

2. Моделювання термодинаміки і кінетики хімічних взаємодій

2.1. Статичні моделі

До статичних моделей можна віднести термодинамічні розрахунки різних систем. Такі розрахунки можуть бути самоціллю, а моделювання в цьому випадку зводиться до дослідження впливу на вихідну термодинамічну характеристику варіювання параметрів стану системи (температури, тиску, концентрацій), тобто воно є варіативним моделюванням стану системи. Частіше за все подібні розрахунки виконуються як допоміжні і входять в задачу, що вирішується більш складними динамічними моделями.

Широко практикуються розрахунки рівноваги хімічних реакцій, а саме: визначення константи рівноваги реакції і рівноважних складів співіснуючих фаз системи.

Як відомо, рівняння ізотерми Вант-Гоффа зв'язує, на основі теорії термодинамічних потенціалів Гіббса, константу рівноваги (K_i) і зміну енергії Гіббса (ΔG)

$$\Delta G = RT \ln K_{\pi} - RT \ln K_i = \Delta H - T \Delta S, \quad (1.8)$$

де $K_{\pi} = \prod c_{i,0}$ - вираз, аналогічний константі рівноваги, але для початкового стану системи.

У таблицях фізико-хімічних величин приводяться значення ΔH^0 реакцій утворення речовин і ентропії (S^0) в стандартному стані, а також залежність теплоємності від температури у вигляді рядів. Цих даних досить, щоб знайти залежність ΔH^0 , ΔS^0 і ΔG^0 від температури

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T \Delta S_T^{\circ} = \Delta H_{T_0}^{\circ} + \int_{T_0}^T \Delta C_P - T(\Delta S_{T_0}^{\circ} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT). \quad (1.9)$$

Стандартні умови підбираються таким чином, щоб $K_{\pi} = 1$, (тобто початкові концентрації всіх реагентів рівні 1) і тоді (8) перетвориться в

$$\Delta G_T^{\circ} = -RT \ln K_i. \quad (1.10)$$

Використання ЕОМ, дозволяє набувати точного значення залежності константи рівноваги від температури, без всяких наближень і інтерполяційних таблиць, наприклад, відомих таблиць Тьомкіна-Шварцмана.

При наявності температурної залежності приведеної енергії Гіббса ($\Phi = \frac{G^{\circ} - H_0^{\circ}}{T}$), значення якої знаходять за спектральним даними індивідуальних речовин, можна легко розрахувати значення констант рівноваги реакцій без необхідності обліку фазових перетворень.

$$\Phi = \frac{G^{\circ} - H_0^{\circ}}{T} = \frac{(H_f^{\circ} - TS_T^{\circ}) - H_0^{\circ}}{T} = \frac{H_T^{\circ} - H_0^{\circ}}{T} - S_T^{\circ} = \frac{1}{T} \int_{T_0}^T C_P dT - \int_{T_0}^T \frac{C_P}{T} dT; \quad (1.11)$$

$$D\Phi = \frac{\Delta G^{\circ} - \Delta H_0^{\circ}}{T}, \quad (1.12)$$

$$\text{звідки:} \quad \Delta G_T^{\circ} = \Delta H_0^{\circ} + T D\Phi; \quad (1.13)$$

тут $\Delta H_0^{\circ} = \Delta H_i^{\circ} - (H_0^{\circ} - H_i^{\circ})$ – стандартний тепловий потік при $T = 0$ К.

Такі розрахунки істотно полегшуються при використанні ЕОМ. Задача моделювання виступає в цьому випадку як розрахунок в режимі варіювання параметрами, що задаються. Далі будуть розглянуті приклади моделювання термодинамічних систем різної складності.

Приклад [15]. Нехай потрібно знайти ΔG^0_{1000} і константу рівноваги реакції $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$.

З довідника знаходимо для 1000К:

Речовина	Φ , Дж/мольК	ΔH^0_0 , Дж/моль
O_2	212,090	0
CO	204,079	-113,88
CO_2	226,409	-393,229

$$\Delta H^0_0 = -2 \cdot 393,229 - 2 \cdot (-113,88) = -558,696 \text{ кДж};$$

$$D\Phi = 2 \cdot 226,409 - 2 \cdot 212,090 - 204,079 = -167,43 \text{ Дж/К}.$$

З (6) знаходимо: $\Delta G^0_{1000} = -558696 + 1000 \cdot 167,43 = -391268 \text{ Дж}$, а $K_{1000} = 2,7446 \cdot 10^{20}$. До речі, потрібно пам'ятати, що дуже велика відмінність константи рівноваги від 1 свідчить про практичну безповоротність реакції.

