

УДК 532.546.6 + 541.128.13

**МАССОПЕРЕНОС И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ В
ХОРОШО ПЕРЕМЕШАННЫХ СИСТЕМАХ****П.О. Мчедлов-Петросян¹, Г.А. Хоменко², Д.Ю. Колейченко^{1,2}**¹ *Институт теоретической физики, Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», Харьков, 61108, ул. Академическая, 1*² *Лаборатория прибрежных и литоральных экосистем Национального центра научных исследований Франции (ELICO CNRS), Университет Литораль Опалового Берега, Вимеро 62930, авеню Фош 32, Франция.*

Поступила в редакцию 20 августа 2005 г

В данной работе рассмотрена динамика изменения концентраций в полностью перемешанной системе при протекании двух последовательных гетерогенных реакций на поверхности монодисперсных аэрозольных частиц в случае, когда массоперенос реагентов к поверхности аэрозолей является лимитирующим процессом. Получена самосогласованная система уравнений, проанализированы различные варианты изменения концентраций и определены начальные условия и коэффициенты массопереноса, приводящие к этим вариантам. Показано, что за счет последовательности реакций количество возможных переключений возрастает до двух по сравнению с одной бинарной реакцией. Для случая двойного переключения получено аналитическое решение.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: гетерогенные реакции, аэрозольные частицы, переключение, последовательные реакции.

Во многих реальных системах, например, таких как атмосфера, процессы массопереноса и гетерогенные реакции взаимосвязаны, что заметно усложняет построение адекватных моделей и приводит либо к излишнему упрощению, либо к ресурсоемкому численному счету. Анализ реакций второго и более высоких порядков представляет значительные трудности из-за появления в этом случае нелинейного слагаемого – скорости реакции – в кинетических уравнениях. В большинстве работ рассматриваются реакции квазипервого порядка и предполагается, что концентрация одного из реагентов много меньше остальных. Но, как показано в работах [1–3], для гетерогенных реакций такой подход не всегда корректен. За счет ограниченной скорости массопереноса реагентов к поверхности аэрозолей может возникать ситуация, когда, несмотря на недостаток одного из компонентов в атмосфере, непосредственно на поверхности, где протекает реакция, он оказывается в избытке. При этом с течением времени может происходить переход системы от состояния с локальным недостатком одного реагента к состоянию с локальным недостатком другого, так называемое переключение.

В данной работе рассмотрена динамика изменения концентраций в полностью перемешанной системе при протекании двух последовательных гетерогенных реакций на поверхности монодисперсных аэрозольных частиц:



Показано, что за счет последовательности реакций количество возможных переключений возрастает до двух.

СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ

Гетерогенные реакции проходят в несколько этапов. Ниже предполагается так называемый трёхступенчатый механизм. При этом сначала идет образование адсорбированного комплекса на поверхности аэрозолей:



Затем – химическая реакция между адсорбированными комплексами:



Вслед за этим происходит распад адсорбированного комплекса на свободную молекулу и аэрозольную частицу – обратное направление реакций (2). Возможен также двухступенчатый механизм – когда один из реагентов адсорбируется на поверхности и реагирует с другим, находящимся в газовой фазе. Различие между

механизмами проявляется в различной форме ленгмюровского множителя в кинетическом уравнении, см. ниже, и существенно только при высоких значениях относительных покрытий поверхности.

Рассмотрим сначала процессы у поверхности отдельной аэрозольной частицы. Кинетические уравнения изменения относительных поверхностных покрытий вследствие протекания реакций на поверхности частиц имеют вид:

$$\frac{ds_{u_1}}{dt} = k_{u_1} u_{s1} (1 - \sigma) - k'_{u_1} s_{u_1} - \vec{k}_1 s_{u_1} + \bar{k}_1 s_{w_1}, \quad (4)$$

$$\frac{ds_{w_1}}{dt} = k_{w_1} w_{s1} (1 - \sigma) - k'_{w_1} s_{w_1} + \vec{k}_1 s_{u_1} - \bar{k}_1 s_{w_1} - \vec{k}_2 s_{u_2} s_{w_1} + \bar{k}_2 s_{w_2}, \quad (5)$$

$$\frac{ds_{u_2}}{dt} = k_{u_2} u_{s2} (1 - \sigma) - k'_{u_2} s_{u_2} - \vec{k}_2 s_{u_2} s_{w_1} + \bar{k}_2 s_{w_2}, \quad (6)$$

$$\frac{ds_{w_2}}{dt} = k_{w_2} w_{s2} (1 - \sigma) - k'_{w_2} s_{w_2} + \vec{k}_2 s_{u_2} s_{w_1} - \bar{k}_2 s_{w_2}, \quad (7)$$

где $s_{u_1}, s_{w_1}, s_{u_2}, s_{w_2}$ - относительные поверхностные покрытия, $\sigma = s_{u_1} + s_{w_1} + s_{u_2} + s_{w_2}$; $\vec{k}_1, \bar{k}_1, \vec{k}_2, \bar{k}_2$ - константы скоростей реакций в прямом и обратном направлениях, k_c и k'_c - коэффициенты адсорбции и десорбции для соответствующих веществ c ; u_{s1}, w_{s1}, u_{s2} и w_{s2} есть концентрации в газовой фазе у поверхности аэрозольной частицы.

