

ÚVOD DO KINETIKY HETEROGÉNNYCH REAKČNÝCH SYSTÉMOV PRI LÚHOVANÍ

Chemická kinetika - náuka o rýchlosti chemických reakcií a jej závislosti od podmienok, pri ktorých prebiehajú (teplota, tlak, koncentrácia, prímеси a pod.).

Na základe chemickej kinetiky možno posúdiť jednotlivé fázy procesu, ktorý vedie k tvorbe určitých produktov z daných východiskových látok, t.j. posúdiť **mechanizmus** príslušnej reakcie.

Reakcie z kinetického hľadiska:

homogénne - všetky reagujúce látky sa počas reakcie nachádzajú v jedinej fáze (plynnej, alebo kvapalnej)

heterogénne - reagujúce látky sa nachádzajú v rozličných fázach.

Reakčná rýchlosť

Rýchlosť reakcie $A + B \rightarrow C + D$ je množstvo reaktantu A , alebo B , premenené na reakčné produkty za jednotku času, čiže

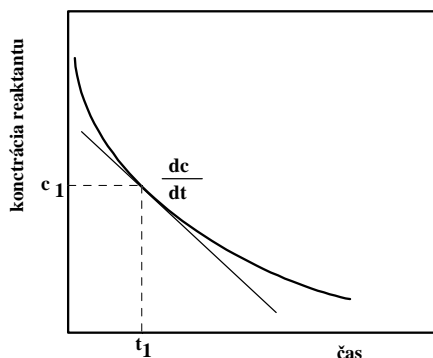
$$v = \frac{dn}{dt} \quad \text{kde } Dn \text{ znamená zmenu počtu mólov reagujúcej látky za čas } Dt.$$

Ak je c_1 koncentrácia látky tvorenej pri čase t_1 a c_2 je jej koncentrácia pri čase

$$t_2, \text{ potom platí } v = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$$

V medznom prípade - rozdiely $(c_2 - c_1)$ a $(t_2 - t_1)$ stávajú veľmi malými, platí

$$v = \frac{dc}{dt} \quad dc \text{ je zmena koncentrácie v čase } dt.$$



Rýchlosť chemickej reakcie pri čase t_1 rovná dC/dt

Vplyv koncentrácií reaktantov: Reakčné rýchlosti sa zvyčajne zvyšujú so vzrastom koncentrácie reaktantov. Vzrastajúca koncentrácia reagentu môže byť neekonomická, alebo môže zapríčiniť druhotné nežiadúce reakcie.

Vplyv teploty: Rýchlosť chemických reakcií zvyčajne vzrastá s narastaním teploty.

Vplyv miešania fáz: V niektorých prípadoch vzrastá vplyvom miešania rýchlosť intenzívne, v niektorých miešanie nemá prakticky žiadnu rolu.

Vplyv veľkosti častíc: V prípade, že reakcia medzi tuhou a tekutou fázou prebieha dostatočnou rýchlosťou, nemusí sa použiť veľmi jemne rozomletá tuhá látka, pretože sa jedná o extrémne drahú operáciu. Jemné mletie je však nevyhnutné pre pomalé reakcie, pretože takýmto spôsobom sa zväčšuje medzifázové rozhranie.

Vplyv reakčného rozhrania: Heterogénne reakcie prebiehajú medzi rôznymi fázami. Povrch, oddeľujúci navzájom fázy = **reakčné rozhranie** napr. v reakciách typu tekutá - tuhá fáza, je rozhraním vonkajší povrch tuhej látky v kontakte s lúhovacím. Všetky heterogénne reakcie možno rozdeliť do piatich kategórií, založených na povahe rozhrania, a to:

- tuhá látka - plyn, (s) - (g);
- tuhá látka - kvapalina, (s) - (l);
- tuhá látka - tuhá látka, (s) - (s);
- kvapalina - plyn, (l) - (g);
- kvapalina - kvapalina, (l) - (l).

Reakcie môžu prebiehať nekatalyticky, alebo katalyticky. Metalurgické procesy prebiehajú v zásade cestou heterogénnych nekatalytických reakcií. V skutočnosti sa heterogénnych procesov zúčastňujú vždy len dve fázy, hoci v zmesi ich môže byť prítomných viac.

Dôvod: rýchlosť celkovej reakcie je určená rýchlosťou jedného elementárneho kroku - rýchlosť určujúceho kroku, najpomalejšieho zo všetkých zúčastnených.

Príkl.: Lúhovanie medi (tuhej látky) v zriedenej kyseline (kvapalina) za prítomnosti kyslíka (plyn) je zúžený na reakciu (s)-(l) pretože kyslík je prenesený z plynnej do kvapalnej fázy vyššou rýchlosťou, než iné aktuálne prebiehajúce reakcie.

Zákon účinku hmotností

Zákon účinku hmotností (C. M. Guldberg, P. Waage, 1867):

Pri stálej teplote je rýchlosť reakcie úmerná súčinu koncentrácií látok do reakcie vstupujúcich.

Aby prebehla reakcia, musia sa reagujúce molekuly navzájom stretnúť. Čím viac bude takýchto stretnutí v jednotkovom objeme za jednotku času, tým bude reakčná rýchlosť väčšia. Čím bude v jednotke objemu viac molekúl, tým budú stretnutia častejšie. Počet stretnutí a teda aj rýchlosť reakcie budú takto úmerné koncentrácii reagujúcich molekúl.

Pre rýchlosť reakcie $A + B \rightarrow AB$ platí

$$v = k c_A c_B$$

Spätná reakcia si vyžaduje stretnutie dvoch molekúl **AB** a preto jej rýchlosť bude

$$v = k c_{AB}^2$$

Konštanta úmernosti $k(k, k)$, ktorá nezávisí od koncentrácií - **rýchlostná konštanta reakcie**.

Číselne: rovná sa reakčnej rýchlosti v zmesi, kde sú koncentrácie všetkých reagujúcich látok jednotkové. Jej hodnota závisí od teploty, pričom s teplotou veľmi rýchlo rastie, prípadne od prítomnosti katalyzátorov.

