Константа скорости химической реакции в газе – «столкновительная» модель

Число приводящих к реакции столкновений

$$F_{AB} = n_A n_B K$$

Закон действующих масс

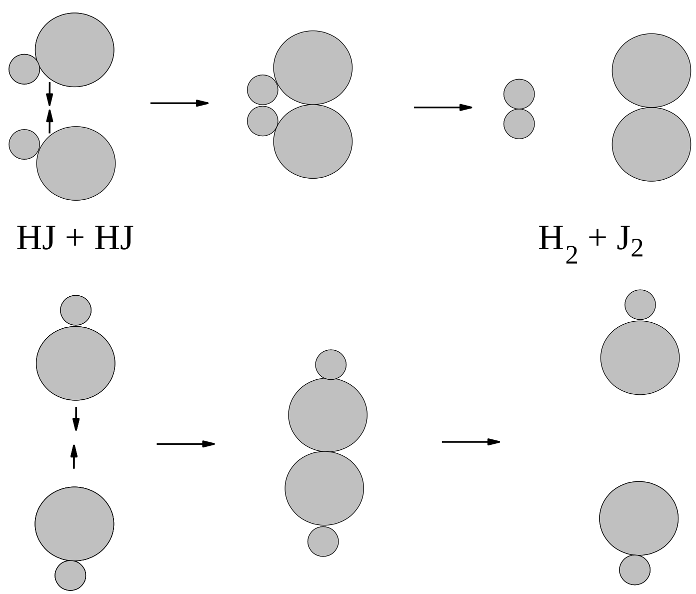
$$K = K_0 \exp(-\frac{E_{act}}{kT})$$

Закон Аррениуса

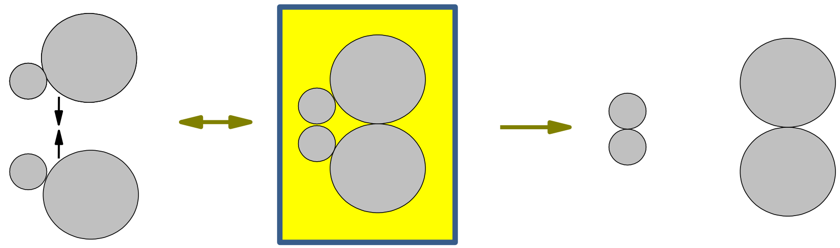
Стерический фактор χ – не всякая взаимная ориентация приводит к реакции

$$K_0 = \chi\sigma\sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$$

σ - сечение столкновения



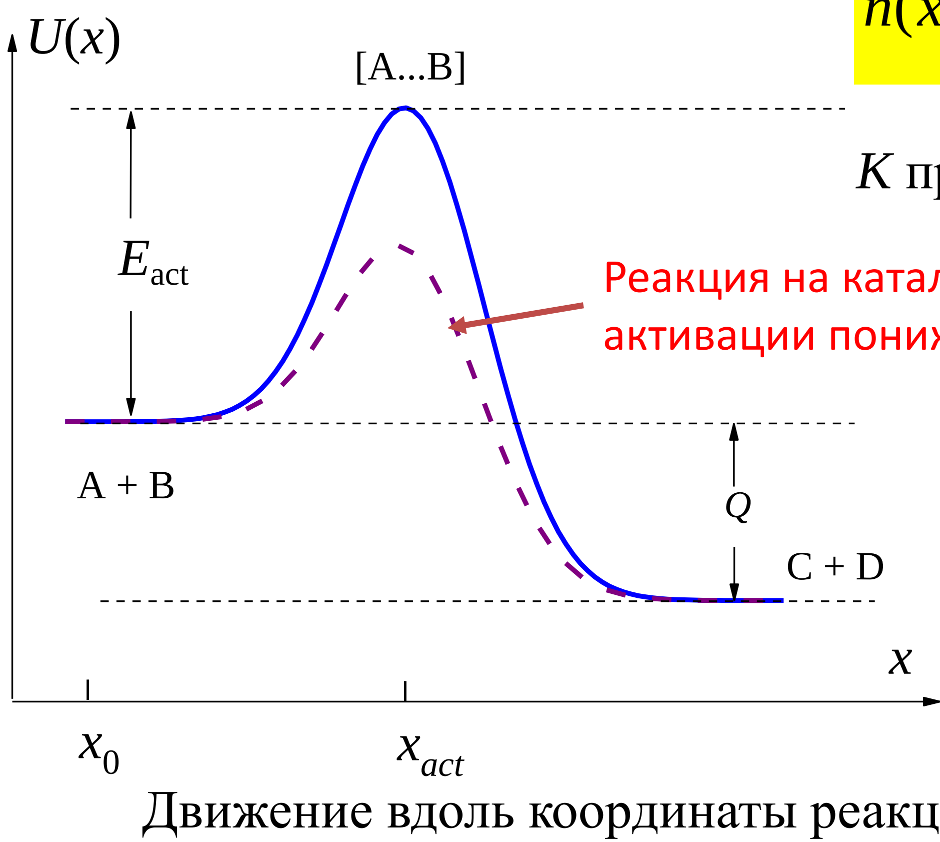
Модель переходного состояния



Распределение Больцмана для переходного состояния

$$n(x_{act}) \sim n_0 \exp(-\frac{E_{act}}{kT})$$

K пропорциональна n_{act}



Реакция на катализаторе, энергия активации понижается

Кинетика химической реакции

$$A + B = \text{продукты}$$

$$F_{AB} = K n_A n_B = -\frac{dn_A}{dt} = -\frac{dn_B}{dt}$$

Частный случай:

