 632	*2454 625	*2899 617
2,90	10³.8, 0,18	3347 609	3798 602	4251 594	4707 587	5165 579	5626 571	6090 564	6556 556	7025 549	7497 541
2,91	10 ³ .8, 0,18	7972 533	8450 526	8930 518	9413 511	9899 503	*0387 496	*0879 488	*1373 481	*1871 473	*2371 466
2,92	10 ³ .9, 0,18	2874 458	3380 451	3889 443	4401 436	4916 428	5434 421	5955 413	6480 406	7007 399	7537 391
2,93	10 ³ .9, 0,18	8071 384	8607 376	9147 369	9690 362	*024 354	*079 347	*134 339	*189 332	*245 325	*302 317
2,94	10 ³ .1, 0,18	0358 310	0415 303	0472 295	0530 288	0588 281	0646 273	0705 266	0764 259	0823 251	0883 244
2,95	10 ³ .1, 0,18	0943 237	1003 229	1064 222	1125 215	1186 208	1248 200	1310 193	1373 186	1436 179	1499 171
2,96	10 ³ .1, 0,18	1562 164	1626 157	1691 150	1756 143	1821 135	1886 128	1952 121	2019 114	2085 107	2153 100
2,97	10 ³ .1, 0,18	2220 092	2288 085	2356 078	2425 071	2494 064	2564 057	2634 050	2704 042	2775 035	2846 028
2,98	10 ³ .1, 0,18	2918 021	2990 014	3063 007	3136 000	3209 *993	3283 *986	3357 *979	3432 *972	3507 *965	3583 *958
2,99	10 ³ .1, 0,17	3659 951	3736 944	3813 937	3890 930	3968 923	4046 916	4125 909	4205 902	4284 895	4365 888
3,00	10³.1, 0,17	4446 881									
X	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	

Список обозначений

Список не включает всех обозначений, встречающихся в тексте. Не приведены, в частности, малоупотребительные обозначения, которые объясняются в тексте.

a	Половина наименьшего из трех размеров непрореагировавшей части зерна к моменту времени t
a_0	Половина наименьшего из трех начальных размеров зерна; начальный радиус сферического зерна или цилиндрической таблетки; половина толщины кристалла, таблетки
a_{0m}	Половина наименьшего размера наименьших зерен в образце; радиус самых маленьких сферических частиц в образце
a_{0M}	Половина наименьшего размера наибольших зерен в образце; радиус самых больших сферических частиц в образце
a_0^*	Параметр, характеризующий средний размер зерен в образце (в выражениях для гранулометрических функций)
a_j	Коэффициенты разложения в ряд (гл. 9)
A и A'	Постоянные
A_{a_0}	Параметры (гл. 8)
A_g, A'_g	Постоянные в выражениях для законов зародышеобразования (гл. 3)
$A_{gb}, A_{gd}, A_{gl}, A_{gG}, A_{gH}, A_{gPT}$	Постоянные в выражениях для различных законов зародышеобразования по разветвленному цепному механизму (гл. 12)
$A_p (q)$	Константы, определяемые соотношениями (10.14) — (10.16) (зародышеобразование с одинаковой вероятностью)
$A_{F(0)}$	Параметр, определяемый соотношением (11.157) (зародышеобразование с постоянной скоростью на плоской поверхности образца; на других гранях образца реакция не идет)
$A_{F(p)}, A_{F(p)}$	Характеристические константы в выражениях для законов точечного зародышеобразования в жидкой или газообразной среде; p принимает значения 1, 2 или 3 в зависимости от характера роста зародышей (гл. 9)
$A_{P(0)}$	Параметр, определяемый соотношением (11.131) (зародышеобразование с постоянной скоростью на поверхности пластинок толщиной $2a_0$); этот параметр соответствует фиктивному (кажущемуся) числу зародышей, которые в среднем появляются в интервале времени между 0 и $\frac{a_0}{k_i}$ в круге радиусом a_0 на поверхности пластинок
$A_{S(0)}$	Параметр, определяемый соотношением (11.59) (зародышеобразование с постоянной скоростью на поверхности сферических частиц радиусом a_0); этот параметр соответствует фиктивному числу зародышей, которые в среднем появляются на каждой сфере в интервале времени между 0 и $\frac{a_0}{k_i}$
$A_{S(qg)}$	Параметр, определяемый соотношением (11.95) (зародышеобразование по степенному закону на поверхности сферических частиц радиусом a_0); этот параметр соответствует фиктивному числу зародышей, которые появляются в среднем на каждой частице в интервале времени между 0 и $\frac{a_0}{k_i}$ ($A_{S(p1)}$ — параметр, соответствующий зародышеобразованию по степенному закону с показателем $q_g = 1$)
b	Половина одного из двух других размеров непрореагировавшей части зерна к моменту времени t (см. a); высота сферического сегмента (гл. 11), коэффициент адсорбции

b_0	Половина одного из двух других начальных размеров зерна (см. a_0)
b_n	Коэффициент разложения в ряд (гл. 9)
$b_{\text{H}_2}, b_{\text{H}_2\text{O}}$	Коэффициенты адсорбции водорода и воды
b_P, b_R	Коэффициенты адсорбции продукта P и реагента R
B и B'	Постоянные
B_{τ_0}	Параметр (гл. 8)
B_g	Относительный коэффициент в выражении для закона зародышеобразования (гл. 3)
$B_{gb}, B_{gd}, B_{gl},$ B_{gH}, B_{gPT}	Постоянные в выражениях для различных законов зародышеобразования по разветвленному цепному механизму (гл. 12)
$B_{P(0)}$	Константа, определяемая соотношением (10.28) (зародышеобразование по закону первого порядка обусловлено активацией потенциальных центров)
$B_{P(P1)}$	Константа, определяемая соотношением (10.47) (зародышеобразование по степенному закону обусловлено активацией потенциальных центров; показатель $q_g = 1$)
$B_{F(i)}$	Параметр, определяемый соотношением (11.151) (зародышеобразование происходит на плоской поверхности образца; на других гранях образца реакция не идет)
$B_{F(t)}$	Функция, характеризующая кинетику первичного и вторичного разветвленного зародышеобразования в жидкой или газообразной среде [формула (9.10)]; B_F — значение этой функции, когда она сводится к постоянной
$B_{P(i)}$	Параметр, определяемый соотношением (11.120) (мгновенное зародышеобразование на поверхности пластинок толщиной $2a_0$); этот параметр соответствует среднему числу зародышей в круге радиусом a_0 на поверхности пластинок
$B_{S(i)}$	Параметр, определяемый соотношением (11.28) (мгновенное зародышеобразование на поверхности сферических частиц); этот параметр соответствует $1/4$ среднего числа зародышей на каждой сфере
c	См. b ; радиус сферы, ограничивающей сферический сегмент (гл. 11) толщина плоских зародышей (гл. 12); индекс: относится к критическим зародышам
c_0	См. b_0
\bar{c}_M	Средняя скорость молекул газа
C	Концентрация
C_0	Начальная концентрация
C_{a_0}	Параметр (гл. 8)
C_e	Концентрация в условиях термодинамического равновесия (гл. 13)
C_t	Концентрация на поверхности раздела (гл. 13)
$C_{\text{нас}}$	Концентрация раствора, насыщенного твердым веществом
C_A, C_B	Концентрация веществ A и B
C_F	Полная концентрация жидкой или газообразной фазы
C_I	Концентрация инертного вещества (в объеме жидкости или газа)
$C_{I \text{ геом}}$	Среднее геометрическое концентрации инертного вещества на поверхности твердого вещества и в объеме жидкости или газа
C_P	Концентрация продукта реакции (в объеме жидкости или газа)
$C_P(z)$	Концентрация продукта реакции на высоте z
$C_P(0)$	Концентрация продукта реакции на высоте 0, т. е. на поверхности твердого вещества
$C_P(\delta_D)$	Концентрация продукта реакции на высоте δ_D
C_R	Концентрация реагента (в объеме жидкости или газа)
$C_R(z)$	Концентрация реагента на высоте z
$C_R(0)$	Концентрация реагента на высоте 0, т. е. на поверхности твердого вещества
$C_R^*(\delta_D)$	Концентрация реагента на высоте δ_D
\mathcal{E}_P	Молярная теплоемкость при постоянном давлении
\mathcal{E}_v	Молярная теплоемкость при постоянном объеме
d	Диаметр цилиндрической трубы;