В случае быстрых адсорбции и десорбции ($k_c, k'_c \gg k_{1,2}, \kappa_c$) система находится в псевдостационарном состоянии, в котором покрытия связаны с поверхностными концентрациями соотношениями

$$s_c = \frac{\frac{c_s}{a_c}}{1 + \sum_c \frac{c_s}{a_c}}, \quad (8)$$

где $a_c = \frac{k'_c}{k_c}$, а c - все вещества, участвующие в реакциях. При малых покрытиях ленгмюровскими слагаемыми можно пренебречь:

$$s_c = \frac{c_s}{a_c}. \quad (9)$$

Скорости R_1 и R_2 первой и второй поверхностной реакции соответственно:

$$R_1 = \vec{k}_1 s_{u_1} - \bar{k}_1 s_{w_1}, \quad (10)$$

$$R_2 = \vec{k}_2 s_{u_2} s_{w_1} - \bar{k}_2 s_{w_2}. \quad (11)$$

Или, учитывая (9),

$$R_1 = r_1 (u_{s1} - K_1 w_{s1}), \quad (12)$$

$$R_2 = r_2 (w_{s1} u_{s2} - K_2 w_{s2}), \quad (13)$$

где константы равновесия реакций $K_1 = \frac{\bar{k}_1 a_{u_1}}{\vec{k}_1 a_{w_1}}$, $K_2 = \frac{\bar{k}_2 a_{w_1} a_{u_2}}{\vec{k}_2 a_{w_2}}$, а константы скоростей реакций - $r_1 = \frac{\vec{k}_1}{a_{u_1}}$,

$$r_2 = \frac{\vec{k}_2}{a_{w_1} a_{u_2}}.$$

Рассмотрим теперь локальный массоперенос на масштабе отдельной частицы. Даже в хорошо перемешанной системе каждая частица окружена пограничным слоем, массоперенос через который определяется молекулярной диффузией [4]. Движущей силой этого массопереноса является разность между средними (объёмными) c и приповерхностными c_s концентрациями каждого реагента. Таким образом, для каждого реагента/продукта плотности потока j_c от поверхности частицы можно записать в виде

$$j_c^{(s)} = \kappa_c (c - c_s), \quad (14)$$

где κ_c - коэффициенты массопереноса для соответствующих реагентов, которые определяются процессом диффузии и тепловым движением молекул в кнудсеновской области, см. например [5-6].

Из условий стехиометрии и квазистационарности вытекают связи, налагаемые на плотности потоков и скорости реакций:

$$\kappa_{u_1} (u_1 - u_{s1}) = R_1, \quad (15)$$

$$\kappa_{w_1} (w_1 - w_{s1}) = -R_1 + R_2, \quad (16)$$

$$\kappa_{w_2} (u_2 - u_{s2}) = R_2, \quad (17)$$

$$\kappa_{w_2} (w_2 - w_{s2}) = -R_2. \quad (18)$$

Далее мы используем понятие *локальных концентраций* [1 - 3]. Локальная концентрация \tilde{c} для каждого вещества есть результат усреднения поверхностных концентраций c_s по всем аэрозольным частицам одного и того же размера в физически малом объёме, содержащем, тем не менее, большое число частиц. Для монодисперсных аэрозолей в идеально перемешанной системе значения локальных и поверхностных концентраций совпадают; при различных размерах частиц имеется своё значение локальной концентрации для каждого размерного класса. Таким образом, в отличие от поверхностных концентраций, локальные и объёмные концентрации являются макроскопическими величинами. Объёмные и локальные концентрации безразмерные и измеряются в мольных долях.

В терминах локальных концентраций уравнения баланса вещества и выражения для скоростей реакций принимают вид

$$\frac{du_1}{dt'} = -\kappa_{u_1} S (u_1 - \tilde{u}_1), \quad (19)$$

$$\frac{dw_1}{dt'} = -\kappa_{w_1} S (w_1 - \tilde{w}_1), \quad (20)$$

$$\frac{du_2}{dt'} = -\kappa_{u_2} S (u_2 - \tilde{u}_2), \quad (21)$$

$$\frac{dw_2}{dt'} = -\kappa_{w_2} S (w_2 - \tilde{w}_2), \quad (22)$$

где t' - время, а S - поверхность всех аэрозольных частиц.