Pre obecnú reakciu



a pre rýchlosť jej protismernej reakcie platí $v = k c_P^p c_R^r$

V kinetickom zmysle je každá reakcia **vratná**, t.j. prebieha rozličnými rýchlosťami v oboch smeroch, výsledná pozorovaná rýchlosť v sa bude rovnať rozdielu rýchlostí oboch protismerných reakcií $v = v - v$

Reakcia je **nevratná**, keď rýchlosť spätnej reakcie v bude taká malá, že ju popri v bude možno zanedbať. Potom platí, že $v = v$, takže pozorovaná rýchlosť je vlastne rýchlosť priamej reakcie.

Pre sústavu v chemickej rovnováhe platí

$$\left[\frac{c_P^p c_R^r}{c_A^a c_B^b} \right]_{rovn} = \frac{k}{k} = K_c$$

kde K_c je rovnovážna konštanta a je totožná s termodynamickou rovnovážnou konštantou. Jej hodnota nezávisí od koncentrácií, pretože od nej nezávisia ani rýchlostné konštanty k a k . V zmysle kinetiky sa pri chemickej rovnováhe reakcia nepreruší, ale prebieha rovnakými rýchlosťami oboma smermi - sústava je v **dynamickej rovnováhe**.

Poriadok reakcie

Pre rýchlosť unimolekulových reakcií typu $A \rightarrow B$ platí

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k c_A$$

Pre bimolekulové reakcie typu $A + B \rightarrow P + R$, resp. $2A \rightarrow P + R$ platí

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k c_A c_B \quad \text{resp.} \quad v = -\frac{dc_A}{dt} = k c_A^2$$

a trimolekulové reakcie, v ktorej reagujú tri molekuly, $A + B + C \rightarrow P + R + Q$, resp. $2A + B \rightarrow P + \dots$, resp. $3A \rightarrow P + \dots$, platí

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_Ac_Bc_C$$

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2c_B$$

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^3$$

Realita: Kinetickou rovnicou prvého poriadku sa riadia aj iné, nie unimolekulové reakcie. Podobne sa bimolekulové reakcie môžu riadiť kinetikou trimolekulových reakcií a podobne. Preto sa v kinetike namiesto molekulovosti reakcií používa ich **poriadok**.

Reakcie, ktorých sa rýchlosť riadi kinetickou rovnicou unimolekulových reakcií sa nazývajú **reakcie prvého poriadku** a to nezávisle od ich mechanizmu. Podobne platí pre reakcie druhého a tretieho poriadku.

Poriadok reakcie sa rovná súčtu exponentov, ktorými sú umocnmené koncentrácie v rovnici, vyjadrujúcej závislosť reakčnej rýchlosti od koncentrácie reagujúcich látok.

Reakcie prvého poriadku

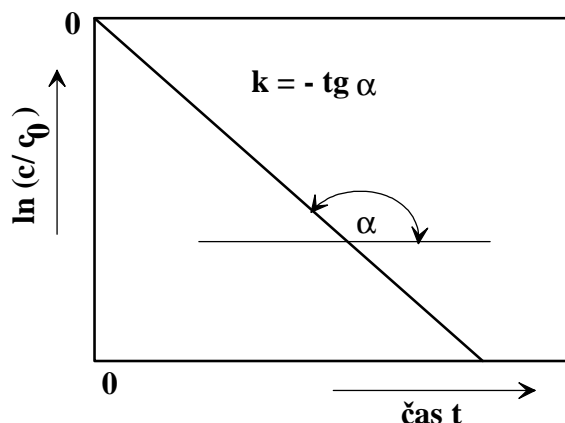
Reakcie prvého poriadku sa riadi kinetickou rovnicou $-\frac{dc}{dt} = kc$

Pre stanovenie koncentrácie c v ľubovoľnom čase t sa vyrieši diferenciálna rovnica $\frac{dc}{c} = kdt$

Táto rovnica sa integruje v stanovených medziach $\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = -k \int_0^t dt$
kde c_0 je počiatočná koncentrácia pri $t = 0$. Po riešení sa získa

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt \quad \text{alebo} \quad c = c_0 e^{-kt}$$

Koncentrácia východiskovej látky klesá exponenciálne s časom a závislosť $\ln(c/c_0)$ od t je pri reakciách prvého poriadku priamková



Závislosť koncentrácie od času pri reakciách prvého poriadku

Často sa namiesto koncentrácie východiskových látok c dosadzuje koncentrácia zreagovaných molekúl x , čiže zníženie koncentrácie reagujúcej látky za čas t . Keďže platí $c = c_0 - x$, po dosadení sa získajú pre reakcie prvého poriadku rovnice $\ln\left(\frac{c_0 - x}{c_0}\right) = -kt$ $x = c_0(1 - e^{-kt})$

Reakcie druhého poriadku

Reakcia druhého poriadku podľa schémy $A + B \rightarrow P + \dots$

$$c_A = c_{0A} - x, \quad c_B = c_{0B} - x, \quad -\frac{dc_A}{dt} = \frac{dx}{dt},$$

Po dosadení dáva diferenciálnu rovnicu $\frac{dx}{dt} = k(c_{0A} - x)(c_{0B} - x)$

Po separácii a úprave :

$$kdt = \frac{dx}{(c_{0A} - x)(c_{0B} - x)} = \frac{1}{c_{0A} - c_{0B}} \left(\frac{dx}{c_{0B} - x} - \frac{dx}{c_{0A} - x} \right)$$

Po integrácii v medziach $< 0, t >$ a $< 0, x >$:

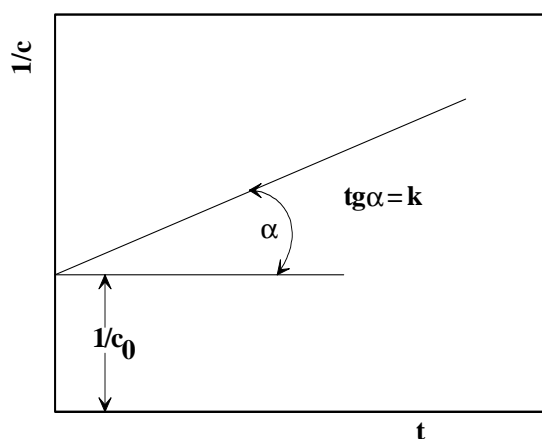
$$kt = \frac{1}{c_{0A} - c_{0B}} \ln \frac{c_{0B}(c_{0A} - x)}{c_{0A}(c_{0B} - x)}$$