d^*	Параметр [в выражениях для гранулометрических функций (гл. 8)]
D	Коэффициент диффузии
D_j	Коэффициент диффузии вещества j в смеси
D_{j1}, D_{j2}	Коэффициенты взаимной диффузии веществ j и 1, j и 2
D_{pl}	Общий коэффициент диффузии в пористом слое
D_{AB}	Коэффициент взаимной диффузии веществ А и В
D_G	Коэффициент диффузии газа (в жидкости)
D_{H_2}, D_{H_2O}	Коэффициенты взаимной диффузии H_2 и H_2O
D_K	Коэффициент диффузии в режиме Кнудсена
D_{KH_2}	Коэффициент диффузии H_2 в режиме Кнудсена
D_{KH_2O}	Коэффициент диффузии H_2O в режиме Кнудсена
D_{PI}	Коэффициент взаимной диффузии продукта и инертного вещества
D_{RI}	Коэффициент взаимной диффузии реагента и инертного вещества
D_{RP}	Коэффициент взаимной диффузии реагента и продукта
e]	Фактор излучения (в термическом обмене с помощью излучения)
e_{ce}	Фактор излучения внешней поверхности твердого реагента
e_{ct}	Фактор излучения стенок реактора, содержащего твердый реагент
E	Энергия активации
E_e	Эффективная энергия активации сложного процесса, соответствующая эмпирическому температурному коэффициенту, измеренному без выделения элементарных стадий
E_i	Энергия активации процесса продвижения реакционной поверхности раздела
E_l	Термический инкремент, соответствующий зависимости периода индукции от температуры
$\mathcal{E}(\tau)$	Функция $e^{-\tau^2}$
\mathcal{E}_S	Размер потенциальной области зародышеобразования (площадь или объем твердого реагента в зависимости от того, где происходит зародышеобразование: на поверхности или в объеме)
$f(x), f(\alpha)$	Функции переменных x или α
$f(L)$	Функция состава жидкости (гл. 5)
$f(X)$	Функция $\int_0^X \exp(\xi^2) d\xi$
$f_g(a_0)$	Гранулометрическая функция [определяется выражением (8.36)]
$f_{p(0)}(\tau, \tau^*)$	Функция, определяемая соотношением (10.42)
$f_{p(p1)}(\tau, \tau^*)$	Функция, определяемая соотношением (10.69)
$f_{вязк}(TR)$	Функция, определяемая графическим методом (рис. 1, приложение 1)
F_P	Символ жидкого или газообразного продукта
F_R	Символ жидкого или газообразного реагента
$F(a_0, t)$	Функция, определяемая выражением (8.41)
$F(p, t)$	Функция переменных p и t
$F_{gl}(\tau)$	Функции времени τ , используемые в разд. 12.4.4 и в табл. 12.2
$F_{gd}(i)(\tau)$	Функции времени τ , приведенные в табл. 12.4
$F_{p(0)}, F_{p(p1)}$	Различные функции (гл. 10)
$F_{(0)}(\tau)$	Функция, определяемая соотношением (11.161)
$F_{(i)}(\tau)$	Функция, определяемая соотношением (11.155)
$F_P(x, t)$	Функция, определяемая соотношением (11.111)
$F_S(x, t)$	Функция, определяемая соотношением (11.17)
$\mathcal{F}(\tau)$	Функция, определяемая соотношением (11.96)
g	Индекс: относится к зародышеобразованию
$g(t)$	Функция переменного t
$g(x), g'(x), g''(x)$	Функции переменного x
$g(\theta, v_0)$	Функция, выражающая реальную (действительную) или фиктивную (кажущуюся) удельную скорость зародышеобразования в момент времени θ [формулы (11.1) и (11.4)]

$g_{I''}(\theta, \nu_0)$	Фиктивная (кажущаяся) функция, выражающая скорость зародышеобразования в случае почти мгновенного зародышеобразования
$g_g(a_0)$	Гранулометрическая функция [определяется выражением (8.38)]
$g_s(t)$	Характеристическая функция образования вторичных зародышей (гл. 9)
$[G]_{ce}$	Концентрация газа на внешней поверхности зерна, погруженного в жидкость
$[G]_i$	Концентрация газа (растворенного в жидкости) на реакционной поверхности раздела
$[G]_G$	Концентрация газа в растворе при установившемся равновесии с газообразной фазой
$[G]_L$	Эффективная концентрация газа, растворенного в жидкости
$G_p(t)$	Функция, определяемая соотношением (10.43)
G_F	Значение функции $g_s(t)$, когда она сводится к постоянной (гл. 9)
$G_S(x, t)$	Функция, определяемая соотношением (11.19)
ξ	Число зародышей
ξ_0	Полное число зародышей в начальный момент времени
ξ_p	Число первичных зародышей (гл. 12)
ξ_s	Число вторичных зародышей (гл. 12)
ξ_j	Фиктивное (кажущееся) число зародышей (гл. 12)
$\left(\frac{d\xi}{dt}\right)_\theta$	Скорость зародышеобразования в момент времени θ
h_g	Истинная удельная постоянная зародышеобразования, отнесенная к <i>одному</i> потенциальному зародышу
h'_g	Истинная удельная постоянная зародышеобразования, отнесенная к единице площади поверхности или к единице объема твердого вещества
h_i	Константа скорости продвижения реакционной поверхности раздела
h_i^*	Кажущаяся константа скорости на поверхности раздела
h_{i0}	Константа скорости реакции нулевого порядка, протекающей на поверхности раздела
h_{i1}	Константа скорости продвижения поверхности раздела первого порядка по давлению реагента
$h_{\text{раст}}$	Константа скорости растворения
H	Постоянная в законе Генри
$H_p(x, t)$	Функция, определяемая соотношением (11.113)
I	Символ поверхности раздела
IF_P, IF_R	Символы поверхностного комплекса, образовавшегося при адсорбции жидкого продукта или жидкого реагента на поверхности раздела
$I(A_{S(0)})$	Функция, определяемая соотношением (11.66)
$I_0(t)$	Интеграл, определяемый соотношением (10.24)
\mathcal{J}_j	Интеграл [формула (9.36)]
$\mathcal{J}(t)$	Интеграл от функции $e^{-\tau^2}$, определяемый формулой (10.49)
j	Номер зерна; порядковый номер члена ряда (гл. 9); число молекул в зародыше; индекс: относится к этому числу (p_j, r_j — давление пара и радиус капли, содержащей j молекул); относится к различным типам поверхности (гл. 3)
j_c	Число молекул в критическом зародыше
j_g	Число молекул, принимающих участие в образовании первичного зародыша
k_1	Удельная константа в законе первого порядка для конечного периода реакции [формула (3.92)]
k_I, k_{II}	Константы, относящиеся к последовательным стадиям реакции
k^*	Кажущаяся константа скорости
k_0^*	Кажущаяся константа скорости нулевого порядка для газа
k_{a3}, k_{a4}	Константы
$k_{\text{адс } P}, k_{\text{адс } R}$	Константы скорости адсорбции продукта P и реагента R
$k_{\text{конд}}$	Истинная скорость конденсации