В настоящей работе мы рассматриваем случай, когда лимитирующим является массоперенос, т.е. отношение коэффициентов массопереноса к константам скорости (поверхностных) реакций мало. Как результат, уравнения (16) – (18) распадаются на условия локального равновесия по отношению к химическим реакциям (законы действующих масс)

$$\tilde{u}_1 - K_1 \tilde{w}_1 = 0, \quad (23)$$

$$\tilde{u}_2 \tilde{w}_1 - K_2 \tilde{w}_2 = 0, \quad (24)$$

и стехиометрические условия

$$\kappa_{w_1} (w_1 - \tilde{w}_1) = -\kappa_{u_1} (u_1 - \tilde{u}_1) + \kappa_{u_2} (u_2 - \tilde{u}_2), \quad (25)$$

$$\kappa_{w_2} (u_2 - \tilde{u}_2) = -\kappa_{w_2} (w_2 - \tilde{w}_2). \quad (26)$$

После введения безразмерного времени $t = t' \kappa_{u_1}$, обезразмеренная система уравнений состоит из четырех дифференциальных уравнений для каждого из реагентов:

$$\frac{du_1}{dt} = -(u_1 - \tilde{u}_1), \quad (27)$$

$$\frac{dw_1}{dt} = -\nu_1 (w_1 - \tilde{w}_1), \quad (28)$$

$$\frac{du_2}{dt} = -\nu_2 (u_2 - \tilde{u}_2), \quad (29)$$

$$\frac{dw_2}{dt} = -\nu_3 (w_2 - \tilde{w}_2), \quad (30)$$

где $\nu_1 = \frac{\kappa_{w_1}}{\kappa_{u_1}}$, $\nu_2 = \frac{\kappa_{u_2}}{\kappa_{u_1}}$, $\nu_3 = \frac{\kappa_{w_2}}{\kappa_{u_1}}$,

двух условий, накладываемых стехиометрией:

$$\nu_1 (w_1 - \tilde{w}_1) = -(u_1 - \tilde{u}_1) + \nu_2 (u_2 - \tilde{u}_2), \quad (31)$$

$$\nu_2 (u_2 - \tilde{u}_2) = -\nu_3 (w_2 - \tilde{w}_2), \quad (32)$$

и уравнений (23) - (24), выражающих закон действующих масс на поверхности частицы для каждой реакции.

Начальные условия для объёмных концентраций:

$$u_1|_{t=0} = u_{10}, \quad w_1|_{t=0} = w_{10}, \quad u_2|_{t=0} = u_{20}, \quad w_2|_{t=0} = w_{20}. \quad (33)$$

Комбинируя уравнения (27) - (30), получаем два закона сохранения:

$$u_2 + w_2 = u_{20} + w_{20}, \quad (34)$$

$$w_1 - u_2 + u_1 = w_{10} - u_{20} + u_{10}. \quad (35)$$

СЛУЧАЙ НЕОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЙ

Рассмотрим случай когда $K_1 = K_2 = 0$. Уравнение (23) преобразуется в $\tilde{u}_1 = 0$, а нелинейная связка (24) сводится к кусочнолинейной: либо $\tilde{u}_2 = 0$, либо $\tilde{w}_1 = 0$.

Так как $\tilde{u}_1 = 0$, то легко получаем объемную концентрацию $u_1 = u_{10}e^{-t}$. При определении остальных объемных и локальных концентраций все зависит от того, какой из реактантов второй реакции находится в локальном недостатке. В случае $\tilde{u}_2 = 0$

$$u_2 = u_{20}e^{-\nu_2 t}, \quad (36)$$

$$w_1 = w_{10} + u_{20}(e^{-\nu_2 t} - 1) - u_{10}(e^{-t} - 1), \quad (37)$$

$$\tilde{w}_1 = w_{10} + u_{20} \left(\left(1 - \frac{\nu_2}{\nu_1} \right) e^{-\nu_2 t} - 1 \right) - u_{10} \left(\left(1 - \frac{1}{\nu_1} \right) e^{-t} - 1 \right), \quad (38)$$

$$\tilde{w}_1|_{t=0} = w_{10} - \frac{\nu_2}{\nu_1} u_{20} + \frac{1}{\nu_1} u_{10}, \quad (39)$$

$$\tilde{w}_1|_{t=\infty} = w_{10} - u_{20} + u_{10}. \quad (40)$$

Эти уравнения верны только до момента времени, когда \tilde{u}_2 становится больше нуля, что соответствует моменту T_1 , когда локальная концентрация второго реактанта \tilde{w}_1 становится равной нулю. В момент времени T_1 могут реализовываться два варианта: переключение, то есть переход к случаю $\tilde{w}_1 = 0$, как и для одной бинарной реакции, и возвращение к исходному случаю $\tilde{u}_2 = 0$, что было невозможным для одной реакции.