Ak sú počiatočné koncentrácie oboch reagentov rovnaké, platí, že $c_{0A} = c_{0B} = c_0$ a tiež $c_A = c_B = c$, platí

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2 \quad \text{a teda} \quad -\frac{dc}{c^2} = kdt$$

Po integrácii v medziach $< c_0, c >$ a $< 0, t >$ dáva $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt$

Pri reakciách druhého poriadku je pri $c_{0A} = c_{0B}$ závislosť $1/c$ od t priamkovitá,



Závislosť koncentrácie od času pri reakcii druhého poriadku

Ak je reakcia charakterizovaná koncentráciou zreagovaných molekúl x , t.j. $c = c_0 - x$, po dosadení a úprave: $\frac{x}{c_0(c_0 - x)} = kt$

Reakcie vyšších poriadkov

V skutočnosti existuje mnoho reakcií tretieho poriadku, ktoré sa riadia kinetickými rovnicami nižších poriadkov.

V rámci zjednodušenia možno predpokladať, že počiatočné koncentrácie reagentov sú rovnaké a platí $c_{0A} = c_{0B} = c_{0C} = c_0$ a tiež $c_A = c_B = c_C = c$, takže platí

reakcia $-\frac{dc}{dt} = kc^3$ z ktorej sa po separácii premenných a integrácii v medziach

$< c_0, c >$ a $< 0, t >$ získa $\frac{1}{2c^2} - \frac{1}{2c_0^2} = kt$

Pri reakciách tretieho poriadku je priamkovou závislosťou $1/c^2$ od t .

Ak sa priebeh reakcie vyjadří úbytkom koncentrácie východiskových látok x ,

rovnica nadobudne tvar $\frac{x(2c_0 - x)}{1c_0^2(c_0 - x)^2} = kt$

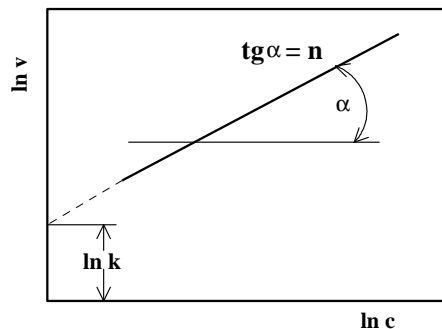
Určovanie poriadku reakcie

Pre stanovenie poriadku reakcie možno použiť viacero spôsobov:

a - Pre reakciu n -tého poriadku platí obecná kinetická rovnica $v = -\frac{dc}{dt} = kc^n$

Jej logaritmovaním sa získa $\log v = \log k + n \log c$

Závislosť logaritmu reakčnej rýchlosti od logaritmu koncentrácie dáva priamku, ktorej smernica udáva poriadok reakcie.



Stanovenie poriadku reakcie graficky

b - V prvých okamžikoch reakcie možno predpokladať, že $c = c_0$. Pre počiatkové fázy reakcie písať $v = kc_0^n$

Pri dvoch meraniach s rozličnými počiatkovými koncentráciami c_{01} a c_{02} platí

$$v_1 = kc_{01}^n; \quad v_2 = kc_{02}^n$$

Z toho sa po porovnaní a logaritmovaní získa $n = \frac{\log v_1 - \log v_2}{\log c_{01} - \log c_{02}}$

c - Graficky sa vyjadří závislosť funkcií koncentrácie od času pre reakcie prvého, druhého a tretieho poriadku a zisťuje sa, ktorá z týchto závislostí vyhovuje priamke.

Ak je rýchlosť úmerná rozličným mocninám koncentrácií niekoľkých látok, je potrebné nájsť závislosť rýchlostí od koncentrácie každej z týchto látok a reakčná rýchlosť je daná vzťahom

$$v = kc_A^a c_B^b c_C^c$$

Celkový poriadok reakcie je $(a + b + c)$. Čiastkové poriadky sa experimentálne stanovujú sledovaním rýchlosti reakcie tak, že všetky zložky okrem sledovanej sú vo veľkom prebytku. Ak sú látky **A** a **B** vo veľkom prebytku, možno ich koncentrácie považovať za konštantné, takže rýchlosť je úmerná len c_A^a . Poriadok sa nájde niektorou zo spomínaných metód a takto sa určí aj exponent **a**. Celý postup sa zopakuje stanovením kinetiky pri nadbytku látok **A** a **C**, pričom sa stanoví exponent **b** a podobne aj exponent **c** pri nadbytku látok **A** a **B**. Toto je tzv. vylučovacia metóda na stanovenie poriadku reakcie.

TYPY ELEMENTÁRNYCH REAKCIÍ

Väčšina reakcií má zložitejší mechanizmus než udáva ich stechiometrická rovnica. Ich priebeh je daný superpozíciou elementárnych vratných reakcií, paralelných reakcií, alebo postupných reakcií. Kinetické rovnice, ktorými sa tieto zložité reakcie riadia, sú dané kombináciou kinetických rovníc príslušných elementárnych reakcií a môžu byť niekedy veľmi komplikované.