$k_{\text{дес } P}, k_{\text{дес } R}$	Константы скорости десорбции продукта P и реагента R
$k_{\text{раст}}$	Удельная скорость растворения твердого вещества
k_e	Эмпирическая скорость реакции (максимальное значение тангенса угла наклона кривой, изображающей зависимость степени превращения от времени)
k'_e	Скорость, измеренная в долях реагента, претерпевшего превращение за единицу времени (метод вырождения)
$k_{\text{исп}}$	Истинная скорость испарения
k_g	Удельная константа зародышеобразования, относящаяся к <i>одному</i> потенциальному центру
k_{g1}	Удельная константа зародышеобразования первого порядка
k_{gb}	Удельная константа зародышеобразования по разветвленному цепному механизму (гл. 12)
k_{gm}	Удельная константа скорости гибели зародыша (гл. 12)
k_{gs}	Удельная константа скорости появления вторичных зародышей (гл. 12)
k'_g	Удельная константа зародышеобразования, относящаяся к единице площади поверхности или объема твердого вещества
$k'_{g0}, k'_{g1}, k'_{g2}$	Удельные константы скорости для процессов зародышеобразования с постоянной скоростью, первого и второго порядков
k_i	Скорость продвижения поверхности раздела или роста зародыша
k_i^*	Удельная скорость на поверхности раздела, выраженная в молях вещества, прореагировавшего на единице поверхности за единицу времени
k_{ia}, k_{ib}, k_{ic}	Скорости продвижения поверхности раздела в трех направлениях, характеризующих рост зерна
k_{il}	Скорость роста нитевидного зародыша в направлении его самого большого размера (гл. 12)
k_{iD}	Псевдоконстанта скорости продвижения поверхности раздела для случая реакции, частично или полностью лимитируемой диффузией
k_{ix}, k_{iy}, k_{iz}	Скорости роста зародыша (или продвижения поверхности раздела) в трех направлениях
k_p^*	Кажущаяся константа скорости [для случая, когда независимой переменной является давление; формула (5.72)]
k_r	Константа скорости реакции (для поверхностного комплекса, образовавшегося путем адсорбции)
$\vec{k}_r, \overleftarrow{k}_r$	Константы скорости прямой и обратной реакций (для поверхностного комплекса, образовавшегося путем адсорбции)
$k_{\text{отн}}$	Относительная скорость продвижения реакционных поверхностей раздела [формула (8.27)]
k_B	Постоянная Больцмана
k_C^*	Кажущаяся константа скорости [для случая, когда независимой переменной является концентрация; формула (5.72)]
K	Константа равновесия
l	Длина трубки, соединяющей реактор с ячейкой; толщина порошкообразного слоя; длина реактора с проходным слоем; индекс: относится к периоду индукции
l_g	Общая длина нитевидных зародышей (гл. 12)
$(l_g)_f$	Фиктивная (кажущаяся) общая длина нитевидных зародышей (гл. 12)
$(l_g)_S$	Максимальная общая длина нитевидных зародышей (общая протяженность дислокаций)
$\mathcal{L} [\]$	Символ преобразования Лапласа
m	Масса той части зерна, которая еще не прореагировала к моменту времени t
m_0	Начальная масса зерна или кристалла
$m_{a0}(\lambda_j, \mu_j; \tau)$	Масса j -го зерна в момент времени τ , относительные размеры которого характеризуются значениями параметров λ_j и μ_j , а половина минимального размера равна a_0
$m_{a0}(t)$ или $m_{a0}(\tau)$	Масса совокупности зерен в момент времени t или τ , половина минимального размера которых равна a_0

[M]	Концентрация молекул
M_C	Критический агломерат
[M _C]	Концентрация критических агломератов
M_0	Начальная масса образца
$M(t)$	Масса той части образца, которая еще не прореагировала к моменту времени t
dM_{a_0}	Масса зерен, для которых половина минимального размера заключена в пределах от $a_0 - \frac{da_0}{2}$ до $a_0 + \frac{da_0}{2}$
M_M	Молекулярный вес
M_{MA}, M_{MB}	Молекулярные веса веществ А и В
$M_{MAВ}$	См. формулу (4), приложение 1
M_{M1}, M_{M2}	Молекулярные веса веществ 1 и 2
n_{a_0}	Число зерен, минимальный размер которых равен a_0
n'_g	Порядок процесса зародышеобразования (по некоторому химическому компоненту)
n_M	Число молекул в 1 см ³
N_0	Число одинаковых частиц, из которых состоит образец (общее число зерен в образце)
dN_{a_0}	Число зерен, минимальный размер которых заключен в пределах от $a_0 - \frac{da_0}{2}$ до $a_0 + \frac{da_0}{2}$
N_A	Число Авогадро
\mathcal{N}	Число потенциальных центров зародышеобразования
\mathcal{N}'_0	Начальное число потенциальных центров
p	Давление; переменная в преобразовании Лапласа; показатель степени: параметр, равный 1, 2 или 3 в зависимости от того, является ли рост зародыша одно-, двух- или трехмерным
$P_{разл}$	Давление разложения (для искривленной поверхности раздела)
$P_{равн}$	Давление паров над разлагающимся веществом, устанавливающееся при достижении термодинамического равновесия
p_j	Упругость пара над каплей, содержащей j молекул
$P_{нас}$	Давление насыщенного пара
$P_{общ}$	Общее давление
P_C	Критическое давление
P_{CA}, P_{CB}	Критическое давление для веществ А и В
$P_{САВ}$	Величина, определяемая формулой (4) (приложение 1)
$P_{C_2H_4}, P_{C_3H_6}$	Давления этилена и пропилена
P_G	Давление газа
P_{H_2}, P_{H_2O}	Давления водорода и воды
P_P, P_R	Давления продукта Р и реагента R
\mathcal{P}	Положение зародыша в частице
q	Условный показатель, равный -1 для мгновенного зародышеобразования, 0 для зародышеобразования с постоянной скоростью и q_g для зародышеобразования по степенному закону; формальный порядок по массе еще не прореагировавшего твердого реагента
q'	Показатель степени
q_g	Показатель степени времени для зародышеобразования по степенному закону
Q	Количество тепла
$\frac{dQ}{dt}$	Количество тепла, выделившегося (или поглощенного) за единицу времени
$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\max}$	Максимальная скорость выделения (или поглощения) тепла в ходе реакции
r	Радиус

r_c	Радиус капли, имеющей критические размеры
r_g	Радиус зародыша
r_j	Радиус капли, содержащей j молекул
r_p	Радиус пор в зерне (частице)
r_{pl}	Эквивалентный радиус пор, образующих пространство между зернами порошкообразного слоя
R	Газовая постоянная
\mathcal{R}	Число Рейнольдса
$\mathcal{R}_{цил}$	Число Рейнольдса для течения в цилиндрической трубке
$\mathcal{R}_{пл}$	Число Рейнольдса для течения вдоль плоскости
s	Сечение; сечение трубки, соединяющей реактор с боковой ячейкой; сечение реактора с проходным слоем
s_g	Общая площадь поверхности зародышей в форме дисков (гл. 12)
s_{gp}	Общая площадь поверхности первичных зародышей в форме дисков (гл. 12)
$s'_g(x, t, \theta)$	Площадь поверхности сферических сегментов или дисков в момент времени t , вырезаемой на сферических или плоских слоях, расположенных на глубине x , зародышами, возникающими в момент времени θ (гл. 11)
s_F	Сечение текущей жидкости
S_i	Площадь реакционной поверхности раздела; общая площадь реакционной поверхности раздела
S_{i1}, S_{i2}	Площади реакционной поверхности раздела образца (проходной слой) в условиях 1 и 2
S_{is}	Площадь реакционной поверхности раздела (твердого реагента), отнесенная к единице массы исходного реагента (удельная площадь реакционной поверхности раздела)
\mathcal{S}	Площадь поверхностей или поверхностей раздела; площадь поверхностей, образовавшихся при зародышеобразовании (вообще говоря, без уточнения природы поверхностей или поверхностей раздела)
\mathcal{S}_{ce}	Площадь внешней поверхности твердого вещества
\mathcal{S}_{pi}	Площадь, доступная для потока вещества в порах порошкообразного слоя
\mathcal{S}_{GL}	Площадь поверхности раздела газ — жидкость
\mathcal{S}_S	Площадь начальной поверхности твердого образца (площадь общей поверхности; площадь поверхности, отнесенной к единице массы, или удельная площадь поверхности)
t^*	Время, представляющее собой разность между текущим временем t и длительностью периода индукции; формула (11.49)
t^*	Постоянная интегрирования (гл. 7); произвольно выбранное время (гл. 10)
t_1	Момент времени для псевдопериода индукции, по достижении которого явление происходит так же, как и в случае истинного периода индукции
$t_{0,1}, t_{0,5}, t_{0,9}$	Времена, необходимые для достижения степени превращения 0,1; 0,5 и 0,9 (т. е. превращения 10, 50 или 90% твердого реагента);
t_l	Продолжительность периода индукции
t'_l	Псевдопериод индукции
t_{α^*}	Время, необходимое для достижения степени превращения α^*
t_{β^*}	Время, необходимое для достижения степени превращения β^* (гл. 11)
T	Абсолютная температура
T_{ce}	Абсолютная температура внешней поверхности твердого вещества
T_C	Критическая температура
T_{CA}, T_{CB}	Критические температуры для веществ А и В
T_{CAB}	Величина, определяемая формулой (4) (приложение 1)
T_E	Температура кипения
T_{EA}, T_{EB}	Температуры кипения веществ А и В
T_{EAB}	Величина, определяемая формулой (3) (приложение 1)
T_R	Приведенная температура