Склад газової фази для даної реакції в стані рівноваги можна знайти, якщо, крім температури, задані ще 2 параметри: наприклад, тиск і початковий склад. Необхідне число параметрів визначаємо за правилом фаз Гіббса.

Незважаючи на свою назву наука термодинаміка, як правило, вивчає статичний стан системи, оцінюючи стан рівноваги. Її так і називають - рівноважною термодинамікою. Час не входить в число параметрів, якими оперує термодинаміка. Але вже в минулому віці Р. Клаузіус (в 1850 р) і Вільям Томпсон (Кельвін) (в 1854 р) поклали початок застосуванню термодинаміки до нерівноважних систем. З'явився і розвинувся новий напрям - нерівноважна термодинаміка (1922 р - Де Донде, 1931 р - Онзагер, 1967 р - І. Пригожин). У ній використовується параметр «час» і її моделі - динамічні. Можна вважати, що нерівноважна термодинаміка знаходиться на стику рівноважної термодинаміки і кінетики й дозволяє їх об'єднувати.

2.2. Хімічна (формальна) кінетика

Кінетика вивчає розвиток процесів у часі, тобто їх швидкість. Процес - це зміна стану системи, пов'язана із зміною хоч би одного параметру її стану. Швидкість хімічної реакції - основне поняття кінетики. Вона визначається як кількість речовини, що реагує за одиницю часу в одиниці реакційного простору (об'єму, поверхні)

$$v_{i,V} = \frac{dn_i}{Vdt} \text{ або } v_{i,S} = \frac{dn_i}{Sdt}; \quad (1.14)$$

тут n_i - число молей або маса речовини i , V - об'єм, S - реакційна поверхня.

У випадку $V = \text{const}$ можна замінити $n_i/V = C_i$ і тоді:

$$v_i = \frac{dC_i}{dt}. \quad (1.15)$$

Реакції, що протікають в одну стадію, називають *простими*. До найпростіших *складних* реакцій відносяться реакції трьох типів:

1. Оборотні;
2. Паралельні;
3. Послідовні.

Оборотні реакції мають дві стадії – пряму і зворотну. У паралельних реакціях спостерігаються декілька паралельних стадій утворення двох і більше продуктів. У послідовних реакціях – продукт першої стадії частково витрачається у другій, продукт другої стадії – в третій і т.д. При цьому всі стадії розвиваються одночасно.

Швидкість простої реакції простіше за все відносити до 1 молю реагенту, тобто вона зворотно пропорційна стехіометричному коефіцієнту рівняння реакції. Так, наприклад, для реакції $aA + bB = dD$ швидкість зміни реагентів (v_i) і швидкість реакції (v) співвідносяться:

$$v = v_A/a = v_B/b = v_D/d \quad (1.16)$$

Щоб швидкість була позитивною, у вираженні для швидкості ставиться мінус, якщо речовина витрачається, і плюс, якщо утворюється. З урахуванням (16) маємо:

$$v_A = -akC_A; \quad v_B = -bkC_A; \quad v_D = dkC_A, \quad (1.17)$$

тут k - константа швидкості хімічної реакції.

Прості реакції насправді можуть складатися з декількох стадій і, таким чином, також є складними. Але, якщо проміжні продукти повністю витрачаються за розвитком реакції, то ці стадії можна об'єднати для спрощення опису процесу.

Показник ступеню концентрації в кінетичному рівнянні реакції називають порядком реакції за даним елементом, а сума всіх показників ступенів концентрацій реагентів цього рівняння називають порядком реакції. Порядок реакції укладається в інтервал $0 \div 3$. Порядок має кожна стадія реакції окремо, наприклад, пряма реакція може мати перший порядок, а зворотна – другий. Порядок реакції може бути дробовим. Величину порядку реакції встановлюють з експерименту із залежності швидкості від концентрації.

Розглянемо декілька прикладів.