Vratné reakcie

Nech v reakcii $A \rightleftharpoons B$ prebiehajúcej súčasne v oboch smeroch možno rýchlosť spätnej reakcie oproti rýchlosti priamej reakcie zanedbať a zároveň nech obe protismerné reakcie sú prvého poriadku. Pre rýchlosť takejto vratnej reakcie platí

$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A - k' c_P$$

Po dosadení úbytku koncentrácie východiskovej látky x ($x = c_{0A} - c_A$), ktorý sa v danom prípade rovná prírastku koncentrácie produktu P ($x = c_P - c_{0P}$) sa získa

$$-dc_A = dx \quad \text{a teda} \quad \frac{dx}{dt} = k(c_{0A} - x) - k'(c_{0P} + x) = m - nx$$

kde $m = k c_{0A} - k' c_{0P}$; $n = k + k'$

pričom c_{0A} a c_{0P} sú počiatočné koncentrácie molekúl A a P . Po separácii pre-

menných a integrácii v medziach $< 0, x >$ a $< 0, t >$ sa získa $\int_0^x \frac{dx}{m - nx} = \int_0^t dt$ a z toho $\frac{1}{n} \ln \frac{m}{m - nx} = t$

Ak bola na počiatku prítomná iba látka A , potom $c_{0P} = 0$, $m = k c_{0A}$, takže rovnica po úprave nadobúda tvar

$$\frac{1}{t} \ln \frac{k c_{0A}}{k c_{0A} - (k + k')x} = k + k'$$

Po vydelení čitateľa aj menovateľa zlomku na ľavej strane rovnice k'

$$\frac{1}{t} \ln \frac{K_c c_{0A}}{K_c c_{0A} - (1 + K_c)x} = k + k'$$

Rovnovážna konštanta reakcie K_c sa rovná podielu rýchlostných konštánt. Ak je známa rovnovážna konštanta reakcie, K_c , počiatočná koncentrácia, c_{0A} , a úbytok koncentrácie x za čas t , možno vypočítať rýchlostné konštanty oboch protismerných reakcií

$$\frac{\underline{\alpha}}{k} = \frac{K_c}{t(1+K_c)} \ln \frac{K_c c_{0A}}{K_c c_{0A} - (1+K_c)x}$$

$$\frac{\underline{\alpha}}{k} = \frac{1}{t(1+K_c)} \ln \frac{K_c c_{0A}}{K_c c_{0A} - (1+K_c)x}$$

Paralelné reakcie

Ak východiskové látky reagujú súčasne rozličným spôsobom, takže v reakčnom systéme prebieha popri sebe viacero reakcií - **paralelné reakcie**

Ak je c_{01} počiatočná koncentrácia reagentu **1**, c_{02} počiatočná koncentrácia reagentu **2**, x zmena ich koncentrácie za čas t , c_3 koncentrácia vznikajúceho produktu **3**, c_4 koncentrácia vznikajúceho produktu **4** a k_0 , k_p sú rýchlostné konštanty príslušných reakcií, potom platí

$$\frac{dc_3}{dt} = k_0(c_{01} - x)(c_{02} - x)$$

$$\frac{dc_4}{dt} = k_p(c_{01} - x)(c_{02} - x)$$

Súčet rýchlostí oboch paralelných reakcií sa rovná rýchlosti ubúdania východiskových látok $\frac{dx}{dt} = \frac{dc_3}{dt} + \frac{dc_4}{dt} = (k_0 + k_p)(c_{01} - x)(c_{02} - x)$

Vzájomným vydelením rovníc $\frac{dc_3}{dc_4} = \frac{k_0}{k_p}$

a po integrácii v medziach $< 0, c_3 >$ a $< 0, c_4 >$ $\frac{c_3}{c_4} = \frac{k_0}{k_p}$

Ak sa odmeria v čase t úbytok koncentrácie východiskových látok x a koncentrácie produktov c_3 a c_4 , možno riešením rovníc nájsť rýchlostné konštanty k_0 , k_p .

Postupné reakcie

Ak sa reakcia skladá z niekoľkých stupňov, v ktorých sú produkty reakcie jedného stupňa východiskovými látkami pre reakciu ďalšieho stupňa, potom sa jedná o **postupné reakcie**. Tieto možno znázorniť schémou $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ kde sú obidva stupne reakciami prvého poriadku. Látka **B** je v tomto prípade **medziproduktom**. Ak sa počiatočná koncentrácia c_0 za čas t zmenší o x , bude v reakčnej zmesi $c_0 - x$ látky **A**, a súčasne vznikne x medziproduktu **B**. V dôsledku druhej reakcie za ten istý čas zanikne y látky **B**, takže jej okamžitá koncentrácia bude $(x - y)$. Pre rýchlosti oboch reakcií podľa zákona účinku hmotností platí

$$\frac{dx}{dt} = k_1(c_0 - x)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2(x - y)$$

Integrál prvej diferenciálnej rovnice je daný vzťahom

$$x = c_0(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{čo po dosadení a úprave dáva}$$

$$k_2 y + \frac{dy}{dt} = k_2 c_0(1 - e^{-k_1 t})$$

Všeobecný integrál tejto diferenciálnej rovnice má tvar $y = Ae^{-k_2 t}$ kde je veličina A funkciou času.

Ak platí, že $k_1 \ll k_2$, potom po derivácii a dosadení $y = c_0(1 - e^{-k_1 t})$ takže kinetika celého procesu sa riadi rýchlostnou konštantou prvej - pomalšej - reakcie.

Ak platí $k_1 \gg k_2$, potom $y = c_0(1 - e^{-k_2 t})$

Kinetiku celého procesu teda určuje druhý - pomalší reakčný stupeň.

Ak sa postupná reakcia skladá z rýchlych a pomalých stupňov, potom celkovú rýchlosť a kinetickú rovnicu reakcie určuje najpomalší stupeň.

Ak sa v systéme vyskytuje niekoľko stupňov s rádovo rovnakými rýchlosťami, kinetickú rovnicu reakcie určujú všetky stupne. Výsledná rovnica je v takom prípade zložitá a máva necelistvý poriadok, nesúvisiaci so stechiometriou rovnice. Pri znalosti reakčného mechanizmu možno zostaviť kinetickú rovnicu, ale jej integrácia býva často obtiažna. Naopak, zo známej kinetiky reakcie možno usúdiť na jej mechanizmus. Takéto riešenie nie je vždy jednoznačné, pretože rovnakú kinetickú rovnicu možno odvodiť na základe viacerých mechanizmov. Preto kinetický spôsob riešenia mechanizmu reakcie má zmysel iba vtedy, ak je podložený aj inými dôkazmi, napríklad nejakými spektroskopickými metódami sa potvrdí prítomnosť predpokladaných medziproduktov reakcie. V skutočnosti je počet reakcií, ktorých mechanizmus je presne známy, v súčasnosti ešte pomerne malý.