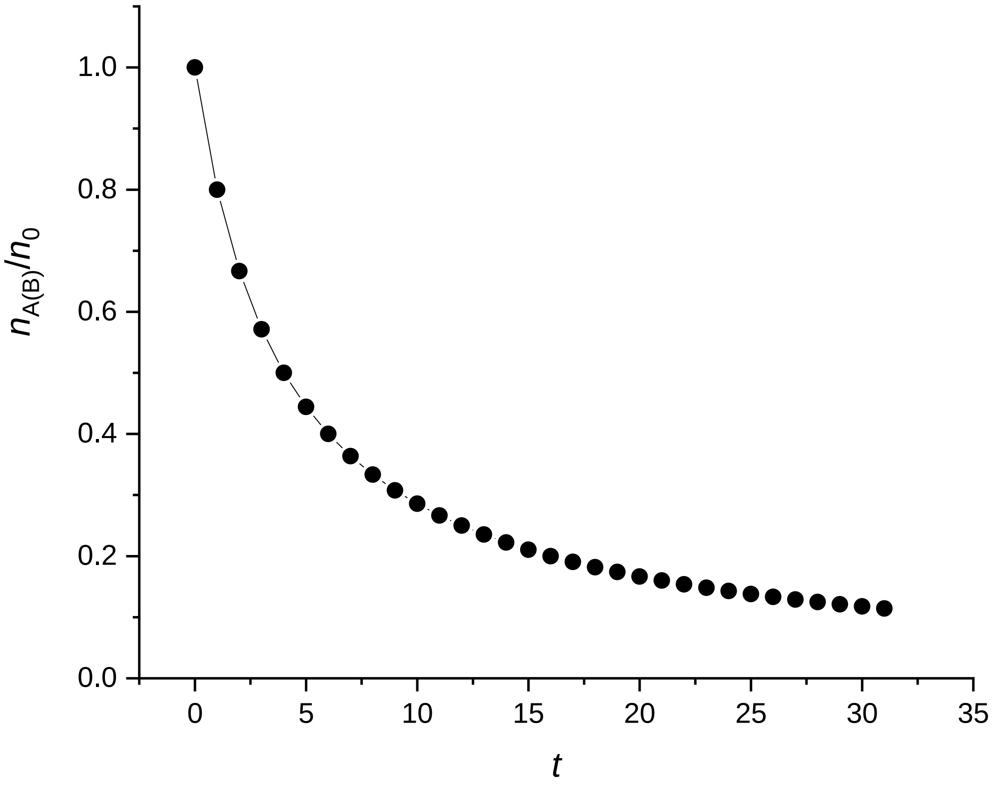
$n_A(0) = n_B(0) = n_0$

тогда всегда $n_A = n_B \equiv n$

$$\frac{dn}{dt} = -Kn^2$$

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + Kt$$

$$n = \frac{n_0}{1 + Kn_0 t}$$

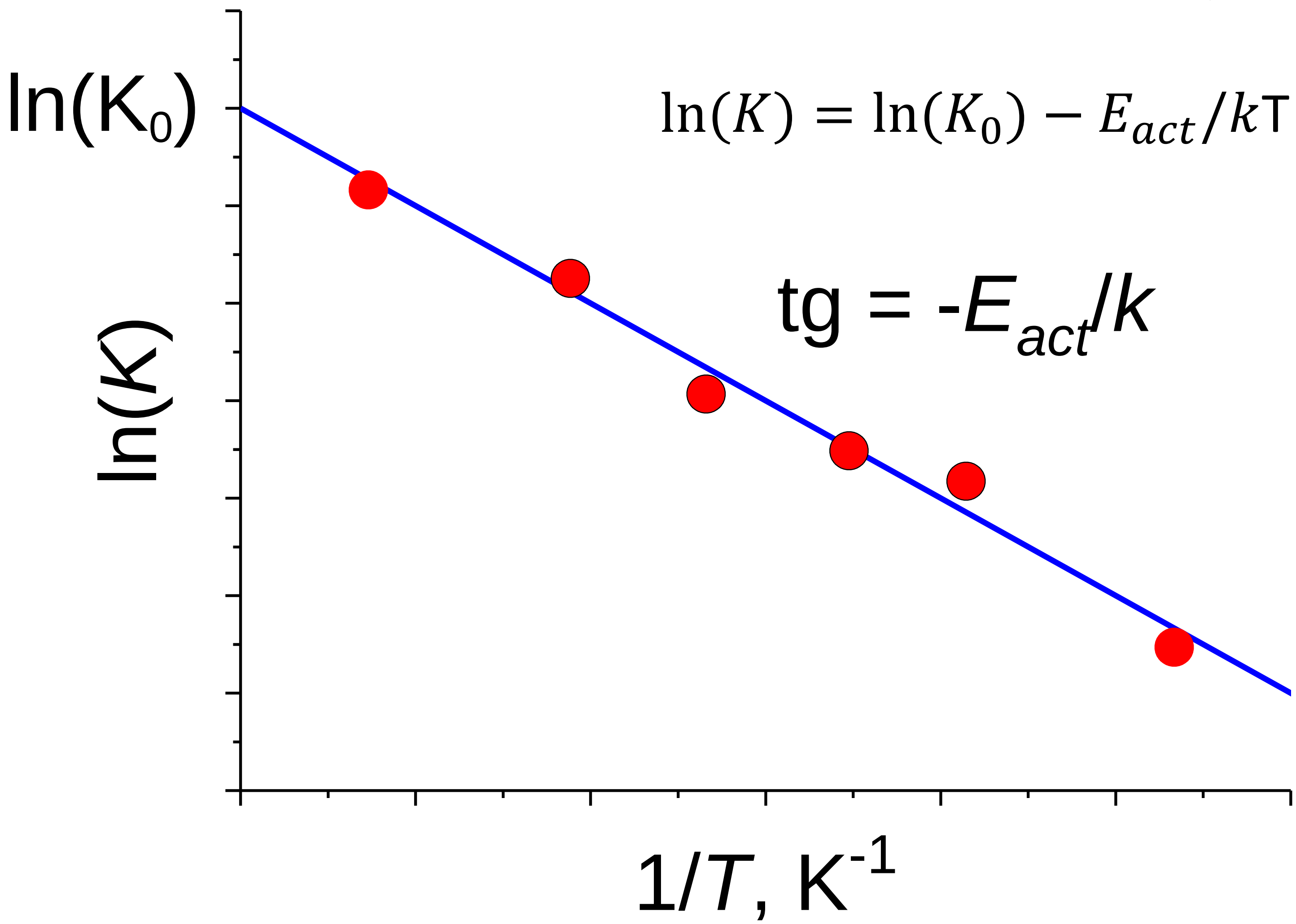


Зависимость концентраций от времени называется кинетикой химической реакции. Из эксперимента находится *K*

Температурная зависимость *K*

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right)$$

$$\ln(K) = \ln(K_0) - E_{act}/kT$$



ЧАСТЬ II. ДИФФУЗИЯ, ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ, ВЯЗКОСТЬ

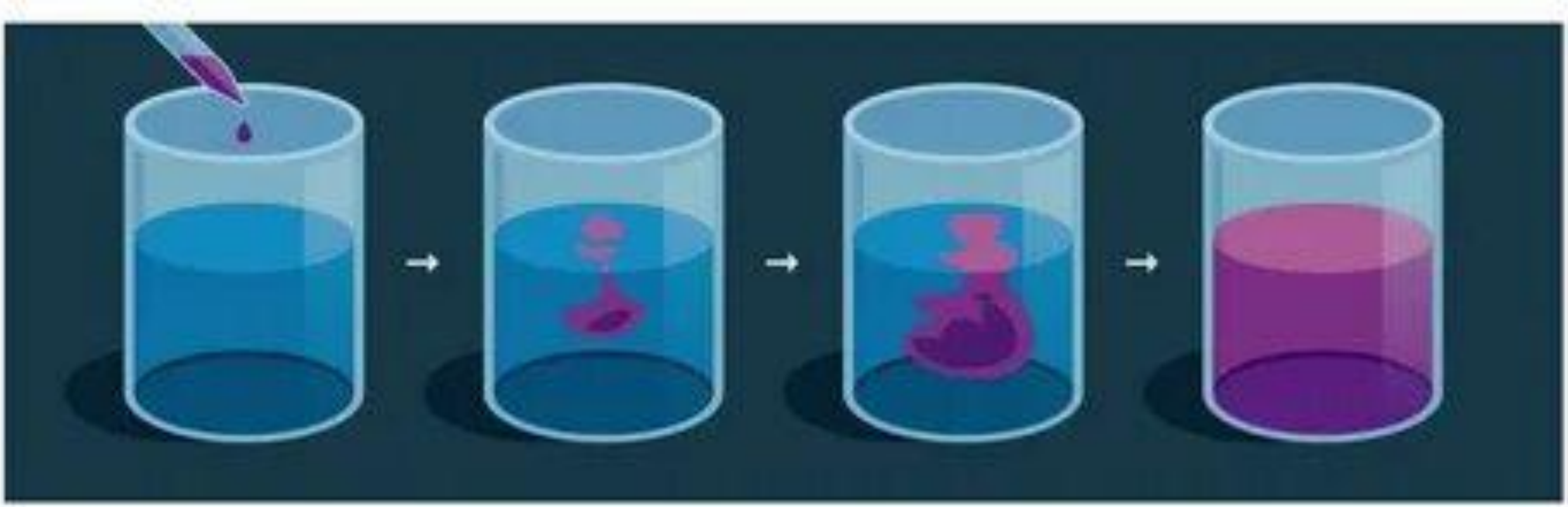
Явления переноса:

перенос вещества – диффузия,

перенос тепла – теплопроводность,

перенос макроскопической скорости – вязкость

Диффузия



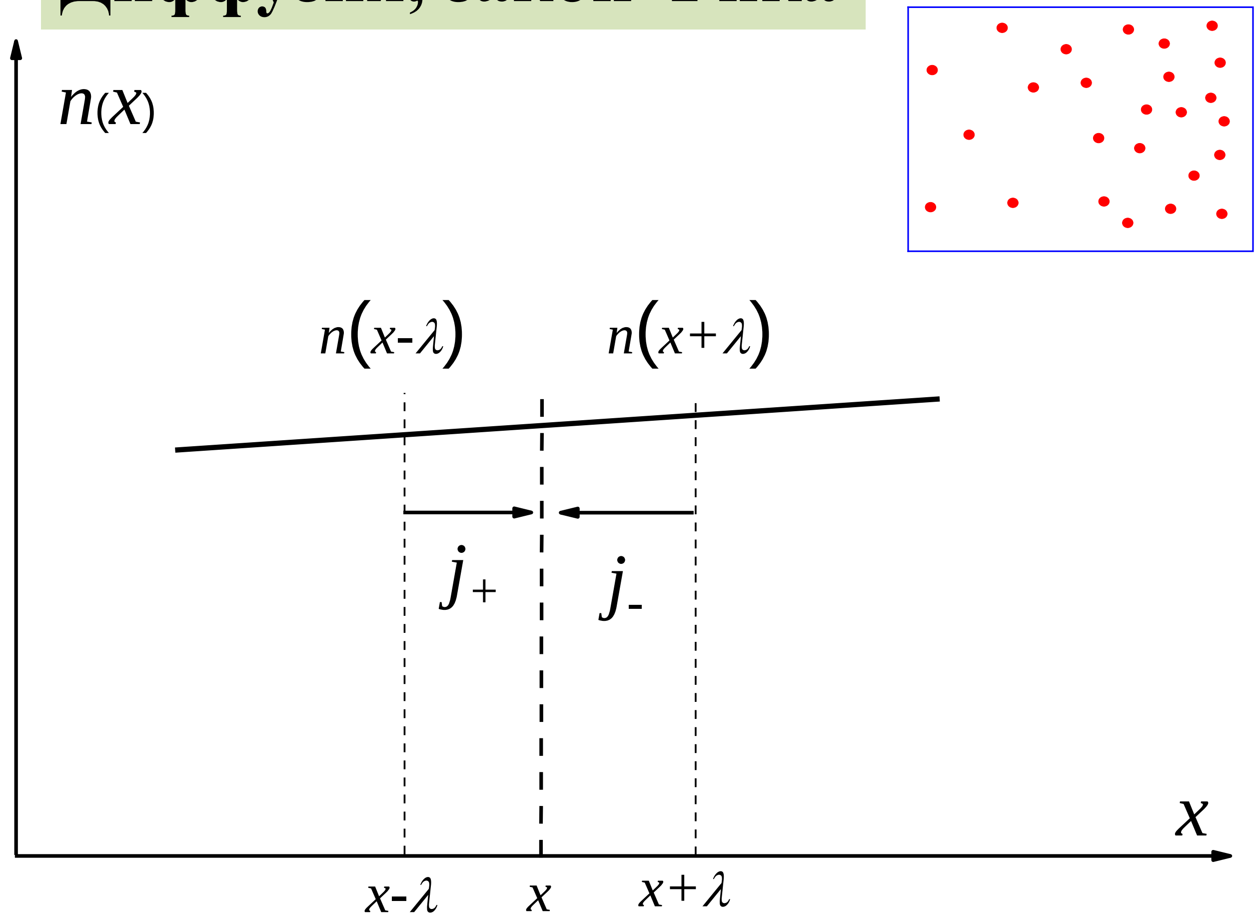
В этих процессах система не находится в равновесии. Как ее рассматривать?

Принцип локального равновесия

В достаточно малом объеме вещества устанавливается локальное равновесие с некоторой плотностью и температурой.

Для газов принцип локального равновесия применяется к областям размером порядка длины свободного пробега λ.

Диффузия, закон Фика



Одномерный случай.
Поток молекул примеси вдоль x

$$j = j_+ + j_- \approx \bar{v}n(x-\lambda) - \bar{v}n(x+\lambda)$$

$$\approx \bar{v}\left(n(x) - \frac{dn(x)}{dx}\lambda - n(x) - \frac{dn(x)}{dx}\lambda\right) \approx -\bar{v}\lambda\frac{dn(x)}{dx}$$

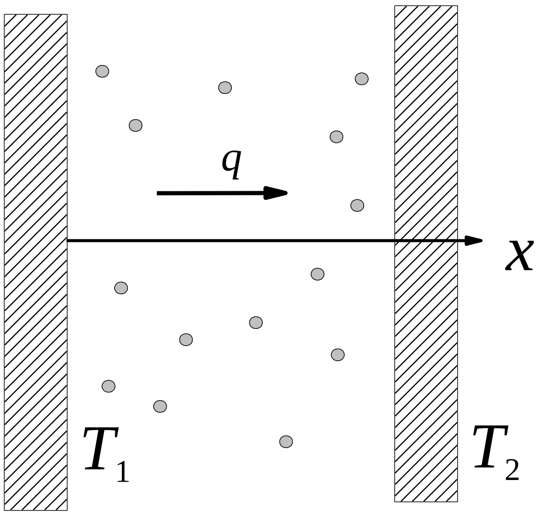
Диффузионный поток $$j = -D\frac{dn}{dx}$$ Закон Фика

Коэффициент диффузии в газе $$D \approx \bar{v}\lambda$$

размерность см^2/с.

Эксперимент показывает, что пропорциональность диффузионного потока градиенту концентрации оказывается общим законом для газов, жидкостей и твердых тел.

Теплопроводность, закон Фурье



$$J_+ = -J_- \equiv J$$

$$T(x \pm \lambda) \cong T(x) \pm \frac{dT}{dx}\lambda$$

c_V – молярная теплоемкость

$$\bar{\varepsilon} = \frac{c_V}{N_A} T(x)$$

Для одноатомного газа

$$c_V = \frac{3}{2} N_A k = \frac{3}{2} R$$

Поток энергии молекул (переносимая энергия в расчете на единицу площади в единицу времени)

$$q = q_+ + q_- = J \frac{c_V}{N_A} T(x - \lambda) - J \frac{c_V}{N_A} T(x + \lambda) \approx -J \lambda \frac{c_V}{N_A} \frac{dT}{dx}$$

$$J \approx \bar{v} n$$

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx}$$

Закон Фурье

κ - коэффициент теплопроводности

$$\kappa \approx \bar{v} \lambda n \frac{c_V}{N_A}$$

Эксперимент для газов, жидкостей и твердых тел показывает, что закон Фурье справедлив и для них:

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx}$$

Поделим на теплоемкость единицы объема, nc_V/N_A, получим изменение температуры.

$$q\frac{N_A}{nc_V} = -\chi \frac{dT}{dx}$$

Уравнение для «потока температуры»

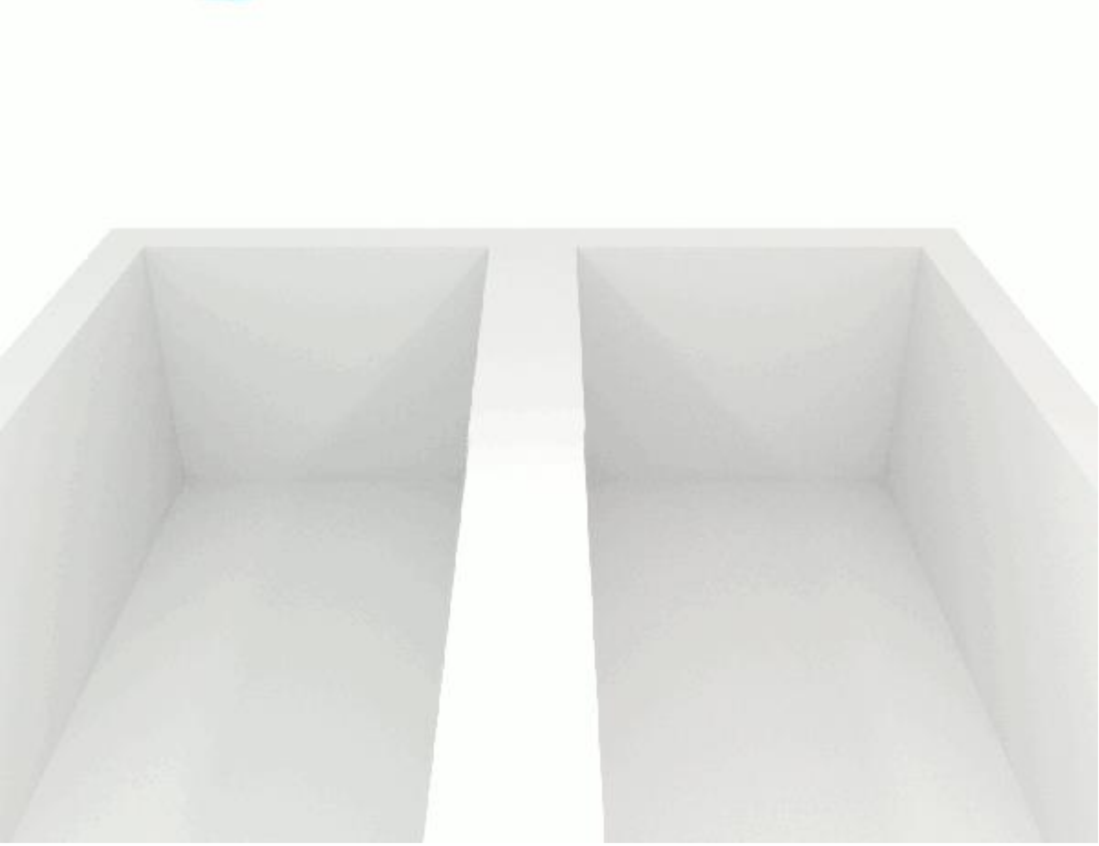
$$\chi = \kappa \frac{1}{n}\frac{N_A}{c_V}$$

