

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. К. ДЬЯКОНОВ

**ПРИНЦИПЫ ПРИБЛИЖЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ**

(Представлено академиком М. В. Кирпичевым 24 11 1947)

Анализ подобия процессов физико-химических превращений, осуществляющихся в условиях стационарного вынужденного потока, позволяет установить для них следующую общую форму критериального уравнения (1, 2)

$$Q_u = f\left((K_o, Pr, Pr', Re, \frac{qc_i}{c_p \rho^{\frac{1}{2}}})\right). \quad (1)$$

Здесь Q_u — критерий квазистатичности, K_o — критерий контакта, Pr и Pr' — критерии Прандтля теплового и материального обмена, Re — критерий Рейнольдса, $\frac{qc_i}{c_p \rho^{\frac{1}{2}}}$ — критерий, устанавливающий соответствие между полями концентраций и температур.

Совокупность условий подобия, вытекающих из (1), оказывается настолько сложной, что точное подобие обычно недостижимо. Этот вывод связан с представлением, что каждое частное явление сложного комплекса равноценно, т. е. в равной мере способно определять конечный эффект процесса. Однако эффект реального процесса обычно преимущественно зависит только от некоторых из этих явлений. Поэтому можно реальные процессы приближенно рассматривать как некоторые предельные случаи, эффект которых зависит только от некоторых частных явлений.

Моделирование сложного процесса, выполненное на основе таких допущений, является приближенным. Теория приближенного моделирования, разработанная школой академика М. В. Кирпичева (3), плодотворно используется при изучении тепловых и гидродинамических явлений. Ниже излагаются основные принципы приближенного моделирования процессов физико-химических превращений.

Любой сложный процесс можно рассматривать как совокупность последовательных стадий движения и превращения вещества и энергии. Отдельные стадии, возникновение которых обусловлено последовательно развивающимися причинными связями, характеризуются своим физическим содержанием, закономерностями, временем и местом развития.

В общем случае результирующая скорость каждой стадии может быть представлена как разность скоростей прямого и обратного процессов

$$u = u' - u''. \quad (2)$$

В случае стадий химического превращения уравнение (2) имеет

смысл реакционно-кинетического уравнения, которое может быть записано в следующей общей форме

$$u_n = k_1 \varphi_1(c_k) - k_2 \varphi_2(c_k), \quad (3)$$

где u_n — скорость превращения, отнесенная к компоненте i ; k_1 и k_2 — эффективные константы скорости прямого и обратного процессов, являющиеся некоторыми функциями состояния; $\varphi_1(c_k)$ и $\varphi_2(c_k)$ — некоторые функции от концентраций участвующих в превращении веществ (индекс k повторяется).

Для стадий обмена могут быть использованы уравнения типа Буссинеска

$$u = -A \frac{\partial \varphi}{\partial n}, \quad (4)$$

где A — коэффициенты, смысл и величина которых зависят от механизма процесса обмена, а φ — параметр состояния, определяющий условия обмена.

После интегрирования в пределах участка нормали l , на котором изменение u и A может рассматриваться как незначительное, имеем уравнение типа (2)

$$\bar{u} = \frac{\bar{A}}{l} (\varphi_1 - \varphi_2), \quad (5)$$

в котором \bar{u} и \bar{A} — усредненные в пределах l величины.

После приведения к безразмерному виду уравнения (2), (3) и (5) приобретают следующий вид:

$$\frac{u}{u'} = 1 - \frac{u''}{u'}, \quad \frac{u}{k_1 \varphi_1(c_k)} = 1 - \frac{k_2 \varphi_2(c_k)}{k_1 \varphi_1(c_k)}, \quad \frac{\bar{u} l}{A} = 1 - \frac{\varphi_2}{\varphi_1}. \quad (6)$$

Критерии, находящиеся в правых частях уравнений:

$$\frac{u''}{u'}, \quad \frac{k_2 \varphi_2(c_k)}{k_1 \varphi_1(c_k)}, \quad \frac{\varphi_2}{\varphi_1} \quad (7)$$

суть функции состояния. Они являются мерой отклонения от термодинамического равновесия и поэтому могут быть названы критериями квазистатичности (Q_i) соответствующих стадий сложного процесса.

Критерии, находящиеся слева, суть функции процесса. Они являются мерой отношения результирующей скорости и скорости восстановления термодинамического равновесия и могут быть названы кинетическими критериями.

Если $u' \gg u$, то $u/u' \rightarrow 0$, $Q_i \rightarrow 1$ — система приближается к состоянию термодинамического равновесия. При этом уравнения (6) становятся безусловно инвариантными. Отсюда следует важное заключение:

Квазистатические стадии сложного процесса кинетически безусловно инвариантны, т. е. не дают определяющих критериев, содержащих в себе факторы времени и пространства.