u^*	Параметр в выражениях для гранулометрических функций
u_{acc}	Параметр ассоциации, фигурирующий в формуле (7) (приложение 1)
u_B	Коэффициент пропорциональности между потоками веществ А и В, смешиваемых для осуществления данных реакций (гл. 5)
u_P	Число молекул продукта, соответствующих одной молекуле реагента
u_S	Число молекул твердого реагента, соответствующих одной молекуле жидкого реагента t
U	Постоянная (гл. 12)
U_F	Линейная скорость жидкости
v	Объем; объем той части зерна, которая еще не прореагировала к моменту времени t
v_0	Начальный объем зерна
v_g	Объем зародыша
$v_g(t, \theta)$	Объем в момент времени t зародыша, возникшего в момент времени θ
$v_{gf}(t, \theta)$	Фиктивный (кажущийся) объем в момент времени t зародыша, возникшего в момент времени θ ; $v_{gf}(\mathcal{P}, t, \theta)$ — фиктивный объем, рассчитанный с учетом положения \mathcal{P} зародыша в зерне; $v'_{gf}(t, \theta)$ — фиктивный объем, вычисленный путем усреднения по различным положениям зародыша
$v_l(t, \theta)$	Объем в момент времени t единицы длины зародыша, образованного в момент времени θ (гл. 12)
v_p	Пористость частицы твердого образца, т. е. часть объема частицы, не занятая твердой фазой
v_{pl}	Пористость слоя, т. е. часть объема слоя, не занятая твердым реагентом
v_M	Молярный объем
v_{M1}, v_{M2}	Молярные объемы веществ 1 и 2
v_{MC}	Критический молярный объем
v_{MC}^*	Эмпирический инкремент, определяемый из табл. I (приложение 1)
v_{MG}	Молярный объем газа
v_{ML}	Объем 1 моля данной жидкости
v_{MLA}, v_{MLB}	Объем 1 моля жидкостей А и В
v_{MS}	Молярный объем твердого реагента
V	Скорость реакции
V_1, V_2	Скорости, измеренные в условиях 1 и 2
V_{cl}	Общая скорость диффузии в пограничный слой
V_g	Скорость зародышеобразования
V_i	Общая скорость реакции на поверхности раздела [формула (5.69)]
$V_{нач}$	Начальная скорость
$V_{раст}$	Скорость растворения
V_i	Общая скорость реакций (соответствующая общей массе образца)
$(V_t)_{нач}$	Общая скорость реакции в начальный момент времени
$ V_t _{\max}$	Общая скорость образования или расходования вещества, входящего в уравнение химической реакции с наибольшим стехиометрическим коэффициентом [формула (5.56)]
\mathcal{V}^0	Объем прореагировавшего твердого вещества
$\mathcal{V}^0(t)$	Общий объем зародышей в момент времени t (общий объем прореагировавшего твердого вещества)
\mathcal{V}^0_f	Фиктивный (кажущийся) объем прореагировавшего вещества
\mathcal{V}^0_F	Объем жидкости
\mathcal{V}^0_G	Объем газа
\mathcal{V}^0_S	Начальный объем твердого образца
$w(\mathcal{P})$	Вероятность нахождения зародыша в положении \mathcal{P}
$w(x, t, \theta)$	Вероятность перекрытия в момент времени t некоторой точки сферического или плоского слоя, расположенного на глубине x , сегментами или дисками, соответствующими зародышам, появившимся в момент времени θ (гл. 11)
$w(x, t)$	Аналогичная величина, рассчитанная для совокупности зародышей, образовавшихся в пробе (гл. 11)

W_{gH}	Константа (гл. 12)
x	Переменная (гл. 9); расстояние до фронта реакции на пластинке, обтекаемой потоком (гл. 5); глубина протекания реакции (гл. 13); глубина слоя реагента [в случае сферических частиц — расстояние, отделяющее сферический слой от поверхности зерна (глубина слоя); в случае пластинок — расстояние, отделяющее плоский слой от ближайшей поверхности пластинки (глубина слоя); в случае образца, подвергающегося химическому воздействию по одной из плоских поверхностей, — глубина залегания плоского слоя, параллельного реагируемой поверхности (гл. 11)]
x_{ce}	Протяженность слоя твердого вещества по направлению к потоку жидкого или газообразного вещества
x_g	Размер зародыша в некотором направлении
x_t	Расстояние от фронта реакции на пластинке, обтекаемой потоком, до точки перехода от ламинарного слоя к турбулентному (гл. 5)
x_M	Мольная доля
x_{Mj}	Мольная доля компонента j
x_{MR}	Мольная доля реагента R
X	Переменная
y	Переменная (длина); расстояние от входа в реактор в проточной системе; радиус шаровых сегментов или дисков, вырезаемых соответственно в сферических или плоских слоях
y_g	Размер зародыша в некотором направлении
z	Переменная (длина); в расчетах диффузии — расстояние от поверхности твердого вещества до жидкости или газа; расстояние от центра сферы (гл. 13)
$\frac{dz}{dt}$	Скорость продвижения реакционной поверхности раздела в направлении нормали к ней
z_{cl}	Толщина пограничного слоя
z_g	Размер зародыша в некотором направлении
z_{pl}	Толщина порошкообразного слоя
z_D	Длина пути диффузии
z_F	Высота жидкости или газа над поверхностью твердого вещества (в некоторых специальных случаях — диаметр трубы, содержащей твердое вещество)
α	Степень превращения твердого вещества, или глубина протекания реакции (доля прореагировавшего твердого вещества)
α^*	Произвольно выбранная степень превращения
$\alpha(t), \alpha(\theta)$	Функции переменных t или θ , выражающие степень превращения
$\alpha(x, t)$	Степень превращения сферического или плоского слоя толщиной x за время t (гл. 11)
$\alpha(A_{S(0)})$	Величина α , задаваемая параметром $A_{S(0)}$, начиная с которой превращение сферических образцов, обусловленное зародышеобразованием с постоянной скоростью, подчиняется закону первого порядка (гл. 11)
$\alpha[A_{S(0)}, \tau], \alpha[B_{S(i)}, \tau]$	Различные функции (гл. 11)
α_f	Фиктивная (кажущаяся) глубина протекания реакции
$\alpha_f(x, t)$	Фиктивная (кажущаяся) величина, соответствующая глубине протекания реакции $\alpha(x, t)$ (гл. 11)
α_{\max}	Максимально достигаемая глубина протекания реакции
$\alpha_{\text{средн}}$	Средняя степень превращения твердого образца, реагирующего неравномерно
$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{нач}}$	Начальная скорость, выраженная как доля твердого вещества, превращенного в единицу времени
$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{макс}}$	Максимальная скорость в ходе реакции
$\frac{d\alpha}{d\tau}$	Производная по приведенному времени