VPLYV TEPLOTY NA RÝCHLOSŤ REAKCIE

Rýchlosť reakcie v zásade s teplotou prudko rastie. Svante Arrhenius (1889) ukázal, že pre závislosť rýchlostnej konštanty k od absolútnej teploty platí rovnica $k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$ kde A je frekvenčný faktor, E tzv. aktivačná energia a R plynová konštanta. Táto rovnica sa vyjadruje často v logaritmickom tvare

$$\log k = \log A - \frac{E}{2.303RT} \quad \text{a po zlúčení konštánt v tvare}$$

$$\log k = A - \frac{B}{T}$$

Silný vplyv teploty na reakčnú rýchlosť vysvetľuje, prečo je potrebné reagujúce látky zvyčajne zahrievať. Reakcia, prebiehajúca pri teplote okolia nerateľne pomaly môže po zahriatí prebiehať veľmi rýchlo.

Rovnica (empirická) - **Arrheniova rovnica**. Stanovenie energie, potrebnej na uskutočnenie reakcie - **aktivačná energia**.

Stanovenie hodnoty aktivačnej energie

Obecný prípad: hodnota rýchlostnej konštanty k neznáma hodnota

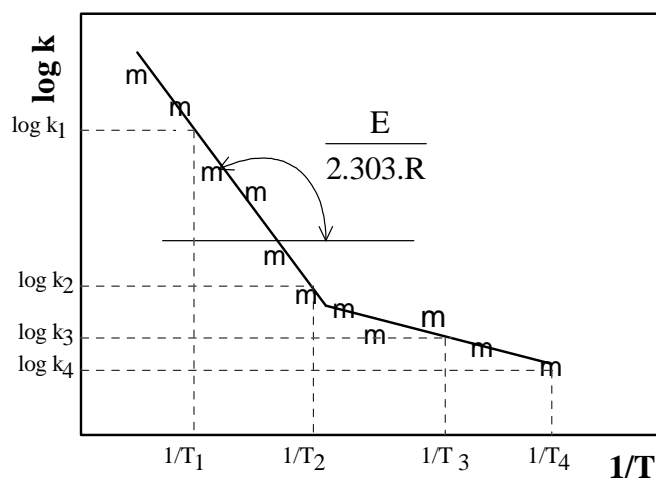
hodnota aktivačnej energie E neznáma hodnota

hodnota R a teplota T reakcia - hodnoty známe.

Rovnica má v jej logaritmickom tvare priamkový priebeh, stačí získať hodnoty rýchlostnej konštanty pri dvoch teplotách vo forme

$$\log k_1 = \log A - \left(\frac{E}{2.303 \cdot T_1} \right) \quad \log k_2 = \log A - \left(\frac{E}{2.303 \cdot T_2} \right)$$

Grafické zobrazenie týchto funkcií umožní získať hodnotu aktivačnej energie zo sklonu priamky.



Prakticky: dve hodnoty rýchlostných konštánt nedávajú istotu, že stanovená hodnota aktivačnej energie bude správna:

- pre určenie optimálneho priebehu priamky je potrebné túto štatisticky optimalizovať.
 - hodnotou E_A je reprezentovaný mechanizmus reakcie (difúzia, kinetikou).
- Zmena mechanizmu reakcie* - zlom Arrheniovej funkcie pri teplote zmeny mechanizmu

Teória aktívnych zrážok

Pre priebeh reakcie $A + B \rightarrow P + R$ sa musia molekuly A a B stretnúť.

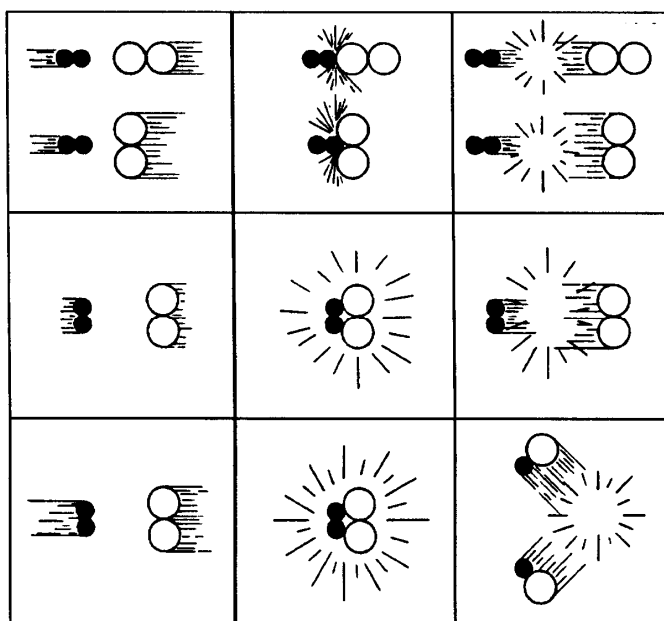
Porovnanie množstva zrazených sa molekúl s počtom molekúl, určených experimentálne, prejavia sa dve nezrovnalosti:

- počet zrážok je omnoho väčší, než počet reagujúcich molekúl;
- pokiaľ sa teplota zvýši o 10 °C, vzrastie počet binárnych zrážok o približne 2%, ale rýchlosť chemickej reakcie vzrastie o 200 až 300 %.

To znamená: - každá zrážka molekúl nevedie ku chemickej reakcii
 - len malý počet zrážok medzi molekulami má za následok reakciu.

Postulát: len tie molekuly, ktorých energia presiahne istú hodnotu E_A sú schopné zúčastniť sa chemickej reakcie. Všetky ďalšie zrážky sú neplodné a nezúčastnia sa chemickej reakcie, t.j. rýchlosť reakcie je rovná celkovému množstvu zrážok vynásobenému podielom zrážok.

Dôvod : veľká časť zrážok je neplodných - pokiaľ majú komplexné molekuly reagovať, musia byť usporiadané do aktívnych skupín a len zrážka takýchto skupín vedie ku tvorbe produktu.



Hore: Zlá orientácia molekúl.