Безповоротна реакція першого порядку $A \rightarrow B + C$

Якщо через a визначити початкову кількість речовини А, а через x – кількість речовини А, витраченої до моменту τ , то швидкість реакції запишеться

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x) \quad \text{або} \quad \frac{dx}{dt} = k(a-x). \quad (1.18)$$

Розділяючи змінні і інтегруючи в межах, $0 \div x$ і $0 \div \tau$, отримаємо:

$$-\ln(a-x) + \ln a = k\tau, \quad (1.19)$$

звідки:
$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}; \quad (1.20)$$

$$x = a(1 - e^{-k\tau}). \quad (1.21)$$

Щоб перейти до концентрацій, треба розділити (21) на об'єм V

$$C = C_0(1 - e^{-k\tau}). \quad (1.22)$$

Безповоротна реакція другого порядку $A + B \rightleftharpoons C + D$

Нехай в початковому стані є a молей речовини A і b молей речовини B . Якщо до моменту τ , прореагує x молей A (а, отже, і x молей B), то при $V = \text{const}$ можна записати

$$-\frac{d(a-x)}{Vdt} = k \cdot \frac{(a-x)}{V} \frac{(b-x)}{V}, \quad (1.23)$$

яке перетворюємо в:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x), \quad (1.24)$$

де $k = k'/V$.

Розділивши змінні і проінтегрувавши (24) методом невизначених коефіцієнтів у межах $0 \div x$ і $0 \div \tau$, отримаємо:

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a} = kt. \quad (1.25)$$

Оборотна реакція першого порядку $A \rightleftharpoons B$

Оборотна реакція протікає одночасно в прямому і зворотному напрямках.

Сумарна швидкість такої реакції дорівнює різниці швидкостей прямої і зворотної реакцій

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b+x). \quad (1.26)$$

Тут: k_1 і k_2 - константи швидкостей прямої і зворотної реакції; a і b - початкові кількості молей речовин A і B .

Перетворюємо (26) в:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) \left(\frac{(k_1 a - k_2 b)}{k_1 + k_2} - x \right). \quad (1.27)$$

Його рішенням буде:

$$\ln \frac{Z-x}{Z} = -(k_1 + k_2)t, \quad (1.28)$$

де $Z = \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2}$. Воно чисельно рівне x^* - числу молей, що прореагували до моменту настання рівноваги (див. (27), коли швидкість дорівнює 0).

З (28) знайдемо залежність:

$$x = Z(1 - e^{-(k_1 + k_2)t}). \quad (1.29)$$

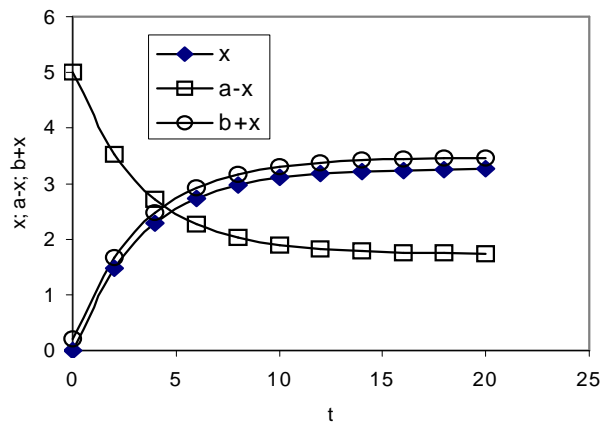


Рис. 1.2. Приклад протікання оборотної реакції ($a=5, b=0,2; k_1=0,2; k_2=0,1$)

Паралельні безповоротні реакції $A \rightarrow B$ і $A \rightarrow C$

Для швидкості першої і другої реакції запишемо:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1(a-x) \quad \text{і} \quad \frac{dx_2}{dt} = k_2(a-x), \quad (1.30)$$

де x_1 і x_2 – числа молей речовин В і С, що утворилися до моменту τ , $x = x_1 + x_2$ загальне число молей А, що прореагували, k_1 і k_2 - константи швидкостей 1-ї і 2-ї реакцій.

Тоді
$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = k_1(a-x) + k_2(a-x) = (k_1 + k_2)(a-x) \quad (1.31)$$

Рішенням (31) буде
$$x = a(1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \quad (1.32)$$

Розділивши рівняння швидкостей першої і другої реакції (30) один на одну, і проінтегрувавши результат, маємо

$$x_1 k_2 = x_2 k_1, \quad \text{звідки: } x_1 = k_1 x / (k_1 + k_2), \quad \text{а} \quad x_2 = k_2 x / (k_1 + k_2). \quad (1.33)$$

Послідовні реакції $A \rightarrow B \rightarrow C$

Розглянемо найбільш простий випадок протікання двох послідовних безповоротних реакцій. Нехай в початковому стані при $\tau = 0$ маємо a молей речовини А. До моменту τ залишилося $a - x$ молей речовини А, з'явилося y молей речовини С і накопичилося $x - y$ молей В.