$\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_0$	Значение производной в начальный момент времени в случае идентичных сферических образцов, подвергаемых одновременному взаимодействию по всей поверхности (гл. 11)
$\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{\text{макс}}$	Максимальное значение производной в ходе процесса
β	Глубина протекания реакции в случае реагирования на одной из плоских поверхностей твердого реагента; определяется по формуле (11.148)
β^*	Произвольно выбранная глубина протекания реакции
γ	Число зародышей на единицу площади поверхности или объема (плотность или концентрация зародышей)
$\gamma' [x, t, g(\theta, \nu_0)]$	Число шаровых сегментов или дисков, вырезанных к моменту времени t на единице площади поверхности в сферических или плоских слоях, расположенных на глубине x , зародышами, появившимися в момент времени θ [закон зародышеобразования выражается функцией $g(\theta, \nu_0)$ (гл. 11)]
γ_0	Плотность или концентрация зародышей в начальный момент времени
$\gamma_I, \gamma_{II}, \dots$	Поверхностная или объемная концентрация химических компонентов I, II, ...
$\gamma_{\text{кал}}$	Отношение теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме
γ_f	Фиктивная (кажущаяся) плотность или концентрация зародышей
$\frac{d\gamma}{dt}$	Удельная скорость зародышеобразования
$\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_\theta$	Удельная скорость зародышеобразования в момент времени θ
$\left(\frac{d\gamma_f}{dt}\right)_\theta$	Фиктивная (кажущаяся) удельная скорость зародышеобразования в момент времени θ
$\frac{d\gamma_p}{dt}$	Первичная скорость зародышеобразования (гл. 12)
$\delta_{\text{кюнд}}$	Доля молекул газа, конденсирующихся на поверхности при столкновении с ней
$\Delta_{\text{поток}}$	Расход жидкости или газа в аппаратах с замкнутым потоком
Δ_F	Расход жидкости или газа (в объеме в единицу времени)
ϵ	Относительное изменение (разность) концентрации, обусловленное диффузионными ограничениями
ϵ_A, ϵ_B	Относительные изменения концентраций веществ A и B
ϵ_{12}	Относительное изменение концентрации H_2 ; $(\epsilon_{\text{H}_2})_2$ или $(\epsilon_{\text{H}_2})_3$ — относительные изменения на этапах 2 и 3 диффузии
$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$	Относительное изменение концентрации H_2O ; $(\epsilon_{\text{H}_2\text{O}})_2$ и $(\epsilon_{\text{H}_2\text{O}})_3$ — относительные изменения на этапах 2 и 3 диффузии
ϵ_P	Относительное изменение концентрации продукта
ϵ_R	Относительное изменение концентрации реагента
ζ	Вспомогательная переменная; отношение a/a_0 (гл. 13)
θ	Данный момент времени, используется в этом значении в качестве переменной интегрирования; характеризует момент времени появления каждого зародыша θ
Θ_C^*	Эмпирический инкремент, определенный по табл. I (приложение 1)
ϑ	Приведенная величина, соответствующая θ (гл. 9); величина, равная $k_j\theta/a_0$ (гл. 11)
κ	Константа (гл. 12); показатель степени модифицированной параболической зависимости (гл. 13)
λ	Параметр, характеризующий отношение двух полуосей b_0 и a_0 зерна
λ_{a_0}	Параметр, характеризующий среднее отношение полуосей b_0 и a_0 зерен размером a_0
λ_j	Характеристический параметр для j -го зерна
$\lambda_{\text{тепл}}$	Теплопроводность, или коэффициент теплопроводности

$\lambda_{\text{тепл } 1}, \lambda_{\text{тепл } 2}$	Теплопроводности веществ 1 и 2
λ_S	Параметр, характеризующий относительную важность диффузии в слое твердого продукта и процессов на поверхности раздела (случай сфер, гл. 13)
λ_P	Аналогичный параметр в случае пластинок (гл. 13)
μ	Параметр, характеризующий отношение двух полуосей c_0 и a_0 зерна
μ_{a_0}	Параметр, характеризующий среднее отношение полуосей c_0 и a_0 зерен размером a_0
μ_j	Характеристический параметр для j -го зерна
$\mu_{\text{вязк}}$	Динамическая вязкость
ν	Число потенциальных центров на единицу площади поверхности или объема (плотность или концентрация потенциальных центров)
ν_0	Начальная плотность или концентрация потенциальных центров
ν_f	Фиктивная (кажущаяся) плотность или концентрация потенциальных центров
ν_l	Линейная плотность потенциальных центров на дислокациях (гл. 12)
$\nu_{\text{вязк}}$	Кинематическая вязкость
ξ	В случае сфер или пластинок — отношение глубины x к a_0 ; в случае образца, подвергаемого взаимодействию на одной из плоскостей, определяется отношением $x/k;t$ (гл. 11)
π_n	Функция (гл. 9)
$\pi_{P(0)}(\tau)$	Функция, определяемая соотношением (10.38)
$\pi_{P(P1)}(\tau)$	Функция, определяемая соотношением (10.67)
π_C^*	Эмпирический инкремент, определяемый по табл. I (приложение 1)
ρ	Плотность
ρ_P	Кажущаяся плотность частицы твердого вещества
ρ_{Pl}	Плотность порошкообразного слоя
ρ_F, ρ_L	Плотности газа и жидкости
ρ_S	Плотность твердого образца
σ	Доля поверхности твердого вещества (или поверхности раздела), участвующая в образовании поверхностного комплекса; переменная Лапласа (гл. 9)
$\sigma_{\text{натяж}}$	Поверхностное натяжение
$\sigma_{\text{H}_2}, \sigma_{\text{H}_2\text{O}}$	Доля поверхности, покрытой H_2 и H_2O
σ_P, σ_R	Доля поверхности, покрытой продуктом P и реагентом R
σ_{SB}	Постоянная Стефана — Больцмана
τ	Приведенное время
τ^*	Приведенное время, соответствующее времени t^*
$\tau_{0,1}, \tau_{0,5}, \tau_{0,9}$	Приведенные времена, соответствующие времени, необходимому для достижения степени превращения 0,1; 0,5 и 0,9
$\tau'_{0,9}$	Приведенная величина [уравнение (8.51)]
τ_{α^*}	Приведенное время, соответствующее степени превращения α^*
Φ_f	Фактор формы
Φ'_f, Φ''_f	Факторы пропорциональности (гл. 12)
Φ	Поток диффузии (число молекул, проходящих за единицу времени через единицу площади некоторой поверхности)
Φ_1	Поток диффузии, соответствующий этапу 1
Φ_{ce}	Поток диффузии, отнесенный к единице площади поверхности внешне-го контура твердого вещества
Φ_{ceA}, Φ_{ceB}	Потоки веществ A и B (см. предыдущее определение)
Φ_{ceP}, Φ_{ceR}	Потоки продукта и реагента
$\Phi_{\text{сруд}}$	Поток, соответствующий соударениям с поверхностью твердого вещества (кинетическая теория)
Φ_i	Поток через поверхность раздела (гл. 13)
$\Phi_{\text{макс}}$	Поток вещества, входящего в уравнение химической реакции с наибольшим стехиометрическим коэффициентом
Φ_A, Φ_B	Потоки диффузии веществ A и B
Φ_P, Φ_R	Потоки диффузии продукта и реагента