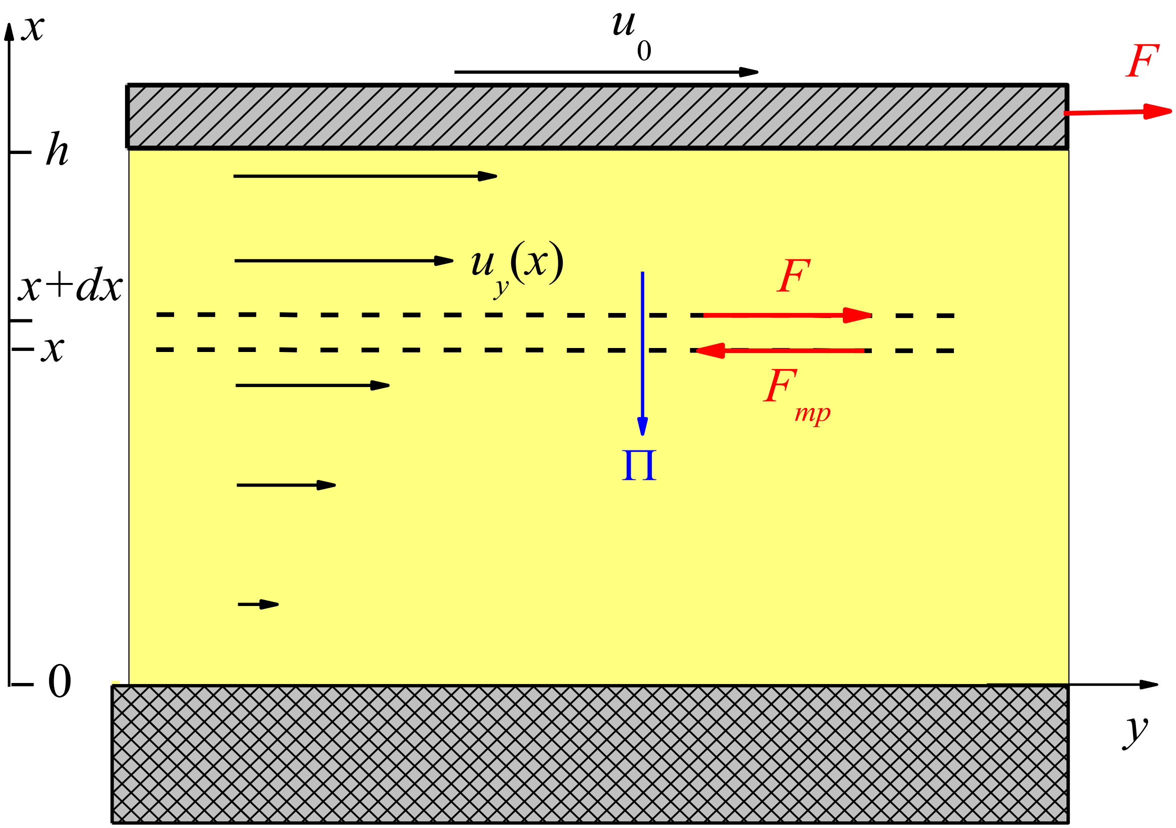
коэффициент температуропроводности

Аналогия с диффузией $j = -D\dfrac{dn}{dx}$

Тогда для газов можно считать, что $\chi = D$

Вязкость, закон вязкости Ньютона





Вводится направленный вдоль оси y макроскопический импульс молекулы $mu_y(x)$. Поток этого импульса П есть импульс, переносимый молеклами за единицу времени через единицу площади.

Дальше как для диффузии и теплопроводности. Вместо плотности $n(x)$ для диффузии теперь импульс единицы объема $nmu_y(x)$

$$\Pi = -\eta \frac{du_y(x)}{dx}$$

$$\eta = Dmn \approx mn\bar{v}\lambda$$

Это вязкость (динамическая)

$$\Pi = -\eta \frac{du_y(x)}{dx}$$

Поделим на массу единицы объема, получаем «поток скорости»:

$$\Pi / mn = -\eta / mn \frac{du_y(x)}{dx} = -\nu \frac{du_y(x)}{dx}$$

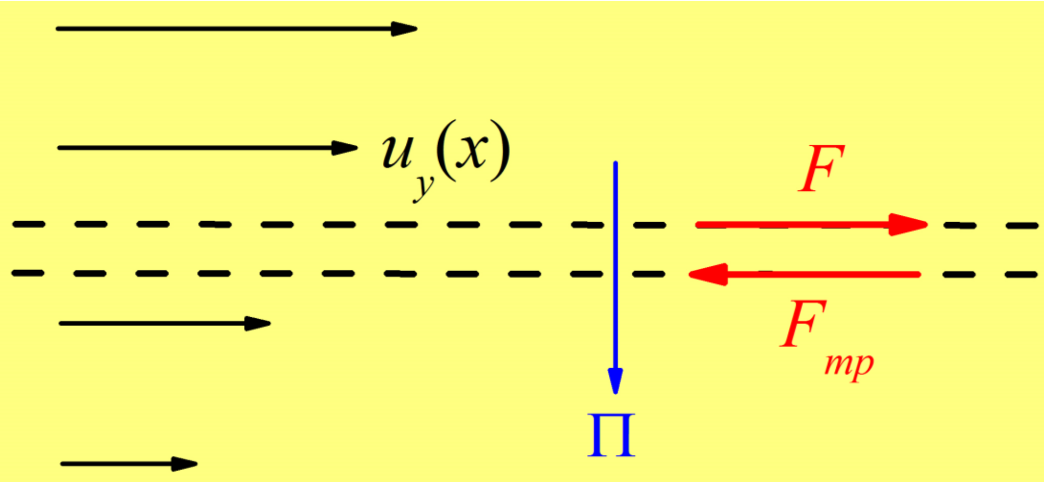
ν - кинематическая вязкость

$$\nu = \frac{\eta}{mn} \approx \bar{v}\lambda \approx D$$

Аналогия с диффузией

$$j = -D\frac{dn}{dx}$$

Тогда для газов $\nu = D$



Поток скорости – как он себя проявляет в эксперименте? Для нижнего слоя жидкости переходящие сверху за время dt молекулы создают избыток импульса dp.