Stred: Dobrá orientácia, ale nedostatok energie na zrážku

Dole: Dobrá orientácia a dostatok energie. Reakcia prebehne

Teória aktivovaného komplexu

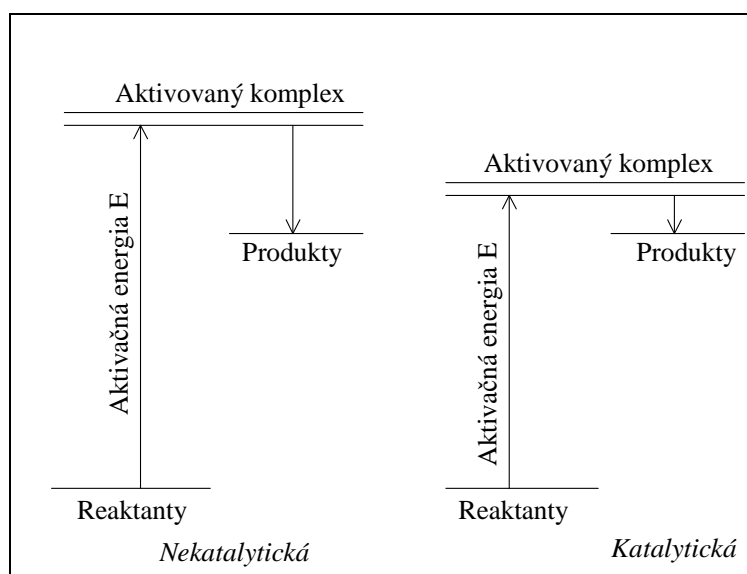
Aktivovaný komplex - prechodový stav, vytvorený vo všetkých chemických reakciách.

Predstava: uvažuje sa molekula, ktorá má iba prechodnú existenciu a táto sa rozpadne pri určitej rýchlosti aby vytvorila produkt reakcie.

Aktivovaný komplex je vytvorený z takých reaktívnych molekúl, ktoré majú dostatok energie aby sa navzájom tesne stretli:

Reaktanty → Aktivovaný komplex → Produkty

Aktivovaný komplex má prechodovú štruktúru medzi reaktantami a produktami. Aktivačná energia reakcie je potom prídavná energia, ktorú musia dosiahnuť molekuly reaktantu k tvorbe aktivovaného komplexu pre priebeh reakcie. Vždy reprezentuje absorbovanú energiu, či je celková zmena reakcie endotermická, alebo exotermická. Úloha katalyzátora je v znižovaní aktivačnej energie.



Katalýza a aktivačná energia. Zmena energie medzi reaktantami a produktami sa nemení, ale aktivačná energia klesá pre katalytické reakcie

V heterogénnych reakciách však teória zrážok a teória aktivovaného komplexu nehrajú nevyhnutne dôležitú rolu. V týchto reakciách sú poväčšine dominantným faktorom ***adsorpcia, difúzia, nukleácia a elektrochemické procesy***.

KINETIKA A MECHANIZMUS HETEROGÉNNYCH PROCESOV

Termodynamika umožňuje pohľad na daný systém v rovnovážnom stave a predpovedať, ako sa bude rovnováha posúvať so zmenou takých vonkajších podmienok, ako teplota, tlak, koncentrácia reagentov a podobne. Reálne hutnícke systémy, najmä hydrometalurgické, sa značne odchyľujú od rovnovážnych podmienok a preto je nutné vedieť ako v skutočnosti proces prebieha v čase, od

akých faktorov závisí jeho rýchlosť a čo je nevyhnutné zabezpečiť, aby sa reakcia ukončila v reálnom čase.

Na tieto otázky dáva odpoveď chemická kinetika, študujúca kvantitatívne zákonitosti priebehu reakcie v čase. Kinetické štúdiá zvyčajne zahŕňajú dve štádiá: experimentálne určenia stupňa, alebo rýchlosti premeny v závislosti od podmienok priebehu reakcie a matematický opis zistenej závislosti a zhodnotenie kinetických parametrov reakcie a ich interpretáciu v závislosti od podstaty prebiehajúcich procesov.

Zvláštnosťou heterogénnych reakcií je umiestnenie reakčnej zóny na medzifázovom rozhraní. Obecný povrch a hrúbka reakčnej zóny môžu byť rôzne a závisia ako od podstaty sledovaného procesu, tak aj od podmienok jeho priebehu. Samotná rýchlosť reakcie sa môže meniť od extrémne pomalých až po veľmi vysoké a je ovplyvnená množstvom faktorov.

Množstvo heterogénnych reakcií prebieha cez niekoľko elementárnych štádií. Podľa Smitha [Smith J.M., 1970] prebieha interakcia medzi tuhou a tekutou fázou cez viacero krokov

- difúzia reaktantov z objemu lúhovadla na medzifázové rozhranie (vonkajší povrch častíc);
- adsorpcia reaktantov na povrchu častíc;
- chemická reakcia adsorbovaných reaktantov na adsorbované produkty (povrchová reakcia);
- desorpcia adsorbovaných produktov reakcie;
- difúzia produktov z vnútorných povrchov na vonkajší povrch;
- difúzia produktov z medzifázového rozhrania do objemu kvapaliny.

V prípade, že sa vytvára vrstva tuhých reakčných splodín na povrchu tuhej fázy, potom pristupujú ďalšie kroky, a to:

- difúzia reaktantov cez vrstvu tuhého reakčného produktu na reakčné rozhranie;
- difúzia produktov reakcie cez vrstvu tuhého reakčného produktu od reakčného rozhrania do okolia.

V závislosti od podmienok prebiehajúcej reakcie sa vzťahy medzi jednotlivými elementárnymi štádiami menia. Všetky štádiá, okrem limitujúceho deja, prebiehajú v rovnovážnych, alebo kvázirvnovážnych podmienkach. Ako bolo povedané, na celkovú rýchlosť procesu má určujúci vplyv jej najpomalší krok. V zásade to býva difúzia (buď vonkajšia, alebo vnútorná), vlastná chemická reakcia na medzifázovom rozhraní, alebo nukleácia. Z tohoto dôvodu je potrebné v prvom rade študovať vplyv všetkých elementárnych krokov reakcie a následne určiť, ktorý z nich je najpomalší - rýchlosť určujúci krok reakcie.