ψ	Угол
ω	Приведенная скорость, определяемая как отношение скорости реакции к максимальной скорости, достигаемой в ходе процесса; для теории в гл. 11 равна отношению $\frac{d\alpha}{d\tau}$ и $\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{\text{макс}}$
Δm	Уменьшение массы
$(\Delta m_{\infty})_{\text{теор}}$	Теоретическое уменьшение массы в конце реакции
$(\Delta p_{\text{H}_2\text{O}})_1$	Разность давлений пара, устанавливающаяся между входом и выходом из реактора при протекании жидкости или газа по замкнутому циклу (этап 1 в переносе вещества)
ΔC	Разность концентраций между данной и равновесной концентрацией
ΔC_i	Разность концентраций между данной и равновесной концентрацией на поверхности
ΔG	Разность свободных энергий между двумя состояниями (отнесена к 1 молю)
ΔG_c	Разность свободных энергий образования критического зародыша
ΔG_c^0	Разность стандартных свободных энергий образования критического зародыша
ΔG_j	Разность свободных энергий образования зародыша, содержащего j молекул
$(\Delta G_j)_{\text{макр}}, (\Delta G_j)_{\text{микр}}$	Составляющие приведенной выше разности свободных энергий
ΔG_j^0	Разность стандартных свободных энергий образования зародыша, содержащего j молекул
$\Delta T_{\text{тепл}}$	Разность температур, которая наблюдалась бы, если бы теплообмен осуществлялся только за счет теплопроводности (с газообразной фазой)
$\Delta T_{\text{конт}}$	Разность температур, которая наблюдалась бы, если бы теплообмен осуществлялся только путем контакта с дном реактора
$\Delta T_{\text{ст}}$	Разность температур между двумя поверхностями стенки реактора
$\Delta T_{\text{изл}}$	Разность температур, которая наблюдалась бы, если бы теплообмен осуществлялся только путем излучения

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА*

- Allen T.*, Particle Size Measurement, Chapman and Hall, London, 1968.
Galwey A. K., Chemistry of Solids, Chapman and Hall, London, 1967.
Хауффе К., Реакции в твердых телах и на их поверхности, т. I, ИЛ, М., 1962; т. II, ИЛ, М., 1963.
Jackson K. A., Current Concepts in Crystal Growth from the Melt; dans «Progress in Solid State Chemistry» (ed. Reiss H.), 4, Pergamon, Oxford, 1967, p. 53—80.
Vignes A., Théorie du calcul des réacteurs hétérogènes gaz-solide, École Nationale Supérieure des Industries Chimiques et Association des Anciens Élèves de l'I.C.N. et de l'E.N.S.I.C., Nancy, 1967.
Rao C. N. R., Rao K. J., Phase Transformation in Solids; dans «Progress in Solid State Chemistry» (ed. Reiss H.), 4, Pergamon, Oxford, 1967, p. 131—185.
Стрикленд-Констэбл Р. Ф., Кинетика и механизм кристаллизации, Изд. «Недра», Л., 1971.

* Этот список литературы, не цитированной в книге, предложен автором.

Содержание

Предисловие	5
Из предисловия к французскому изданию	7
Из предисловия автора к русскому изданию	11

Глава 1

Введение

1.1. Гетерогенные реакции	14
1.2. Общие закономерности гетерогенных реакций	16
1.3. Кинетика гетерогенных реакций	19
1.4. Кинетическое исследование химических процессов	20

Глава 2

Общие положения

2.1. Твердый реагент	23
2.2. Общая характеристика процессов превращения твердых веществ	28
Литература	37

Глава 3

Развитие процессов на поверхности раздела.

Основные параметры

3.1. Образование реакционной поверхности раздела	39
3.1.1. Зародышеобразование	40
3.1.1.1. Зародышеобразование в физических процессах	42
3.1.1.2. Зародышеобразование в химической реакции	44
3.1.2. Кинетическое описание процессов зародышеобразования	47
3.1.3. Появление зародышей в зависимости от времени	48
3.1.3.1. Теоретическое рассмотрение процессов зародышеобразования в химической реакции	48
3.1.3.2. Период индукции	51
3.1.3.3. Формальные законы появления зародышей	51
3.1.3.4. Область применимости законов зародышеобразования	59
3.1.4. Влияние экспериментальных условий	60
3.1.5. Выводы	60
3.2. Продвижение реакционной поверхности раздела	61
3.2.1. Скорость продвижения поверхности раздела	61
3.2.2. Параметры, определяющие скорость на поверхности раздела	65
3.2.3. Влияние концентрации или давления	66
3.2.3.1. Фазовые переходы	66
3.2.3.2. Растворение и осаждение	68
3.2.3.3. Химические реакции в системах, в которых существует взаимодействие между поверхностью раздела и частицами жидкости или газа	68
3.2.4. Влияние температуры	74
3.2.4.1. Испарение и конденсация	74
3.2.4.2. Аллотропные превращения	74
3.2.4.3. Химические реакции	75
3.2.5. Влияние размеров зародышей	75

3.3. Развитие реакционной поверхности раздела: протекание явлений при наложении процессов образования и продвижения поверхности раздела	75
3.3.1. Ход процесса на начальных стадиях	76
3.3.1.1. Рост зародышей	76
3.3.1.2. Зависимость количества прореагировавшего реагента от времени	77
3.3.1.3. Случай мнимого периода индукции	80
3.3.2. Перекрывание зародышей и уничтожение потенциальных центров зародышеобразования	81
3.3.3. Конечный период реакции	82
3.4. Выводы	83
Литература	84

Глава 4

Установление чисто химической стадии. Выбор аппаратуры

4.1. Введение	85
4.2. Типы реакторов	86
4.2.1. Реакторы с неподвижным слоем	87
4.2.1.1. Общие соображения	87
4.2.1.2. Диффузия вещества: введение в теорию реакторов с неподвижным слоем	88
4.2.1.3. Передача тепла	97
4.2.1.4. Применение реакторов с неподвижным слоем	97
4.2.2. Реакторы с проходным слоем	100
4.2.2.1. Введение в теорию	101
4.2.2.2. Обсуждение	102
4.2.3. Реакторы с подвижным слоем	104
4.2.4. Общие соображения	107
4.3. Принципы конструирования аппаратуры	108
4.3.1. Статические системы	110
4.3.1.1. Установки с выносной измерительной ячейкой: общие соображения	111
4.3.1.2. Установки с выносной измерительной ячейкой: приближенное рассмотрение	112
4.3.1.3. Установки с выносной ловушкой	115
4.3.1.4. Выводы	116
4.3.2. Статические системы с рециркуляцией	117
4.3.3. Динамические системы	118
4.4. Выводы	119
Литература	120

Глава 5

Установление чисто химической стадии. Выбор условий измерения

5.1. Введение	122
5.2. Реальный смысл величин, измеряемых с помощью экспериментальных приборов	122
5.2.1. Перенос вещества	122
5.2.1.1. Этап 1: поступление реагента в объем жидкости или газа, в котором находится твердое вещество	123
5.2.1.2. Этап 2: подход реагента к внешнему контуру порошка твердого вещества	124
5.2.1.3. Этап 3: диффузия в пористом слое к внешнему контуру каждого зерна	125
5.2.1.4. Этап 4: диффузия к реакционной поверхности раздела	125
5.2.1.5. Элементы классификации	126
5.2.2. Процессы передачи тепла	126
5.2.2.1. Теплопередача между внешней средой и средой, в которой находится твердое вещество	126
5.2.2.2. Теплопередача между средой, в которой находится твердое вещество, и внешним контуром твердого тела	126
5.2.2.3. Теплопередача внутри порошкообразного реагента	127
5.2.2.4. Теплопередача в зерне	127
5.2.2.5. Выводы	127