А в случае $\tilde{w}_1 = 0$ решения для w_1, u_2, \tilde{u}_2 и начальное и конечное значение для \tilde{u}_2 имеют вид:

$$w_1 = w_{10}e^{-\nu_1 t}, \quad (41)$$

$$u_2 = u_{20} + w_{10}(e^{-\nu_1 t} - 1) + u_{10}(e^{-t} - 1), \quad (42)$$

$$\tilde{u}_2 = u_{20} + w_{10} \left(\left(1 - \frac{\nu_1}{\nu_2} \right) e^{-\nu_1 t} - 1 \right) + u_{10} \left(\left(1 - \frac{1}{\nu_2} \right) e^{-t} - 1 \right), \quad (43)$$

$$\tilde{u}_2|_{t=0} = u_{20} - \frac{\nu_1}{\nu_2} w_{10} - \frac{1}{\nu_2} u_{10}, \quad (44)$$

$$\tilde{u}_2|_{t=\infty} = u_{20} - w_{10} - u_{10}. \quad (45)$$

Область применимости этих решений определяется аналогично области применимости решений для $\tilde{u}_2 = 0$.

Случаи $\tilde{w}_1 = 0$ и $\tilde{u}_2 = 0$ являются взаимоисключающими, а переключение от одного к другому происходит в момент зануления обеих локальных концентраций.

Таким образом, решение задачи сводится к определению временных интервалов, соответствующих

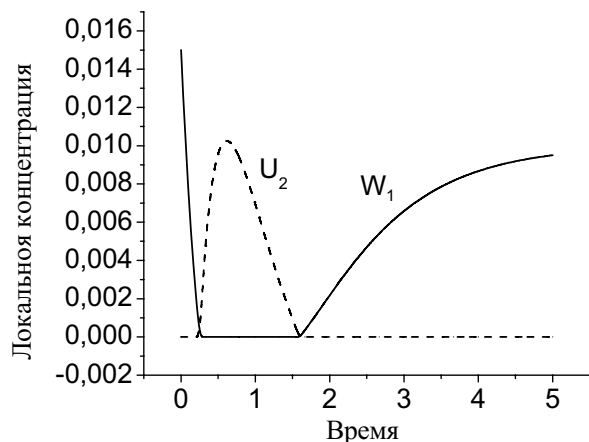


Рис. 1. Изменение локальных концентраций в случае двойного переключения при $\nu_1 = 4$, $\nu_2 = 2$, $u_{10} = 0,1$, $w_{10} = 0,07$, $u_{20} = 0,16$.

(34) - (35), при условии $u_1|_{t=\infty} = 0$ и либо $u_2|_{t=\infty} = 0$, либо $w_1|_{t=\infty} = 0$. Это приводит к выражениям (40) и (45),

локальному недостатку (т.е. равенству нулю локальной концентрации) одного из компонентов, и сшивке решений (36) - (38) и (41) - (43) на границах интервалов с $\tilde{u}_2 = 0$ и интервалов, на которых $\tilde{w}_1 = 0$ соответственно. В данном случае под сшивкой подразумевается подстановка конечных значений первого интервала в начальные значения второго.

Начальные значения объемных концентраций (33) определяют начальные значения локальных. Если

$w_{10} - \frac{\nu_2}{\nu_1} u_{20} + \frac{1}{\nu_1} u_{10} > 0$, то $\tilde{u}_2|_{t=0} = 0$, а

$\tilde{w}_1|_{t=0} > 0$. Если же $w_{10} - \frac{\nu_2}{\nu_1} u_{20} + \frac{1}{\nu_1} u_{10} < 0$, то

наоборот.

Конечные значения локальных концентраций равны конечным значениям объемных и определяются законами сохранения

которые также отличаются лишь знаком. Таким образом, в случае $w_{10} - u_{20} + u_{10} > 0$ в локальном недостатке будет реагент U_2 , а в случае $w_{10} - u_{20} + u_{10} < 0$ - реагент W_1 . Если в начале и в конце реакции мы имеем недостаток одного и того же реагента, то количество переключений четное, в противном случае - нечетное.

Таблица 1. Количество возможных переключений

	$\tilde{w}_1 _{t=\infty} = 0$	$\tilde{u}_2 _{t=\infty} = 0$
$\tilde{w}_1 _{t=0} = 0$	0 переключений	1 переключение
$\tilde{u}_2 _{t=0} = 0$	1 переключение	0 или 2 переключения

Количество переключений можно определить, исследуя на наличие нулей функции \tilde{w}_1 и \tilde{u}_2 в случаях $\tilde{u}_2 = 0$ и $\tilde{w}_1 = 0$ соответственно. Вследствие последовательности реакций функция \tilde{w}_1 при некоторых значениях параметров может иметь минимум (см. приложение), что, в свою очередь, может приводить к двойному переключению от $\tilde{u}_2 = 0$ к $\tilde{w}_1 = 0$, а затем от $\tilde{w}_1 = 0$ к $\tilde{u}_2 = 0$ (см. рис. 1). Количество возможных переключений в зависимости от начальных условий представлено в таблице 1.

