

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА ПРИ ЛИНЕЙНОМ ПРОГРАММИРОВАНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ

В. М. МИРОНОВ, О. П. ЛОБАС

При проведении химической реакции в стационарных неизотермических условиях, в случае непрерывного подъема температуры, на кривых изменения концентрации реагентов во времени наблюдается точка перегиба, соответствующая максимуму скорости реакции, рассчитанной по изменению концентрации данного реагента.

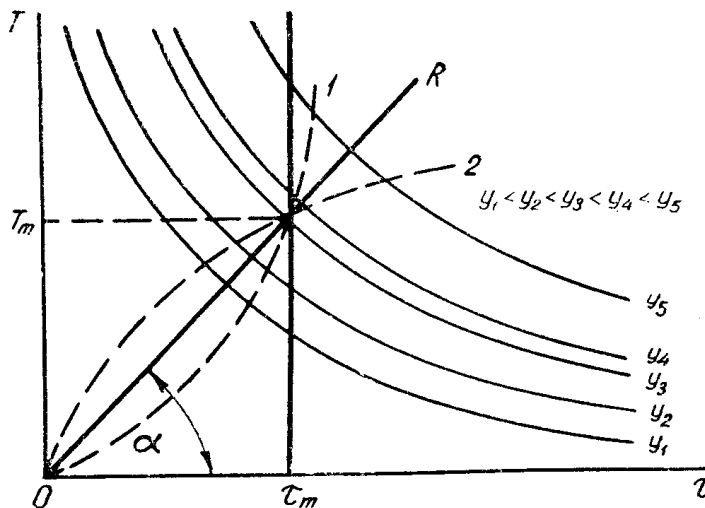


Рис. 1.

Пользуясь понятием поверхности химической реакции, определяемой зависимостью концентрации реагента или скорости реакции от температуры и времени (пространственная система координат), можно по времени достижения максимального значения скорости реакции определить величину ее константы. Наиболее просто это сделать для реакции первого порядка.

Представим поверхность химической реакции в координатах

$$y = f(T; \tau), \quad \text{где}$$

y — степень превращения;

T — температура;

τ — время,

в виде линий уровня на плоскости $TO\tau$ (рис. 1). Пусть кривая y_3 определяет степень превращения реагента, соответствующую точке пе-

региба линии пути реакции в любой плоскости yOR . Путь реакции при линейном программировании температуры будет соответствовать линии пересечения поверхности химической реакции и плоскости yOR , причем

$$\operatorname{tga} = a, \quad \text{где}$$

α — угол между плоскостями yOR и $yO\tau$;
 a — скорость линейного подъема температуры.

Для нахождения координат T и τ существования условного экстремума функции

$$r = y' = f'(T; \tau) \quad (1)$$

(r — скорость реакции) необходимо воспользоваться методом Лагранжа. В этом случае основная функция будет иметь вид (1), а вспомогательная будет характеризоваться выражением

$$T = a\tau.$$

Но применение метода Лагранжа даже в данном простейшем случае (реакция первого порядка и линейное изменение температуры) приводит к неразрешимой в общем виде системе уравнений с показательными и логарифмическими членами. Поэтому этим методом очень трудно определить зависимость между температурой и временем достижения максимума скорости реакции (T_m и τ_m).

Однако в практических условиях нам известны значения величин T_m и τ_m , поэтому зависимость между ними определяется более просто. Как видно из рис. 1, точка перегиба кривой пути реакции в плоскости yOR будет соответствовать точке перегиба кривой пересечения поверхности реакции и плоскости

$$\tau = \tau_m = \text{const.} \quad (2)$$

В связи с этим мы можем отыскивать максимум функции (1) при условии (2).

Для реакции первого порядка:

$$r = \frac{dy}{d\tau} = \kappa(1 - y), \quad (3)$$

откуда

$$1 - y = e^{-\kappa\tau}. \quad (4)$$

Подставляя (4) в (3), имеем

$$r = \kappa \cdot e^{-\kappa\tau}. \quad (5)$$

Условие экстремума функции (5):

$$\left(\frac{dr}{d\kappa} \right)_{\tau=\tau_m} = 0, \text{ т. е.}$$

$$e^{-\kappa\tau_m} - \kappa\tau_m e^{-\kappa\tau_m} = 0, \text{ откуда}$$

$$\kappa\tau_m = 1,$$

или окончательно

$$\kappa_m = \frac{1}{\tau_m}, \quad (5)$$

где κ_m — значение константы скорости реакции в точке максимума.

Если зависимость константы скорости реакции от температуры подчиняется закону Аррениуса, то, проводя реакцию при двух скоростях нагрева и определяя два значения κ_m , можно отыскать энергию активации процесса и фактор частоты, т. е. определить закон температурной зависимости скорости реакции.

Весьма примечательно то, что в выражение (6) не входит значение скорости нагрева, поэтому, используя предлагаемый метод расчета константы скорости реакции, можно отказаться от линейного программирования температуры и повышать ее по любому закону (линии 1 и 2 на рис. 1).

Предлагаемый метод определения основных кинетических параметров реакции первого порядка будет действительным только в том случае, если максимум скорости реакции, независимо от скорости нагрева, будет наблюдаться при одной и той же степени превращения.

Выводы

На основании анализа кинетического уравнения химической реакции первого порядка показана возможность определения константы скорости этой реакции по значению времени достижения максимальной скорости превращения реагентов при условии стационарного и неизотермического проведения процесса.