$$\frac{dp}{Sdt} = \Pi$$

По второму закону Ньютона при площади соприкосновения S это приводит к появлению касательной силы F:

$$dp = Fdt = \tau S dt,$$

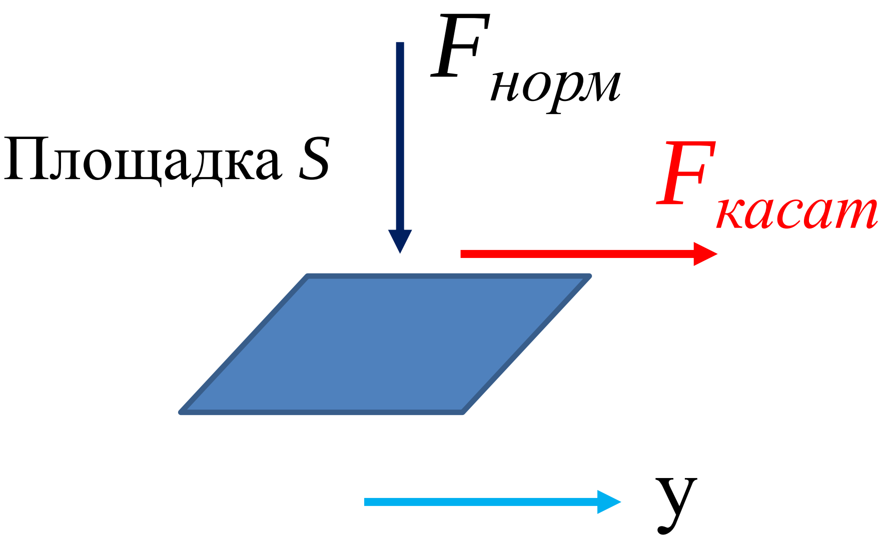
где $\tau = F/S$. Видно, что $\tau = -\Pi$

'τ называется напряжением силы.

$$\tau = \eta \frac{du_y(x)}{dx}$$

Закон вязкости Ньютона

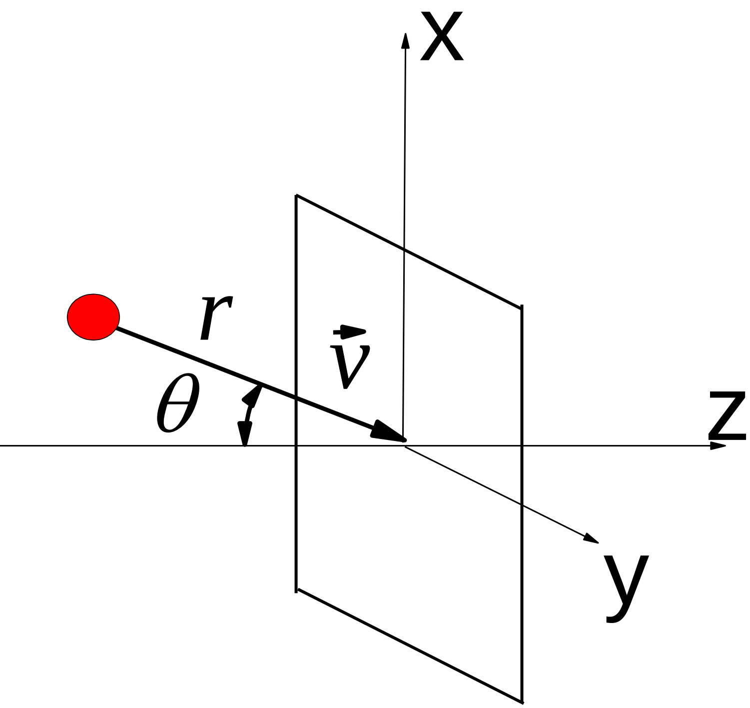
Комментарий: давление и напряжение.
Размерности у них одинаковые.



$F_{норм}/S = p$ давление

$F_{касат}/S = \tau$ напряжение

Уточнение расчетов для диффузии в газе



Дифференциальный поток:

$$dj(\vec{v}) = v\cos\theta\, n dW(v)\frac{\sin\theta\, d\theta d\varphi}{4\pi}$$

$$h(r) = \frac{1}{\lambda}\exp(-r/\lambda).$$

$$n = n(z - r\cos\theta)$$

$$dj(\vec{v}, r) = vn(z - r\cos\theta)dW(v)\frac{1}{4\pi}\cos\theta\sin\theta\, d\theta d\varphi h(r)dr$$

$$n(z - r\cos\theta) = n(z) - \frac{dn(z)}{dz}r\cos\theta$$

$$dj(\vec{v},r) = v\cos\theta\, dW(v)\frac{\sin\theta\, d\theta d\varphi}{4\pi}[n(z) - \frac{dn(z)}{dz}\cos\theta\, r]h(r)dr$$

,

,

$$\int v dW(v) = \bar{v},$$

,

$$\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi$$

$$\int_0^{\pi} \cos\theta \sin\theta d\theta = 0$$

$$\int_0^{\pi} \cos^2\theta \sin\theta d\theta = 2/3$$

$$\int_0^{\infty} rh(r)dr = \lambda,$$

$$j == -\frac{1}{3}\frac{dn}{dz}\bar{v}\lambda$$

$$\Rightarrow$$

$$\boxed{D = \frac{1}{3}\bar{v}\lambda.}$$

Сводка формул

$$j = -D\frac{dn}{dx}$$

Закон Фика для диффузии

Коэффициент диффузии в газе

$$D = \frac{1}{3}\bar{v}\lambda$$

$$q = -\kappa\frac{dT}{dx}$$

Закон Фурье для теплопроводности

Коэффициент теплопроводности газа

$$\kappa = \frac{1}{3}\frac{nc_V}{N_A}\bar{v}\lambda = \frac{nc_V}{N_A}D$$

Коэффициент температуропроводности газа

$$\chi = D$$

$$\tau = \eta\frac{du_y(x)}{dx}$$

Закон вязкости Ньютона

Вязкость газа

$$\eta = mnD = \frac{1}{3}mn\bar{v}\lambda$$

Кинематическая вязкость газа $\nu = \dfrac{\eta}{mn} = D$

Проблема с теплопроводностью в газе: коэффициент κ от n не зависит

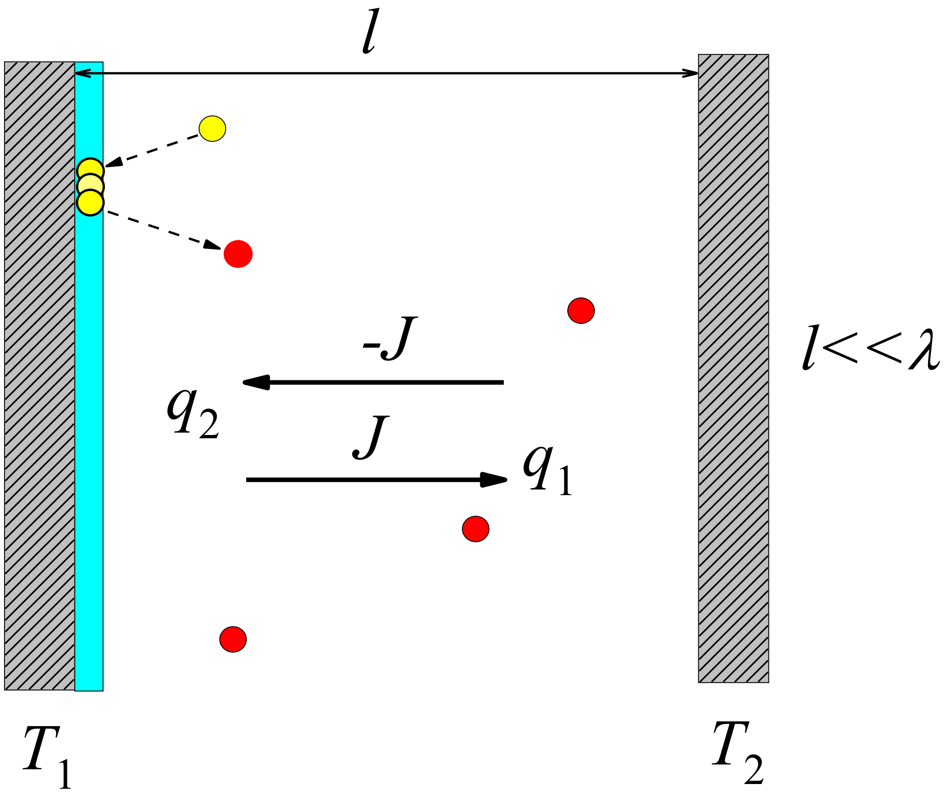
$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}.$$

$$\kappa = \frac{1}{3}\frac{nc_V}{N_A}\bar{v}\lambda = \frac{1}{3}\frac{nc_V}{N_A}\bar{v}\frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{1}{3\sqrt{2}}\frac{c_V}{N_A}\frac{\bar{v}}{\sigma}$$

Объяснение: принцип локального равновесия не работает при малых n, когда λ становится больше размеров сосуда.