5.2.3. Пути рационального исследования условий работы аппаратуры . . .	127
5.3. Приближенный расчет аппаратуры	129
5.3.1. Общее описание квазистационарной диффузии	129
5.3.1.1. Случай только жидкого или газообразного вещества	129
5.3.1.2. Случай двух жидких или газообразных реагентов, один из которых не участвует в реакции	130
5.3.1.3. Случай, когда реагент и образующийся продукт — жидкие или газообразные	132
5.3.1.4. Другие случаи	134
5.3.1.5. Использование обобщенных результатов	134
5.3.2. Реакторы с неподвижным слоем	135
5.3.2.1. Этап 1	135
5.3.2.2. Этап 2	137
5.3.2.3. Этап 3	150
5.3.2.4. Передача тепла	153
5.3.3. Реакторы с проходным слоем	159
5.3.4. Реакторы с подвижным слоем	159
5.3.5. Диффузия в зернах	160
5.3.5.1. Диффузия в порах реагента	160
5.3.5.2. Диффузия в пористом продукте реакции	162
5.3.6. Выводы	162
5.4. Экспериментальная проверка расчетов конструкций реакторов	163
5.4.1. Неопределенность эксперимента	163
5.4.2. Реакторы с неподвижным слоем	167
5.4.2.1. Этап 1	167
5.4.2.2. Этап 2	169
5.4.2.3. Этап 3	170
5.4.3. Реакторы с проходным слоем	173
5.4.3.1. Этап 1	173
5.4.3.2. Этап 2' :	173
5.4.4. Реакторы с подвижным слоем	173
5.4.4.1. Реакторы с перемешиванием для проведения реакций между твердым веществом, жидкостью и газом	174
5.4.4.2. Реактор с перемешиванием для изучения реакций между твердым веществом и газом	183
5.4.5. Диффузия в зернах реагента	184
5.4.6. Роль экспериментальных исследований	186
5.5. Выводы	186
Литература	187

Глава 6

Выбор образца твердого вещества

6.1. Основные положения	189
6.1.1. Типичность образца	189
6.1.2. Совместимость с условиями эксперимента	190
6.1.3. Требования, необходимые для проведения глубокого кинетического анализа	192
6.2. Способы воздействия	192
6.3. Выводы	195
Литература	195

Глава 7

Принципы определения кинетических констант

7.1. Введение	197
7.2. Предварительные исследования	198
7.3. Общий обзор методов кинетического исследования	206
7.4. Выделение основных процессов	207
7.4.1. Кинетическое исследование образования реакционной поверхности раздела	207
7.4.2. Кинетическое исследование развития реакционной поверхности раздела	208

7.4.2.1. Выделение посредством вырождения	209
7.4.2.2. Метод, основанный на сравнении с измерениями в стандартных условиях, и родственные методы	210
7.4.2.3. Естественное зародышеобразование в стандартных условиях	213
7.4.2.4. Искусственное зародышеобразование	215
7.4.2.5. Сравнение с эмпирическими методами исследования	217
7.4.3. Возможности методов выделения для исследования химических процессов	218
7.5. Анализ явления в целом	219
7.5.1. Общие принципы	219
7.5.2. Применение приведенных координат в кинетике гетерогенных реакций	220
Литература	222

Глава 8

Одновременное вступление в реакцию всей поверхности образца

8.1. Введение	223
8.2. Реакция с участием одного зерна: влияние соотношения размеров	225
8.2.1. Основы расчета	225
8.2.2. Вывод формул	228
8.2.3. Расчет графиков, связанных с влиянием относительных размеров зерна	229
8.2.4. Частные случаи	232
8.2.5. Выводы	235
8.3. Реакция совокупности зерен, характеризующихся различными относительными размерами	236
8.4. Реакция образца, состоящего из зерен различных размеров: влияние гранулометрии	237
8.4.1. Определение гранулометрического распределения	237
8.4.2. Вывод формул	238
8.4.3. Применение к некоторым типичным случаям	240
8.4.3.1. Образцы, состоящие из зерен, сокращающихся гомотетично	240
8.4.3.2. Образцы, состоящие из зерен, в которых реакция развивается только в одном направлении	246
8.5. Применения	248
8.5.1. Восстановление окиси цинка: вычисление удельной скорости реакции на поверхности раздела	248
8.5.2. Восстановление окиси кадмия: использование графиков в приведенных координатах	250
8.5.3. Растворение каолинитов в соляной кислоте: применение теоретических графиков для интерпретации аномальных явлений	252
8.6. Выводы	255
Литература	257

Глава 9

Зародышеобразование в жидкой или газообразной среде

9.1. Введение	258
9.2. Основные формулы	260
9.2.1. Зародышеобразование без разветвления	260
9.2.2. Зародышеобразование с разветвлением	261
9.3. Общее решение основных уравнений	262
9.3.1. Использование преобразования Лапласа	262
9.3.1.1. Случай первичного зародышеобразования, происходящего с постоянной скоростью или по степенному закону	262
9.3.1.2. Мгновенное первичное зародышеобразование	263
9.3.1.3. Общий обзор	264
9.3.2. Применение разложения в ряд	264

9.3.2.1. Общее решение	264
9.3.2.2. Область сходимости	266
9.3.2.3. Общий обзор	266
9.4. Рабочие формулы	267
9.4.1. Зародышеобразование без разветвления	267
9.4.1.1. Мгновенное зародышеобразование	267
9.4.1.2. Зародышеобразование с постоянной скоростью ($q = 0$)	267
9.4.1.3. Зародышеобразование по степенному закону ($q = 1$)	269
9.4.1.4. Зародышеобразование по степенному закону ($q = 2$)	269
9.4.1.5. Таблицы и графики	269
9.4.2. Зародышеобразование с разветвлением	275
9.5. Выводы	275
Литература	276

Глава 10

Зародышеобразование в объеме твердого реагента

10.1. Введение	277
10.2. Основы расчета	279
10.2.1. Возникновение и рост зародышей	279
10.2.2. Понятие о фиктивной степени превращения	279
10.2.2.1. Определение фиктивной степени превращения	279
10.2.2.2. Соотношение между реальной и фиктивной степенями превращения	281
10.3. Кинетика процесса	283
10.3.1. Зародышеобразование с равномерным распределением вероятности в объеме реагента	283
10.3.1.1. Зародышеобразование с постоянной скоростью и зародышеобразование по степенному закону	283
10.3.1.2. Другие типы зародышеобразования с равномерным распределением вероятности по объему	287
10.3.2. Зародышеобразование в присутствии потенциальных зародышей	287
10.3.2.1. Зародышеобразование по закону первого порядка или по степенному закону; общая формула	288
10.3.2.2. Зародышеобразование по закону первого порядка	288
10.3.2.3. Зародышеобразование по степенному закону ($q_g = 1$)	296
10.3.2.4. Другие типы зародышеобразования по степенному закону	305
10.3.2.5. Общий случай	305
10.3.3. Зависимость кинетики реакции от дисперсности реагента	306
10.4. Выводы	307
Литература	309

Глава 11

Зародышеобразование на поверхности твердого реагента

11.1. Введение	311
11.2. Основы расчета	313
11.3. Образцы, состоящие из сферических частиц	316
11.3.1. Общие формулы	316
11.3.1.1. Фиктивная скорость зародышеобразования	318
11.3.1.2. Степень превращения сферических слоев	319
11.3.1.3. Глубина протекания реакции	324
11.3.2. Мгновенное зародышеобразование	325
11.3.2.1. Ход процесса	325
11.3.2.2. Начальный и конечный периоды	333
11.3.2.3. Использование результатов	334
11.3.3. Зародышеобразование с постоянной скоростью	343
11.3.3.1. Развитие процесса	344
11.3.3.2. Начальный и конечный периоды	350
11.3.3.3. Использование полученных результатов	352
11.3.4. Другие законы зародышеобразования	360