Тоді згідно (18) маємо
$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x), \quad (1.34)$$

з якого слідує
$$(a-x) = a e^{-k_1 t}. \quad (1.35)$$

Швидкість накопичення речовини В

$$\frac{d(x-y)}{dt} = k_1(a-x) - k_2(x-y). \quad (1.36)$$

Рішення цього рівняння [14] має вигляд:

$$x - y = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \quad (1.37)$$

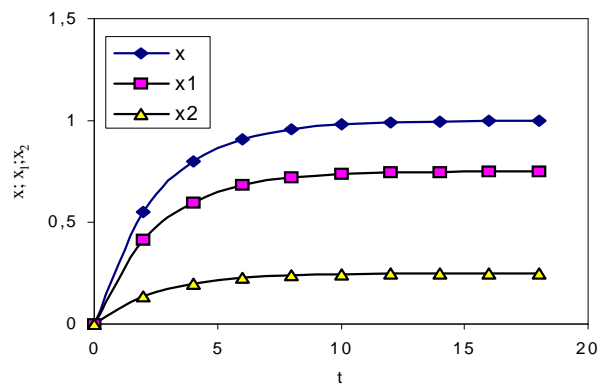


Рис. 1.3. Приклад протікання паралельної реакції ($a=1, k_1=0,3; k_2=0,1$)

З (37) і (35) знаходимо у

$$y = a \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right). \quad (1.38)$$

Залежність залишкової кількості речовини А ($a-x$), кількості проміжної речовини В ($x-y$) і кількості речовини С (y) від часу протікання реакції для довільно взятих початкових даних і констант показані на рис 1.4.

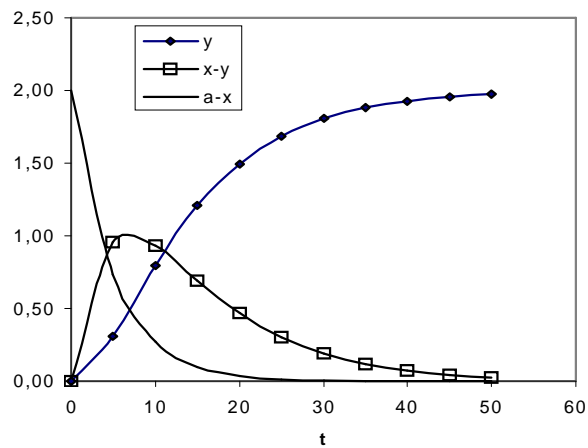


Рис. 1.4. Приклад протікання послідовної реакції ($a=2, k_1=0,2; k_2=0,1$)

2.3. Явища переносу

Дифузійна кінетика

Основними законами дифузійної кінетики є перший і другий закони Фіка.

У диференціальній формі для дифузії одного напрямку вони мають наступний вигляд:

$$\text{Перший закон Фіка} \quad \frac{\partial n}{\partial t} = -D \frac{\partial C}{\partial x} . \quad (1.39)$$

$$\text{Другий закон Фіка} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} . \quad (1.40)$$

Рівняння (39) дозволяє визначити швидкість потоку речовини, проникаючої через одиницю поверхні тіла при стаціонарному стані потоку. ушійною силою дифузійного потоку є градієнт концентрацій ($\frac{\partial C}{\partial x}$). Вплив природи компонентів системи, температури і тиску враховується за допомогою коефіцієнту дифузії (D).

Рівняння другого закону Фіка (40) дає розподіл концентрацій в середовищі вздовж напрямку дифузійного потоку. Воно визначає накопичення речовини в даній точці середи у часі. Тобто це рівняння нестационарного стану потоку.

Для трьохмірної дифузії рівняння (40) приймає вигляд

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} , \quad (1.41)$$

якщо середа ізотропна, то коефіцієнти дифузії вздовж напрямів x , y , z рівні між собою: $D_x = D_y = D_z = D$ і тоді

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) . \quad (1.42)$$

Для сферичного тіла з центральною симетрією в полярних координатах (42) приводиться до вигляду:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) . \quad (1.43)$$

Аналогічно, для циліндричного тіла з осьовою симетрією із закритими торцями, рівняння дифузії виглядає таким чином:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) . \quad (1.44)$$

Дифузійний потік може бути стаціонарним або нестационарним. У першому випадку в елементарний об'єм проникає стільки речовини, скільки і виходить з нього, тобто накопичення речовини всередині вказаного об'єму не відбувається ($\frac{\partial C}{\partial t} = 0$). Тоді:

$$\text{- для дифузії через пластину} \quad D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 ; \quad (1.45)$$

$$\text{- для дифузії через сферичну оболонку} \quad \frac{1}{r} \frac{\partial(rC)}{\partial r} = 0 ; \quad (1.46)$$

- для дифузії через циліндричну трубку $\frac{1}{r} \frac{\partial(r\partial C/\partial r)}{\partial r} = 0.$ (1.47)

Знайдемо рішення для (45)÷(47) при завданні граничних умов для будь-кого τ .