Это заключение позволяет установить порядок приближений при моделировании сложных процессов. Определяющие критерии подобия, относящиеся к квазистатическим или приближающимся к ним стадиям, могут быть исключены из рассмотрения. Контролирующими сложный процесс стадиями являются наиболее нестатические стадии. Степень их нестатичности определяется величиной кинетических критериев.

В случае стационарных гетерогенных процессов можно установить систему кинетических критериев, сравнимых по абсолютной величине.

Это позволяет установить строгую последовательность возможных упрощений.

Изложенные представления приводят к установлению важнейших предельных случаев.

1. Процессы превращения и обмена являются квазистатическими, т. е. процесс в целом — квазистатический. Критериальное уравнение получает в рассматриваемом случае следующий вид:

$$Q_u = \frac{k_2 \varphi_2(c_k)}{k_1 \varphi_1(c_k)} = \frac{K}{\varphi_1(c_k)/\varphi_2(c_k)} = 1, \quad K = \frac{\varphi_1(c_k)}{\varphi_2(c_k)}. \quad (8)$$

Здесь K — константа термодинамического равновесия. Процесс кинетически безусловно инвариантен, т. е. оказывается возможной чисто термодинамической трактовка проблемы, свободная от представлений о времени и пространстве.

2. Превращение нестатическое, а процессы обмена квазистатические. Процессы этого типа термически и гидродинамически безусловно инвариантны, т. е. кинетика процесса не зависит от условий обмена. Поэтому уравнение подобия сохраняет только критерий реакционно-химического подобия: критерий контакта

$$Q_u = f(Ko \dots). \quad (9)$$

Последний не содержит линейного размера. В связи с этим отпадает необходимость соблюдения геометрического подобия, если соблюдено требуемое из условий подобия время контакта.

Рассматриваемый случай представляет собой чисто химическую проблему. Область процессов этого типа называется в физической химии „кинетической“.

3. Превращение квазистатическое, а процессы обмена нестатические. Контролирующие стадии — процессы обмена. Процессы этого типа реакционно-кинетически безусловно инвариантны, так что их кинетика определяется исключительно процессами обмена.

Для них справедливо критериальное уравнение вида:

$$Q_u = f\left(\text{Re}, \text{Pr}, \text{Pr}', \frac{ac_i}{c_p \rho^{\frac{1}{2}}}, \dots\right). \quad (10)$$

Область процессов этого типа называется в физической химии „диффузионной“.

Приведенные предельные случаи являются основными. Однако они не исчерпывают многообразия возможных частных случаев. Так, в процессах третьего типа могут оказаться квазистатическими стадии теплового или материального обмена. Например, в случае процессов образования новых фаз, осуществляющихся в однокомпонентных системах (кипение, конденсация), процессы превращения и материального обмена могут рассматриваться как квазистатические. В этом случае давление пара всегда удовлетворяет условиям термодинамического равновесия. Это позволяет определять относительную скорость процесса в функции только критериев теплообмена и движения (4,5).

Примером процессов, в которых контролирующей стадией является материальный обмен, могут служить те случаи абсорбции, которые удовлетворяют диффузионной теории Льюиса — Уитмена (6).

В случае сложных химических превращений, представляющих собой совокупность элементарных химических стадий, некоторые из

них могут рассматриваться как квазистатические, а некоторые как нестатические. Это согласуется с представлениями реакционной кинетики (7-9). Например, в случае синтеза аммиака — контролирующий процесс — нестатической стадией является адсорбция азота на поверхности катализатора. Остальные стадии могут рассматриваться как квазистатические. Поэтому адсорбированный азот находится в термодинамическом равновесии с водородом и аммиаком в газовой фазе. Эти представления позволили Темкину (10) получить уравнение для скорости синтеза аммиака, хорошо отражающее опытные данные.

Возможность приближений рассмотренного типа позволяет выразить уверенность в применимости методов моделирования при изучении многих сложных физико-химических процессов.

Поступило
24 II 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. К. Дьяконов, ДАН, **39**, № 4 (1943). ² Г. К. Дьяконов, Изв. АН СССР, ОТН, № 7—8 (1944). ³ М. В. Кирпичев и М. А. Михеев, Моделирование тепловых устройств, изд. АН СССР, 1936. ⁴ A. Colburn, Ind. Eng. Chem., **4**, (1934). ⁵ С. С. Кутателадзе, Теплопередача при изменении агрегатного состояния, Машгиз, 1939. ⁶ W. K. Lewis, W. C. Whitman, Ind. Eng. Chem., **16** (1924). ⁷ M. Bodenstein, K. Wolgast, Z. phys. Chem., **61**, 722 (1907). ⁸ N. N. Semenov, J. Chem. Phys., **7**, 683 (1939). ⁹ A. Skrabal, Z. Elektrochem., **42**, 228 (1936). ¹⁰ М. И. Темкин и В. М. Пыжев, ЖФХ, **13**, 851 (1939).