Разреженный газ ($l << \lambda$)

Теплопроводность разреженного газа



$$|T_1 - T_2| << (T_1 + T_2)/2$$

Модель: при ударе о стенку молекула ей захватывается, образуется «газоподобный» пристеночный слой с температурой стенки, затем молекула вылетает назад в вакуум (три этапа).

Поток тепла $$q_{1,2} = J\left(\frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2}k\right)T_{1,2}$$

$$q_1 = J\left(\frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2}k\right)T_1$$

$$q_2 = -J\left(\frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2}k\right)T_2$$

$$J = \frac{1}{4}n\bar{v} \qquad \bar{v} \approx \sqrt{\frac{8k}{\pi m}\frac{(T_1 + T_2)}{2}}$$

$$q = q_1 + q_2 \approx J\left(\frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2}k\right)(T_1 - T_2) = -\frac{1}{4}n\bar{v}\left(\frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2}k\right)(T_2 - T_1)$$

$$\Downarrow$$

$q \to 0$ при $n \to 0$

«Сшивка» двух теорий

$$q_{разразр} = -\frac{1}{4}n\bar{v}\left(\frac{c_V}{N_A}+\frac{1}{2}k\right)\cdot l\,\frac{T_2-T_1}{l}$$

$$\frac{T_2-T_1}{l}\approx\frac{dT}{dx}$$

$$q_{обычный} = -\frac{1}{3}\frac{nc_V}{N_A}\bar{v}\lambda\frac{dT}{dx} = -\kappa_{обычн}\frac{dT}{dx}$$

$$\kappa_{разреж} = \frac{1}{4}n\bar{v}\left(\frac{c_V}{N_A}+\frac{1}{2}k\right)\cdot l$$

$$\kappa_{обычн} = \frac{1}{3}\frac{nc_V}{N_A}\bar{v}\lambda$$

Одноатомный газ: $c_V = \frac{3}{2}kN_A$

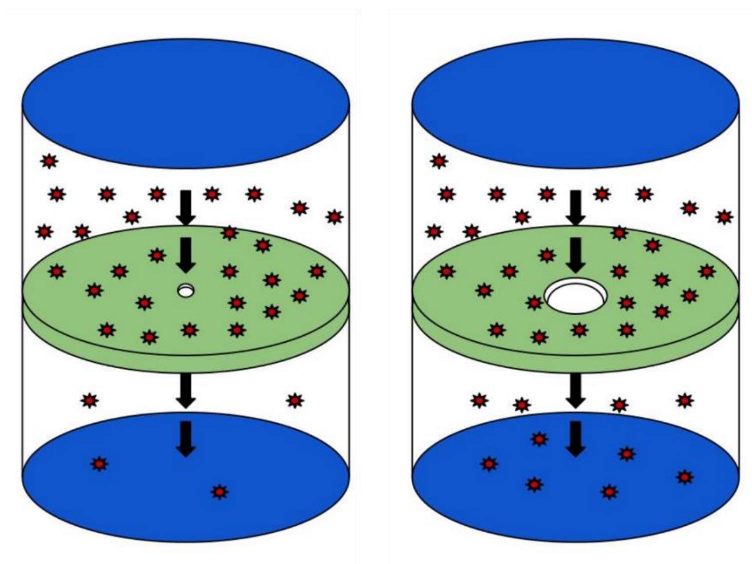
$$\kappa_{разреж} = \frac{1}{2}n\bar{v}k\cdot l$$

$$\kappa_{обычн} = \frac{1}{2}n\bar{v}k\lambda$$

Совпадают при $l=\lambda$

Эффузия, эффект Кнудсена

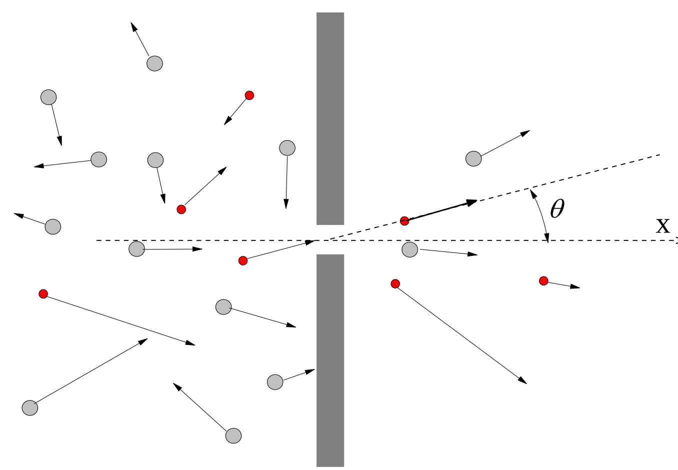
Эффузия – процесс, при котором отдельные молекулы проникают через отверстия или каналы без столкновений между собой: диаметр отверстия (и длина канала) << λ



Эффузия Диффузия

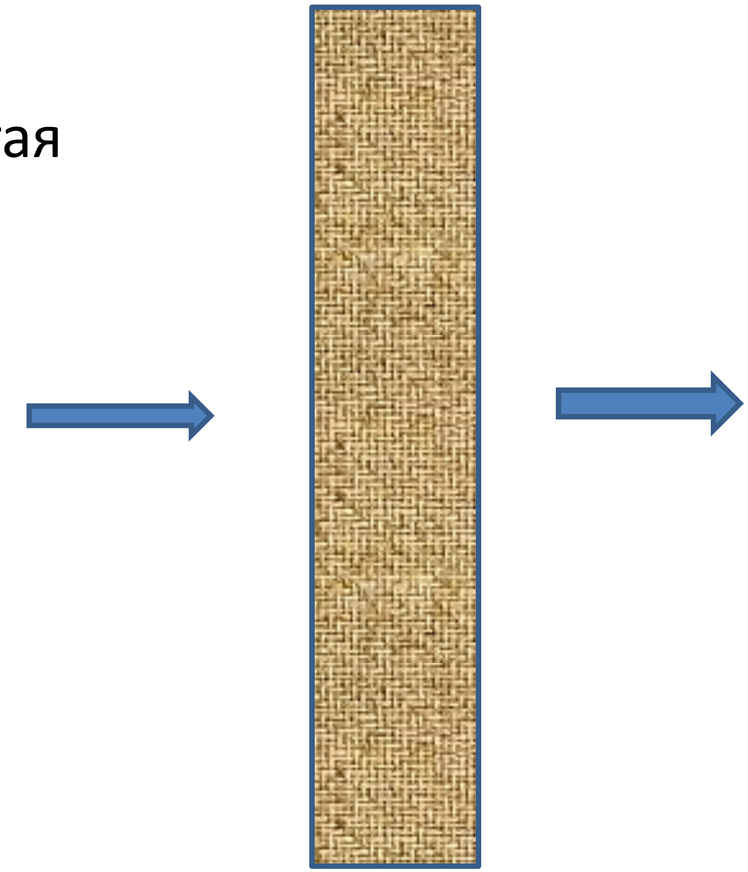
$$В \quad воздухе$$

$$\bar{\lambda} \approx 6 \cdot 10^{-6} см$$



Разделение смеси двух газов (разделение изотопов)