Difúzia

Difúzia je tendencia k samovoľnému vyrovnávaniu koncentrácií zúčastnených látok v danej sústave. Pre množstvo látky dn , ktoré predifunduje za čas

dt , plochou S smerom od väčšej koncentrácie ku menšej, platí prvý Fickov zákon

$$dn = -DS \frac{dc}{dx} dt \quad (73)$$

kde $-dx/dt$ je koncentračný spád, t.j. zmenšenie koncentrácie na jednotkovú vzdialenosť a D je difúzny koeficient. D závisí od difundujúcej látky, prostredia a teploty. Jednotkou difúzie je $cm^2 s^{-1}$.

Difúzny tok i je množstvo látky, predifundovanej za jednotku času jednotkovou plochou a platí pre neho vzťah

$$i = -D \frac{dc}{dx} \quad (74)$$

Keď sa ustáli stacionárny difúzny proces s konštantnými koncentraciami v celej dĺžke priebehu difúzie a stálom koncentračnom spáde, možno deriváciu $-dc/dx$ nahradiť priblížením $\frac{c_0 - c}{\Omega}$, kde d je hrúbka vrstvy, ktorou látka difunduje, c_0 je vyššia a c nižšia koncentrácia. Pre difúzny tok potom platí

$$i = D \frac{c_0 - c}{\Omega} \quad (75)$$

Difúzny tok je úmerný rozdielu koncentrácií a nepriamo úmerný hrúbke vrstvy. Najvyššie difúzne koeficienty sú v plynch, menšie v kvapalinách a veľmi pomalá je difúzia v tuhých látkach, pričom rýchlosť difúzie závisí najmä od viskozity prostredia.

Difúziou sa postupne vyrovnávajú rozdiely koncentrácií a po istom čase je koncentrácia všade rovnaká. Zmenu koncentrácie s časom pri difúzii vyjadruje druhý Fickov zákon v tvare

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2 c}{dx^2} \quad (76)$$

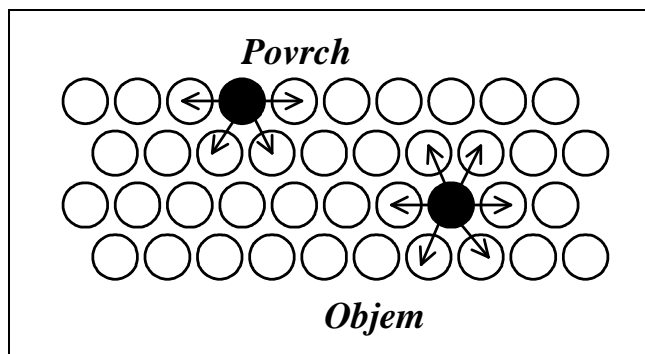
Jeho parciálnou deriváciou sa získa presnejšie vyjadrenie

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (76a)$$

riešením ktorého sa umožní pri známych počiatočných podmienkach nájsť koncentráciu c_t v jednotlivých miestach difúzneho stĺpca v každom čase t .

Adsorpcia a desorbpcia

Adsorpcia je akumulácia plynu, kvapalín, alebo rozpustených látok na povrchu tuhej látky. Desorpcia je opačný proces, t. j. eliminácia absorbovaných látok z povrchu. Adsorpcia je následok faktu, že medziatómové sily pôsobiace na atómy v objeme tuhej látky sú rozdielne od tých, ktoré pôsobia na povrchu. Schématicky to znázorňuje obr. 8. V takomto prípade je povrch mierne aktívnejší a bude adsorbovať príbuzné molekuly alebo ióny.



Obr. 8: Medziatómové sily pôsobiace na povrchu a v objeme tuhej látky

Adsorpčné procesy sú veľmi rôzne, pretože závisia od vlastností tuhého povrchu a adsorbovaných látok, ktoré môžu byť iónového charakteru, alebo charakteru polárnych a nepolárnych molekúl.

V zásade možno rozoznať fyzikálnu a chemickú adsorpciu.

Fyzikálna adsorpcia môže byť charakterizovaná nasledovne:

- Medzi tuhým povrchom a adsorbovanou látkou sa netvoria chemické väzby.
- Proces je sprevádzaný vývinom malého množstva tepla.
- Proces je reverzibilný, t.j. adsorbované ióny alebo molekuly môžu byť desorbované aplikáciou napríklad znížením tlaku, alebo zvýšením teploty.
- Proces nie je výberový a teda prebieha na ľubovoľnom povrchu.

Fyzikálna adsorpcia je naturálne exotermická a preto bude množstvo adsorbovanej látky s teplotou klesať podľa Van't Hoffovej rovnice. Z toho vyplýva, že tento typ adsorpcie je čiastočne významný pri mierne zvýšených teplotách.

Chemisorpciu možno charakterizovať nasledovne:

- Na procese sa podieľa výmena elektrónov medzi povrchom a adsorbovanou látkou. Prenos elektrónov je v oboch smeroch - aj z adsorbovanej látky na tuhý povrch aj naopak. Poruchy štruktúry tuhej látky, nečistoty a nestechiometria zvyšujú adsorpčnú schopnosť.
- Proces je endotermický a z toho vyplýva, že so vzrastom teploty sa adsorpcia zvyšuje. Tento typ adsorpcie sa zvyčajne pripisuje disociácii molekúl alebo interakcii iónov na povrchu.
- Proces je špecifický, čo znamená, že prebieha len na istých povrchoch.
- Proces je nevratný a adsorbované látky nemožno desorbovať jednoduchou zmenou vonkajších podmienok.

Nukleácia

Proces tvorby kryštalizačných zárodkov - nukleí - hrá dôležitú úlohu v heterogénnych reakciách a teda aj v reakciách medzi tuhú a tekutou fázou. V hyfometalurgických procesoch to sú najmä kryštalizácia, zrážanie tuhej fázy z roztoku, tvorba plyných produktov reakcie, vyparovanie pri teplotách blízkych bodu varu a podobne. Vo všetkých týchto procesoch môže byť tvorba nukleí v počiatkoch reakcie rýchlosť určujúcim krokom.

Tvorba tuhej látky z tohoto hľadiska zvyčajne prebieha v troch krokoch: *Nukleácia* je indukčná perióda, v ktorej sa na istých miestach povrchu vytvoria nuklei. Táto etapa silne závisí od defektnosti štruktúry materiálu.