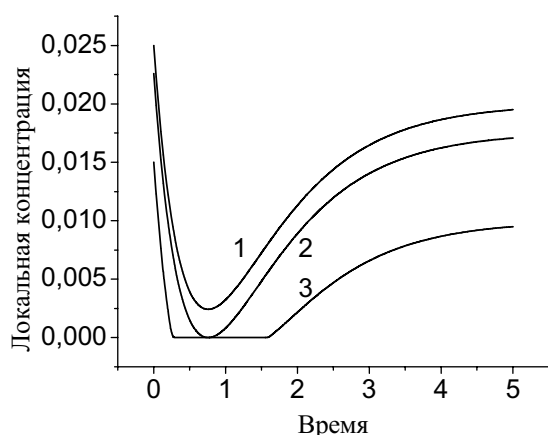


Рис. 2. Изменение локальной концентрации \tilde{w}_1 при $\nu_1 = 4$, $\nu_2 = 2$, $u_{10} = 0,1$, $u_{20} = 0,16$. Кривая 1 - зануления не происходит ($w_{10} = 0,08$), кривая 2 - происходит зануление, но без переключения ($w_{10} \approx 0,077$ - верхний предел неравенства (46)), кривая 3 - в точке первого зануления происходит переключение ($w_{10} = 0,07$).

концентраций

$$w_{10} < u_{20} - u_{10} + u_{10} \left(1 - \frac{1}{\nu_1} \right) \left(1 - \frac{1}{\nu_2} \right) \left[\frac{u_{10} (\nu_1 - 1)}{u_{20} \nu_2 (\nu_1 - \nu_2)} \right]^{\frac{1}{\nu_1 - 1}}, \quad (46)$$

плюс неравенства, соответствующие условиям в начальный и конечный моменты времени $\tilde{u}_2|_{t=0} = 0$ и $\tilde{u}_2|_{t=\infty} = 0$:

$$w_{10} > \frac{\nu_2}{\nu_1} u_{20} - \frac{1}{\nu_1} u_{10}, \quad (47)$$

$$w_{10} > u_{20} - u_{10}. \quad (48)$$

Система неравенств (46) - (48) является необходимым и достаточным условием для двойного переключения.

СЛУЧАЙ ПЕРВОЙ ОБРАТИМОЙ РЕАКЦИИ

Теперь рассмотрим случай, когда $K_1 \neq 0$, $K_2 = 0$.

Если $\tilde{u}_2 = 0$, то решения для $u_1, u_2, \tilde{u}_1, \tilde{w}_1$ и начальное и конечное значение для \tilde{w}_1 представляются выражениями:

$$u_2 = u_{20} e^{-\nu_2 t}, \quad (49)$$

Начальные значения объемных концентраций, которые приводят к двойному переключению, могут быть получены из рассмотрения граничного случая, когда $\tilde{w}_1 = 0$ в минимуме (при $\tilde{u}_2|_{t=0} = 0$ и $\tilde{u}_2|_{t=\infty} = 0$), который разделяет начальные значения, приводящие к двойному переключению, от значений, не приводящих к переключениям (см. рис. 2). Этот случай соответствует занулению обеих локальных концентраций без последующего переключения.

Из условия экстремума $\frac{d}{dt} \tilde{w}_1|_{t=T_m} = 0$ мы получаем значение момента времени, в который он достигается:

$$T_m = \frac{1}{\nu_2 - 1} \ln \frac{u_{20} \nu_2 (\nu_1 - \nu_2)}{u_{10} (\nu_1 - 1)}$$

(предполагается, что минимум существует, то есть $\frac{\nu_1 - \nu_2}{\nu_1 - 1} > 0$ и $T_m > 0$). А из условия переключения

$\tilde{w}_1|_{t=T_m} < 0$ получаем неравенство для объемных

$$u_1 = \frac{1}{1 + K_1} \left(G_0 e^{-\alpha t} + K_1 \left(1 - \frac{\nu_2}{\nu_1} \right) \frac{1}{1 - \frac{\nu_2}{\alpha}} u_{20} e^{-\nu_2 t} + K_1 (w_{10} - u_{20} + u_{10}) \right), \quad (50)$$

$$\tilde{u}_1 = \frac{K_1}{1 + K_1} \left(- \left(1 - \frac{\alpha}{\nu_1} \right) G_0 e^{-\alpha t} + \left(1 - \frac{\nu_2}{\nu_1} \right) \frac{1 - \nu_2}{1 - \nu_2 / \alpha} u_{20} e^{-\nu_2 t} + (w_{10} - u_{20} + u_{10}) \right), \quad (51)$$