Мелкопористая мембрана

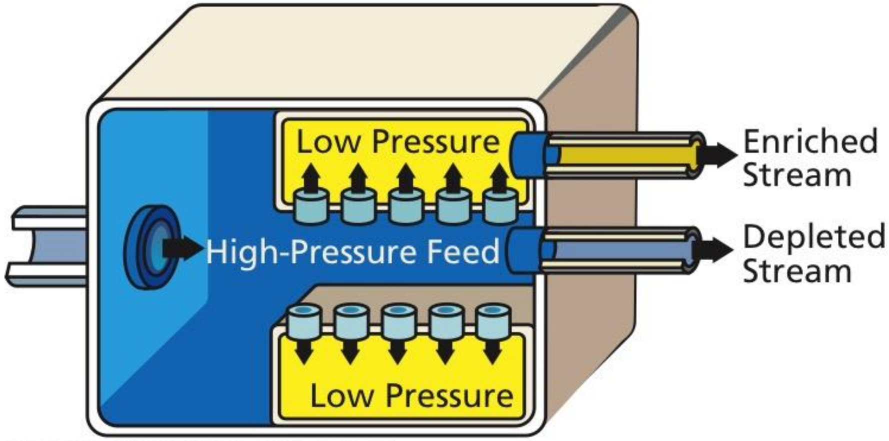


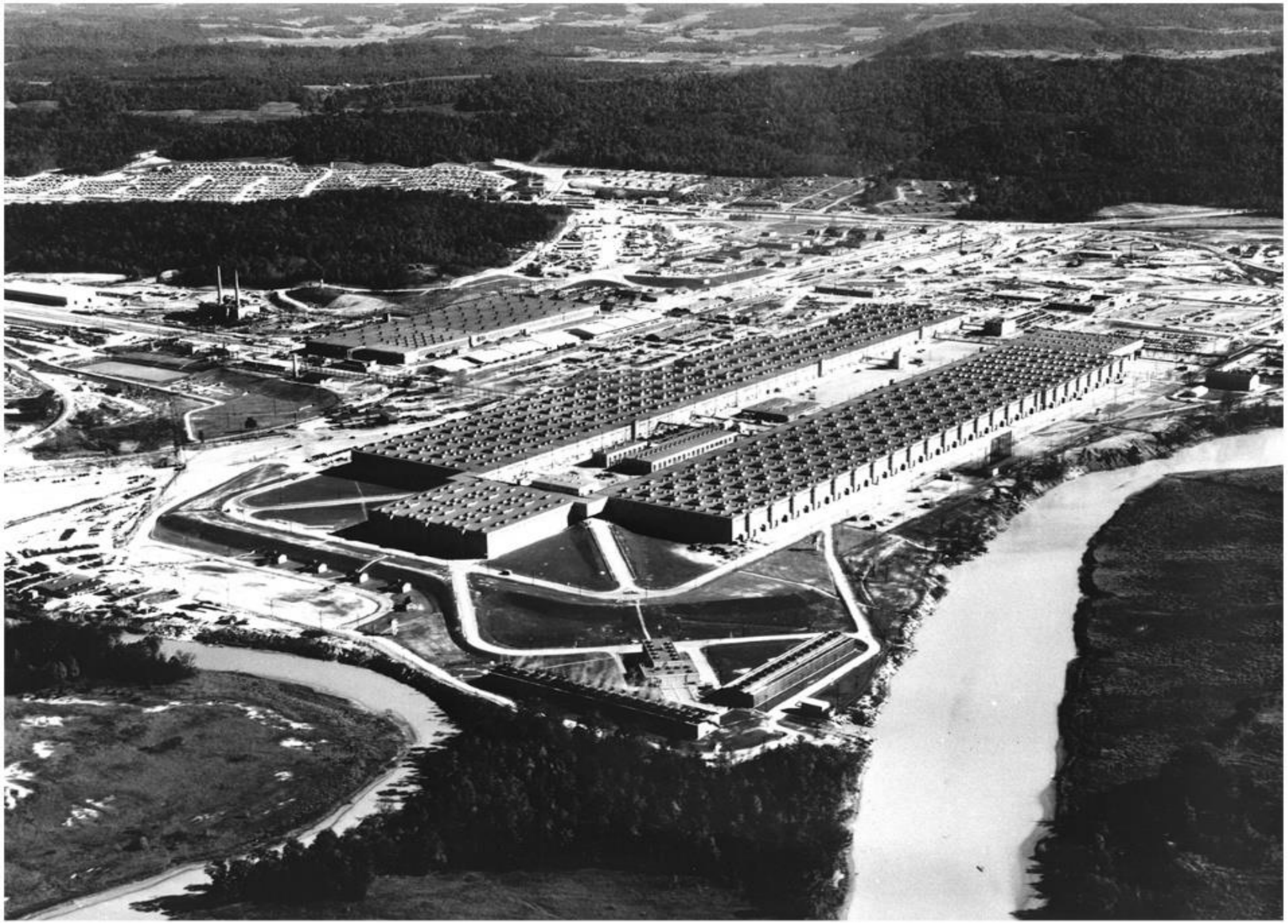
$$J_{эфф} = \frac{1}{4} n\bar{v} = n\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

$$\frac{J_1}{J_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

Эффект Грэма

Разделение смеси
$^{235}UF_6$ и $^{238}UF_6$
(0,71 % и 99,8 %)

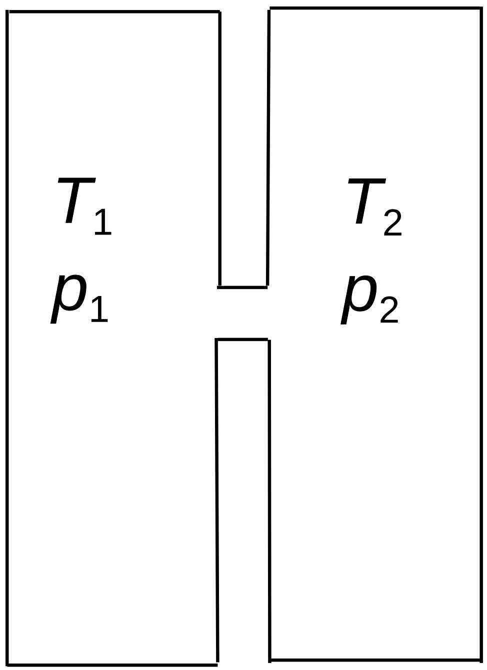




Мембрана сделана из порошка электроосажденного никеля

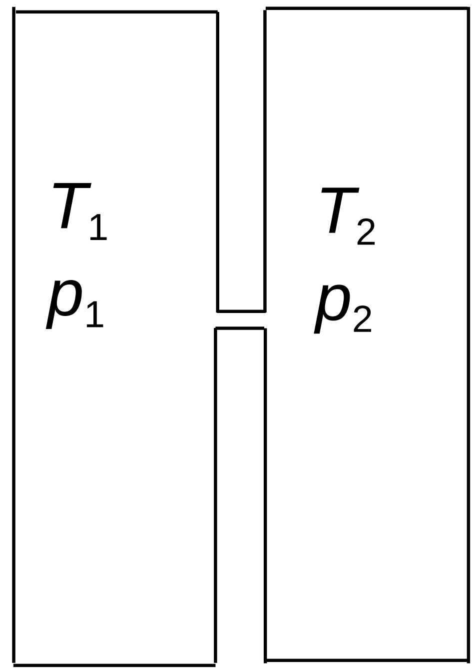
США,
Манхэттенский проект.