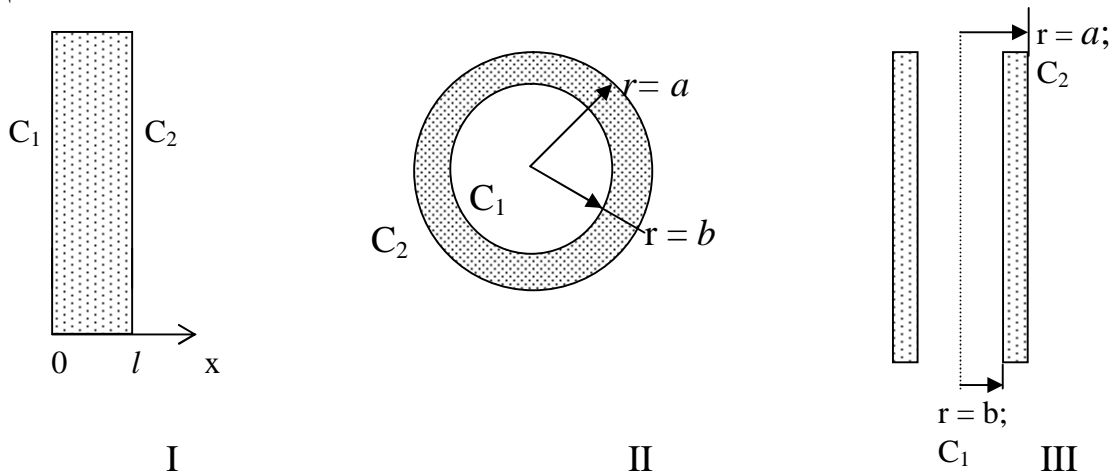


Рис.1.5. Схеми для рішення рівнянь (45), (46) и (47)

Дифузія газу через пластину

Граничні умови: при $x = 0$ $C = C_1$,
при $x = l$ $C = C_2$.

Рішенням (45) буде $C = Ax + B$, яке з урахуванням граничних умов перетворюється в $\frac{C - C_1}{C_2 - C_1} = \frac{x}{l}$, (1.48)

тут C – концентрація речовини, що дифундує на глибину x від входу в пластину; C_1 і C_2 – концентрації біля вхідної і вихідної поверхонь пластини.

$$\text{Потік через пластину } V_D = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=l} = D \frac{C_1 - C_2}{l} \quad (1.49)$$

Дифузія газу через сферичну оболонку

Граничні умови видні з рис. 1.5, II. З врахуванням їх рішенням рівняння (46) буде $\frac{C_1 - C}{C_2 - C_1} = \frac{a(r-b)}{r(a-b)}$. (1.50)

Тут C – концентрація газу, що дифундує, для довільного радіусу в межах оболонки ($b < r < a$). Тоді швидкість дифузії газу (потік) в сферу через одиницю поверхні дорівнює

$$V_D = -D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=a} = D(C_1 - C_2) \frac{b}{a(a-b)}. \quad (1.51)$$

Потік через всю зовнішню поверхню кулі буде більше в $4\pi a^2$ разів. А за час τ через кульову оболонку пройде Q молей газу.

$$Q = 4pD(C_1 - C_2) \frac{ab}{a-b} t, \text{ моль.} \quad (1.52)$$

Дифузія газу через циліндричну трубку

Використовуючи граничні умови (див. рис.1.5; III), рішення рівняння (47) $C = A \cdot \ln B + C$ перетворюємо в

$$C = \frac{C_1 - C_2}{\ln b - \ln a} \ln r - \frac{C_1 \ln b - C_2 \ln a}{\ln b - \ln a}, \text{ моль/см}^3. \quad (1.53)$$

Тоді за час τ через стінку циліндричної трубки проникає маса газу

$$Q = \frac{2pD(C_2 - C_1)}{\ln a - \ln b} t, \text{ моль.} \quad (1.54)$$

Аналітичні рішення для випадків нестационарного потоку набагато складніші і існують для обмеженого числа випадків. У цьому випадку простіше і досить надійно використати чисельні методи прикладної математики.