$$\tilde{w}_1 = \frac{1}{1 + K_1} \left(- \left(1 - \frac{\alpha}{\nu_1} \right) G_0 e^{-\alpha t} + \left(1 - \frac{\nu_2}{\nu_1} \right) \frac{1 - \nu_2}{1 - \nu_2 / \alpha} u_{20} e^{-\nu_2 t} + (w_{10} - u_{20} + u_{10}) \right), \quad (52)$$

$$\tilde{w}_1|_{t=0} = \frac{1}{1 + K_1} \left(- \left(1 - \frac{\alpha}{\nu_1} \right) G_0 + \left(1 - \frac{\nu_2}{\nu_1} \right) \frac{1 - \nu_2}{1 - \frac{\nu_2}{\alpha}} u_{20} + (w_{10} - u_{20} + u_{10}) \right), \quad (53)$$

$$\tilde{w}_1|_{t=\infty} = \frac{1}{1 + K_1} (w_{10} - u_{20} + u_{10}), \quad (54)$$

где $G_0 = u_{10} + K_1 u_{20} \frac{\nu_2}{\nu_1} \frac{1 - \nu_1}{1 - \frac{\nu_2}{\alpha}} - K_1 w_{10}$, $\alpha = \frac{1 + K_1}{1 + K_1 / \nu_1}$.

В случае $\tilde{w}_1 = 0$ решения для $u_1, w_1, u_2, \tilde{u}_2$ и начальное и конечное значение для \tilde{u}_2 такие же, как при $K_1 = 0$:

$$u_1 = u_{10} e^{-t}, \quad (55)$$

$$w_1 = w_{10} e^{-\nu_1 t}, \quad (56)$$

$$u_2 = u_{20} + w_{10} (e^{-\nu_1 t} - 1) + u_{10} (e^{-t} - 1), \quad (57)$$

$$\tilde{u}_2 = u_{20} + w_{10} \left(\left(1 - \frac{\nu_1}{\nu_2} \right) e^{-\nu_1 t} - 1 \right) + u_{10} \left(\left(1 - \frac{1}{\nu_2} \right) e^{-t} - 1 \right), \quad (58)$$

$$\tilde{u}_2|_{t=0} = u_{20} - \frac{\nu_1}{\nu_2} w_{10} - \frac{1}{\nu_2} u_{10}, \quad (59)$$

$$\tilde{u}_2|_{t=\infty} = u_{20} - w_{10} - u_{10}. \quad (60)$$

Количество возможных переключений такое же, как и в случае $K_1 = 0$, но для двойного переключения появляется дополнительное условие, накладываемое на константу скорости первой реакции $K_1 < \nu_1 \frac{\nu_2 - 1}{\nu_1 - \nu_2}$.

Неравенства, накладываемые на объемные концентрации для двойного переключения, принимают следующий вид:

$$w_{10} - u_{20} + u_{10} < G_0 \left(1 - \frac{\alpha}{\nu_1} \right) \exp(-\alpha T_m) - u_{20} \left(1 - \frac{\nu_2}{\nu_1} \right) \frac{1 - \nu_2}{1 - \nu_2 / \alpha} \exp(-\nu_2 T_m), \quad (61)$$

где $T_m = \frac{1}{\nu_2 - \alpha} \ln \left(\frac{\nu_2}{\alpha^2} \frac{u_{20}}{G_0} \frac{\nu_1 - \nu_2}{\nu_1 - 1} \frac{1 - \nu_2}{1 - \nu_2 / \alpha} \right)$,

$$w_{10} - u_{20} + u_{10} > G_0 \left(1 - \frac{\alpha}{\nu_1} \right) - u_{20} \left(1 - \frac{\nu_2}{\nu_1} \right) \frac{1 - \nu_2}{1 - \nu_2 / \alpha} \quad (\tilde{u}_2|_{t=0} = 0), \quad (62)$$

$$w_{10} - u_{20} + u_{10} > 0 \quad (\tilde{u}_2|_{t=\infty} = 0). \quad (63)$$

СШИВКА РЕШЕНИЙ В СЛУЧАЕ ДВОЙНОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ

Разделим задачу на три временных интервала: до переключений, между переключениями и после переключений. Решения для первого интервала определяются уравнениями (49) – (52). Для второго – уравнениями (55) – (58) с подстановками $t \rightarrow t - T_1$ и $u_{10} \rightarrow u_{11}, w_{10} \rightarrow w_{11}, u_{20} \rightarrow u_{21}$. Для третьего – опять уравнениями (49) – (52), но с подстановками $t \rightarrow t - T_1 - T_2$ и $u_{10} \rightarrow u_{12}, w_{10} \rightarrow w_{12}, u_{20} \rightarrow u_{22}$.