Два сообщающихся сосуда, разные условия равновесия для широкого и узкого канала



$p_1 = p_2$

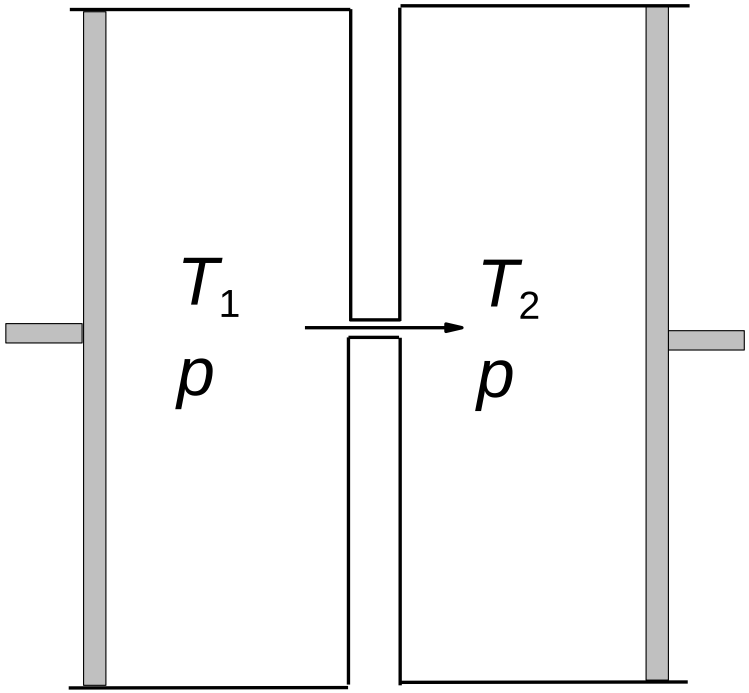
широкий канал
диаметр >> λ



$J_1 = J_2$

узкий канал
диаметр и длина << λ

Эффект Кнудсена



$$T_1 < T_2 \rightarrow J_1 > J_2$$

$$J = \frac{1}{4} n\bar{v} = n\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

Узкий канал, одинаковое давление, разные температуры

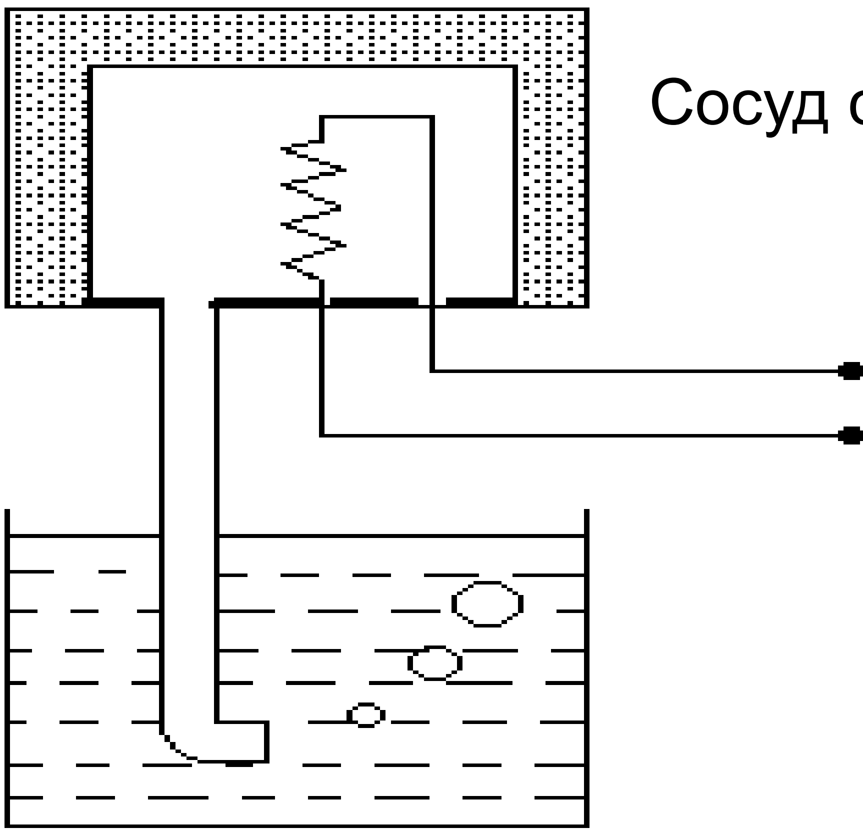
$\Downarrow$

Газ перетекает из холодного сосуда в горячий. Эффект Кнудсена.

Эффект Кнудсена – простой опыт

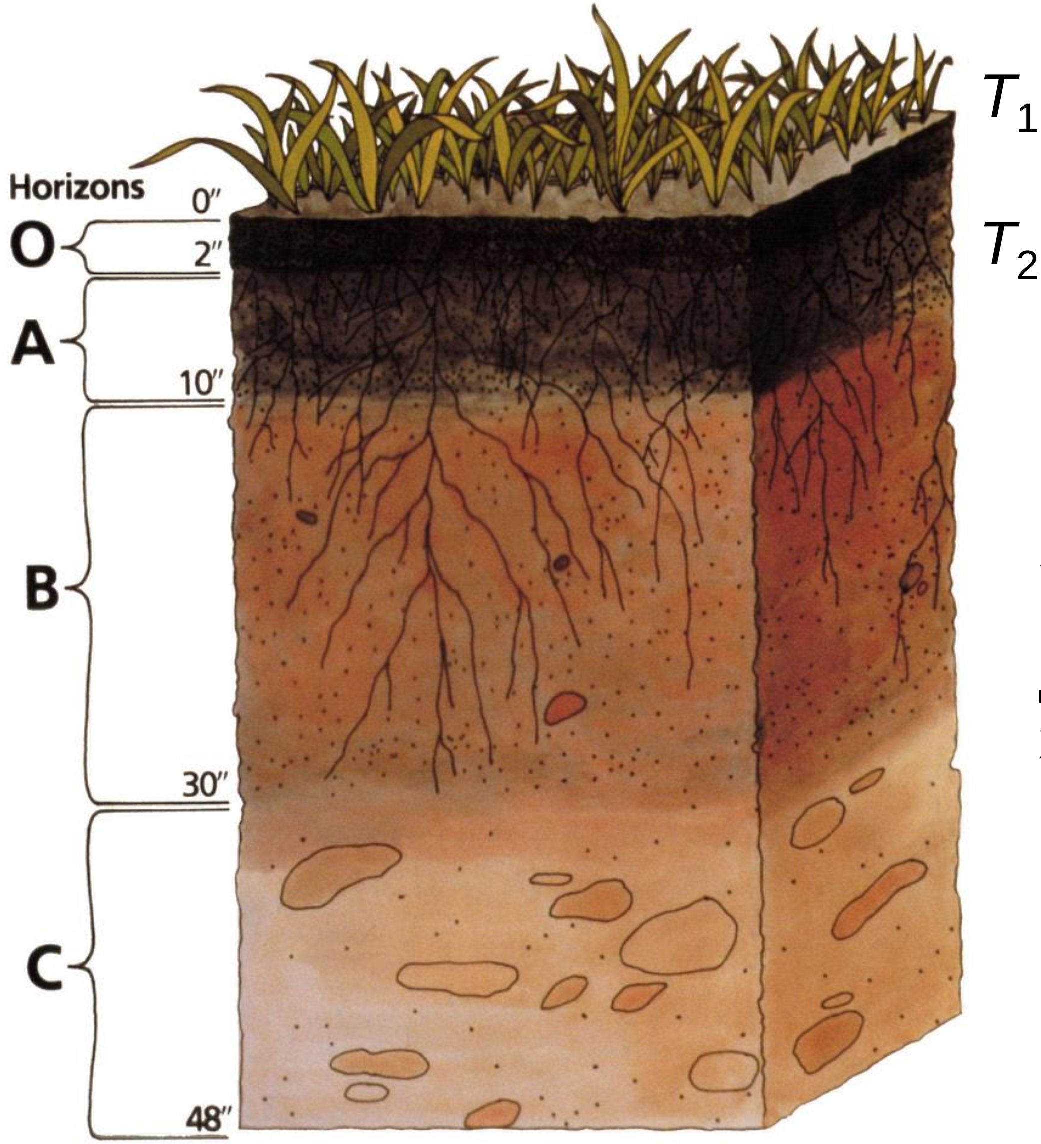
Воздух

Сосуд с пористыми стенками



Электрический ток для нагрева воздуха внутри

Эффект Кнудсена: «дыхание» корней растений



Почвенный грунт является мелкопористым. Днем грунт холоднее воздуха, ночью наоборот. Ночью и днем потоки в разные направления.