11.3.5.	Приближенное рассмотрение	361
11.3.5.1.	Общие формулы	361
11.3.5.2.	Мгновенное зародышеобразование	363
11.3.5.3.	Зародышеобразование с постоянной скоростью	364
11.3.5.4.	Зародышеобразование по степенному закону	364
11.3.5.5.	Область применимости формул в общем случае	366
11.3.5.6.	Выводы	366
11.3.6.	Образцы, состоящие из сферических зерен разных размеров	367
11.4.	Образцы, состоящие из пластинок	368
11.4.1.	Общие формулы	368
11.4.1.1.	Степень превращения слоев, расположенных на глубине x	369
11.4.1.2.	Выражение для общей глубины протекания реакции	372
11.4.2.	Мгновенное зародышеобразование и зародышеобразование с постоянной скоростью	373
11.4.2.1.	Мгновенное зародышеобразование	373
11.4.2.2.	Зародышеобразование с постоянной скоростью	375
11.4.3.	Приближенное рассмотрение	376
11.5.	Протекание реакции на плоской поверхности	379
11.5.1.	Общая формула	380
11.5.2.	Мгновенное зародышеобразование	381
11.5.3.	Зародышеобразование с постоянной скоростью	382
11.5.4.	Использование результатов	382
11.6.	Экспериментальные примеры	383
11.6.1.	Восстановление окиси никеля водородом	383
11.6.1.1.	Восстановление окиси никеля, инициируемое искусственным зародышеобразованием	384
11.6.1.2.	Восстановление окиси никеля в случае естественного зародышеобразования	386
11.6.1.3.	Интерпретация изменения реакционной способности образцов в результате предварительной обработки	389
11.6.2.	Восстановление окиси меди водородом	393
11.6.2.1.	Определение кинетических параметров	394
11.6.2.2.	Оценка размера искусственных зародышей	395
11.6.2.3.	Наблюдения с помощью электронного микроскопа	396
11.7.	Выводы	400
	Литература	401

Глава 12

Зародышеобразование по разветвленному цепному механизму

12.1.	Введение	402
12.2.	Проверка существующих теорий	402
12.2.1.	Теория Гарнера и Хайлса	403
12.2.2.	Теории Проута и Томпкинса	403
12.2.3.	Теория Хилла	404
12.2.4.	Теории Хасимото	406
12.2.5.	Другие теории	407
12.3.	Общие черты рассмотренных теорий	407
12.4.	Теории цепного зародышеобразования для нитевидных зародышей	408
12.4.1.	Зародышеобразование	408
12.4.1.1.	Общее описание зародышеобразования	408
12.4.1.2.	Вывод формул, описывающих зародышеобразование	409
12.4.2.	Превращение твердого вещества за счет развития зародышей	413
12.4.2.1.	Расчет кажущегося объема превращенной части реагента	413
12.4.2.2.	Расчет действительной степени превращения	414
12.4.3.	Кинетические формулы	414
12.4.3.1.	Мгновенное зародышеобразование	415
12.4.3.2.	Зародышеобразование по реакции первого порядка за счет активации потенциальных центров или зародышеобразование по реакции нулевого порядка, происходящее с одинаковой вероятностью	415
12.4.3.3.	Зародышеобразование по степенному закону, происходящее с одинаковой вероятностью	416

12.4.3.4. Сводная таблица	417
12.4.4. Таблицы и номограммы	417
12.5. Теории цепного зародышеобразования для зародышей в форме дисков . . .	428
12.5.1. Зародышеобразование	428
12.5.1.1. Общее описание зародышеобразования	428
12.5.1.2. Вывод формул, описывающих зародышеобразование	429
12.5.2. Превращение твердого вещества за счет развития зародышей	431
12.5.3. Кинетические уравнения	431
12.5.3.1. Зародыши не утолщаются	431
12.5.3.2. Зародыши утолщаются	432
12.5.4. Использование уравнений	433
12.6. Распространение теории на сферические зародыши	435
12.6.1. Мгновенное первичное зародышеобразование	435
12.6.2. Первичное зародышеобразование с постоянной скоростью	435
12.6.3. Первичное зародышеобразование по степенному закону ($q_g = 1$)	436
12.6.4. Первичное зародышеобразование по степенному закону ($q_g = 2$)	436
12.6.5. Первичное зародышеобразование по степенному закону ($q_g = 3$)	436
12.6.6. Графики	436
12.6.7. Замечания	436
12.7. Выводы	436
Литература	442

Глава 13

Дополнения

13.1. Роль диффузии и химических процессов на поверхности раздела	444
13.1.1. Реагент в форме пластинки	445
13.1.2. Реагент в форме сферы	447
13.1.3. Изменения термического инкремента	450
13.1.4. Выводы	450
13.2. Различные случаи начального ускорения гетерогенных превращений	451
Литература	452

Глава 14

Выводы

Общие замечания	453
Изучение гетерогенных реакций	453
Физические измерения	454
Кинетический анализ	455
Перспективы	457

Приложение I

Краткие сведения по расчету переноса вещества и тепла

1.1. Диффузия	459
1.1.1. Газ: диффузия в объеме	459
1.1.1.1. Определение коэффициента диффузии в бинарной смеси	459
1.1.1.2. Зависимость коэффициента диффузии от температуры	460
1.1.1.3. Зависимость коэффициента диффузии от давления	460
1.1.1.4. Диффузия в смеси, содержащей больше двух компонентов	460
1.1.2. Газ: диффузия в режиме Кнудсена	460
1.1.2.1. Коэффициент диффузии в режиме Кнудсена	461
1.1.2.2. Коэффициент диффузии в смешанном режиме	461
1.1.3. Жидкости	461
1.1.3.1. Определение коэффициентов диффузии в бинарной смеси	461
1.1.3.2. Зависимость коэффициента диффузии от температуры	461
1.2. Теплопроводность	462
1.2.1. Газ	462
1.2.1.1. Определение коэффициента теплопроводности	462
1.2.1.2. Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры	462
1.2.1.3. Зависимость коэффициента теплопроводности от давления	462
1.2.1.4. Коэффициент теплопроводности смесей	463

1.2.2. Жидкости	463
1.2.2.1. Определение коэффициента теплопроводности	463
1.2.2.2. Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры и давления	463
1.2.2.3. Коэффициент теплопроводности жидких смесей	463
1.2.3. Твердые вещества	464
1.3. Вязкость	464
1.3.1. Газ	464
1.3.1.1. Определение вязкости	464
1.3.1.2. Зависимость вязкости от температуры и давления	464
1.3.1.3. Вязкость смесей	465
1.3.2. Жидкости	465
1.4. Дополнительные данные: критические константы	465
1.5. Перенос с помощью излучения: суммарный фактор излучения	466
1.6. Некоторые характеристики наиболее распространенных веществ	467
Литература	473
<i>Приложение 2</i>	475
<i>Приложение 3</i>	483
Численные значения функций α и $d\alpha/d\tau$, рассчитанных по формулам (11.31) и (11.32)	483
<i>Приложение 4</i>	498
Численные значения функций α и $d\alpha/d\tau$, рассчитанных по формулам (11.62.1), (11.62.2) и (11.63.1), (11.63.2)	498
<i>Приложение 5</i>	520
Функция $f(X) \int_0^X e^{\xi^2} d\xi$	520
Замечания по табулированию интеграла $\int_0^X e^{\xi^2} d\xi$	521
Список обозначений	534
Дополнительная литература	546

Б. ДЕЛЬМОН
**Кинетика гетерогенных
реакций**

Редактор *С. К. Оганесян*
Художник *В. Э. Казакевич*
Художественный редактор *Н. Г. Блинов*
Технический редактор *В. П. Сизова*

Сдано в набор 1/II 1972 г. Подписано к печати 24/VII 1972 г.
Бумага № 170×108¹/₁₆=17,38 бум. л., 48,65 усл. печ. л.
Уч.-изд. л. 45,52. Изд. № 3/6065. Цена 4 р. 90 к. Зак. 0142

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Трудового Красного Знамени
Московская типография № 7 «Искра революции»
Главполиграфпрома Комитета по печати
при Совете Министров СССР
г. Москва, Трехпрудный пер., 9