Последовательно вычисляя значения u_1 и u_2 в моменты времени T_1, T_2 , выражаем $u_{11}, u_{21}, u_{12}, u_{22}$ через u_{10} и u_{20} :

$$u_{21} = u_{20} \exp(-\nu_2 T_1), \quad (64)$$

$$u_{11} = \frac{1}{1 + K_1} \left(G_0 \exp(-\alpha T_1) + K_1 u_{20} \left(1 - \frac{\nu_2}{\nu_1} \right) \frac{1}{1 - \nu_2 / \alpha} \exp(-\nu_2 T_1) + K_1 (w_{10} - u_{20} + u_{10}) \right), \quad (65)$$

$$G_2 + K_1 u_{22} \left(1 - \frac{\nu_2}{\nu_1} \right) \frac{1}{1 - \nu_2 / \alpha} + K_1 (w_{10} - u_{20} + u_{10}) = (1 + K_1) u_{11} \exp(-T_2), \quad (66)$$

$$u_{22} = u_{11} \exp(-T_2) + (u_{21} - u_{11} + w_{10} - u_{20} + u_{10}) \exp(-\nu_1 T_2) - (w_{10} - u_{20} + u_{10}), \quad (67)$$

где $G_2 = u_{12} + K_1 u_{22} \frac{\nu_2}{\nu_1} \frac{1 - \nu_1 / \alpha}{1 - \nu_2 / \alpha} - K_1 (u_{22} - u_{12} + w_{10} - u_{20} + u_{10})$.

Далее, используя законы сохранения (34) и (35), определяем w_{11} и w_{12} .

Приравнявая значения производной $\frac{du_2}{dt}$ в моменты переключения, получаем уравнения, определяющие T_1, T_2 :

$$w_{10} - u_{20} + u_{10} - \left(1 - \frac{\alpha}{\nu_1} \right) G_0 \exp(-\alpha T_1) + u_{20} \left(1 - \frac{\nu_2}{\nu_1} \right) \frac{1 - \nu_2}{1 - \nu_2 / \alpha} \exp(-\nu_2 T_1) = 0, \quad (68)$$

$$u_{21} + (u_{21} - u_{11} + w_{10} - u_{20} + u_{10}) \left(\left(1 - \frac{\nu_1}{\nu_2} \right) \exp(-\nu_1 T_2) - 1 \right) + u_{11} \left(\left(1 - \frac{1}{\nu_2} \right) \exp(-T_2) - 1 \right) = 0. \quad (69)$$

ВЫВОДЫ

В работе продемонстрировано качественное изменение возможной кинетики системы при переходе от одной гетерогенной реакции к системе последовательных реакций. На примере простейшей системы последовательных гетерогенных реакций, т.е. двух реакций с единичной стехиометрией, среди которых лишь одна реакция второго порядка, показано возрастание количества возможных переключений до двух.

Также классифицированы все возможные варианты эволюции концентраций и определены начальные концентрации и коэффициенты массопереноса, приводящие к этим вариантам. Наибольший интерес представляет случай двойного переключения, для которого получено аналитическое решение.

ПРИЛОЖЕНИЕ. ВЛИЯНИЕ ПЕРВОЙ РЕАКЦИИ НА ВТОРУЮ

Математически существование первой реакции проявляется в дополнительном слагаемом в выражениях для \tilde{w}_1, \tilde{u}_2 по сравнению со случаем одной бинарной реакции. Оно, в свою очередь, приводит к существованию экстремума. Если же экстремум является минимумом, то становится возможным двойное переключение. В противном случае двойное переключение невозможно.

Следовательно, для определения максимально возможного количества переключений достаточно проанализировать функции \tilde{w}_1 и \tilde{u}_2 (уравнения (38) и (43) в случае необратимых реакций и уравнения (52) и (58) в случае первой обратимой реакции) на наличие минимумов.

Для начала проанализируем \tilde{w}_1 .

$$\frac{d}{dt} \tilde{w}_1 = \frac{1}{1 + K_1} \left(\alpha \left(1 - \frac{\alpha}{\nu_1} \right) G_0 e^{-\alpha t} - \nu_2 \left(1 - \frac{\nu_2}{\nu_1} \right) \frac{1 - \nu_2}{1 - \nu_2 / \alpha} u_{20} e^{-\nu_2 t} \right). \quad (70)$$

Из условия $\frac{d}{dt} \tilde{w}_1 = 0 \Big|_{t=T_e}$ получаем время достижения экстремума T_e :

$$T_e = \frac{1}{\nu_2 - \alpha} \ln \left(\frac{\nu_2}{\alpha^2} \frac{u_{20}}{G_0} \frac{\nu_1 - \nu_2}{\nu_1 - 1} \frac{1 - \nu_2}{1 - \nu_2 / \alpha} \right). \quad (71)$$

Таким образом, для существования экстремума необходимо выполнение двух условий:

$$\frac{\nu_2}{\alpha^2} \frac{u_{20}}{G_0} \frac{\nu_1 - \nu_2}{\nu_1 - 1} \frac{1 - \nu_2}{1 - \nu_2 / \alpha} > 0, \quad (72)$$

$$T_e > 0. \quad (73)$$

Первое условие накладывает ограничения на ν_1, ν_2, K_1 . Если $K_1 = 0$, то оно равносильно

$$\begin{cases} \nu_1 > 1, \nu_2, \\ \nu_1 < 1, \nu_2. \end{cases} \quad (74)$$

Если условие (72) выполнено, то условие (73) всегда может быть удовлетворено изменением начальных значений объемных концентраций.

Требование минимума $\left. \frac{d^2}{dt^2} \tilde{w}_1 > 0 \right|_{t=T_e}$ приводит к дополнительному условию $(\nu_1 - \nu_2)(\nu_2 - 1) > 0$. В случае $K_1 = 0$ это условие, совместно с (74), дает:

$$\begin{cases} \nu_1 > \nu_2 > 1, \\ \nu_1 < \nu_2 < 1. \end{cases} \quad (75)$$

Существование минимума для \tilde{w}_1 может приводить к двойному переключению во второй реакции при $\tilde{u}_2|_{t=0} = 0$ и $\tilde{u}_2|_{t=\infty} = 0$.

Теперь проанализируем \tilde{u}_2 .

$$\frac{d}{dt} \tilde{u}_2 = -\nu_2 w_{10} \left(1 - \frac{\nu_1}{\nu_2} \right) e^{-\nu_1 t} - u_{10} \left(1 - \frac{1}{\nu_2} \right) e^{-t}. \quad (76)$$

Из условия $\left. \frac{d}{dt} \tilde{u}_2 = 0 \right|_{t=T_e}$ получаем время достижения экстремума T_e :

$$T_e = \frac{1}{\nu_1 - 1} \ln \frac{w_{10} \nu_1 (\nu_1 - \nu_2)}{u_{10} (\nu_2 - 1)}. \quad (77)$$

Таким образом, для существования экстремума необходимо выполнение двух условий:

$$\frac{w_{10} \nu_1 (\nu_1 - \nu_2)}{u_{10} (\nu_2 - 1)} > 0, \quad (78)$$

$$T_e > 0. \quad (79)$$

Первое условие эквивалентно

$$\begin{cases} \nu_1 > \nu_2 > 1, \\ \nu_1 < \nu_2 < 1. \end{cases} \quad (80)$$

Требование минимума $\left. \frac{d^2}{dt^2} \tilde{u}_2 > 0 \right|_{t=T_e}$ приводит к дополнительному условию $(1 - \nu_2)(\nu_1 - 1) > 0$, которое не согласуется с (80). Таким образом, \tilde{u}_2 не имеет минимума. Поэтому двойное переключение в случае $\tilde{w}_1|_{t=0} = 0$ и $\tilde{w}_1|_{t=\infty} = 0$ невозможно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mchedlov-Petrosyan P.O., Zimmerman W.B. and Khomenko G. Fast binary reactions in a heterogeneous catalytic batch reactor // Chemical Engineering Science. – 2003. – V. 58(12). – P. 2691-2703.
2. Mchedlov-Petrosyan P.O., Khomenko G. and Zimmerman W.B. Nearly irreversible, fast heterogeneous reactions in premixed flow // Chemical Engineering Science. – 2003. – V. 58(13). – P. 3005-3023.
3. Zimmerman W.B., Mchedlov-Petrosyan P.O., Khomenko G.A. Nonequilibrium effects on fast binary reactions in a heterogeneous catalytic batch reactor // Chemical Engineering Science. – 2005. – V. 60. – P. 3061-3076.
4. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. – М.: Физматгиз, 1959. – 699 с.
5. Соу С. Гидродинамика многофазных систем. – М.: Мир, 1971. – 536 с.
6. Саттерфилд Ч. Массопередача в гетерогенном катализе. – Ленинград: Химия, 1976. – 240 с.

MASS TRANSFER AND CONSECUTIVE HETEROGENEOUS REACTIONS IN WELL MIXED SYSTEMS

P.O. Mchedlov-Petrosyan¹, G.A. Khomenko², D. Kopychenko^{1,2}

¹ Institute for Theoretical Physics National Science Center "Kharkiv Institute of Physics and Technology",
Ukraine, Kharkiv 61108, 1 Akademicheskaya str.

² Laboratory of Coastal and Littoral Ecosystem, National center of science investigations (ELICO CNRS), University of Littoral,
Wimereux 62930, avenue Foch 32, France.

The dynamics of concentration changing in well-mixed systems with two consecutive heterogeneous reactions on the surface of monodisperse aerosol particles is analyzed in case of mass transfer limitation. Self-consistent set of equations was obtained. All possible variants of concentration changing were classified. Initial concentrations and mass transfer coefficients which lead to these variants were defined. It is shown that number of possible switches increases from one as in case of one binary reaction to two due to reaction consecutiveness. Analytical solution for the case of double switch was obtained.

KEY WORDS: heterogeneous reaction, aerosol particle, switch, consecutive reaction.