Tvorba reakčného rozhrania, kedy sa vytvorí isté množstvo nukleí a reakcia už prebieha merateľnou rýchlosťou. Táto perióda sa nazýva akcelerácia.

Narastanie reakčného rozhrania. Po naštartovaní reakcie táto akceleruje až pokiaľ nedosiahne reakčné rozhranie svoju maximálnu veľkosť. Potom sa reakcia spomaľuje v závislosti od znižovania sa reakčného povrchu a miznutí pôvodnej fázy. Táto etapa sa nazýva útlmová perióda a prejavuje sa ako inflexný bod na kinetickej krivke.

Každý z týchto krokov sa nezávisle riadi svojimi kinetickými zákonitosťami a rozsah v ktorom majú tieto zákonitosti platnosť je veľmi premenlivý. Závisí to od látky samotnej alebo niekedy aj od zrnitosti. Pre veľmi malé častice je napríklad indukčná perióda ťažko pozorovateľná.

Ak sú produkty nukleácie na aktívnych miestach a rýchlosť pri ktorej kryštalizačné zárodky rastú je najpomalšia a teda rýchlosť určujúca, potom bude rýchlosť reakcie úmerná hmotnosti reagujúcej látky v čase

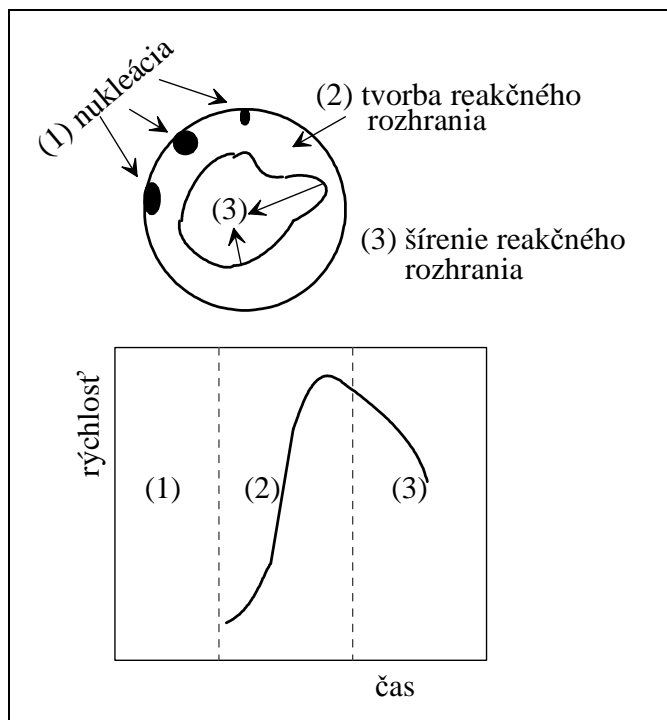
$$\frac{dn}{dt} = kn \quad - \int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = k \int_0^t dt \quad - \ln \frac{n}{n_0} = kt$$

Po zavedení výrazu konverzie, t.j. zreagovaného podielu látky, R , platí

$$\ln \frac{1}{1-R} = kt$$

Závislosť $\ln [1/(1-R)]$ oproti t by mala byť priamková.

Obr. schématicky znázorňuje nukleáciu a priebeh nukleačných závislostí.



Schématické znázornenie procesu nukleácie a priebehu rýchlosti v čase

V predošlom bol uvedený pojem stupňa premeny, alebo konverzie, zavedený pre kvantitatívne charakteristiky heterogénnych procesov. Konverzia je

definovaná vzťahom

$$R_i = \frac{n_i}{n_{i,vych}}$$

kde n_i je počet mólov i -tého reagentu v čase t od počiatku reakcie a $n_{i,vych}$ je počiatočný počet mólov i -tého reagentu.

Je pravdepodobné, že zložitý charakter interakcií v tuhej fáze sa bude odražať na kinetických závislostiach, ktoré majú obecný zápis v tvare

$$R = f(t) \quad \text{a} \quad \frac{dR}{dt} = f(R)$$

Tvar kinetických kriviek závisí od charakteru procesu. Indukčná perióda charakterizuje počiatočné zmeny systému (poruchy štruktúry, odstránenie ľahkorozpusťných častíc z povrchu, podpovrchová difúzia a pod.) výsledkom ktorých je nakoncentrovanie produktu a vytvorenie interakcií medzi reagentami, následkom čoho sa zväčší reakčná zóna. Konkrétny podiel jednotlivých dielčích procesov na celkový priebeh reakcie sa stanoví potom z výsledkov štúdia kinetiky procesu.

Perióda progresívneho narastania rýchlosti reakcie je zjavne spojená s tvorbou a rastom zárodkov produktu v reakčnej zóne. V množstve prípadov môže byť tento proces zložitejším a zahŕňa vzájomné rozpúšťanie reagentov a tvorbou zárodkov produktu, ich prevod do rozpustnej formy a ich difúziu do okolitého média.

Z uvedeného vyplývajú metódy experimentálneho štúdia kinetiky heterogénnych procesov. Obecné platí, že rýchlosť reakcie je vlastne množstvo prereagovanej vstupnej látky za jednotku času. Závislosti, vyjadrujúce zmenu koncentrácie sú obyčajne empirické, avšak v niektorých prípadoch môžu byť predpovedané teoreticky, ak je známy mechanizmus reakcie. Ak je známa kinetická rovnica reakcie, možno vypočítať koncentráciu reagentu po uplynutí určitého času pri zachovaní konštantných podmienok v ľubovoľnom čase reakcie. K tomu je potrebné zvážiť všetky faktory, ktoré môžu mať signifikantný vplyv na kinetiku a mechanizmus reakcie. K najzávažnejším patria:

- plocha medzifázového rozhrania
- geometria medzifázového rozhrania
- poruchy kryštálovej štruktúry
- difúzna (hraničná) vrstva
- vplyv pohybu tekutej fázy
- vplyv teploty
- vplyv koncentrácie reagentu
- elektrochemický mechanizmus lúhovania sulfidov
- tvorba kryštalizačných zárodkov
- autokatalytické reakcie
- vplyv tuhého produktu reakcie

a podobne.

Plocha a geometria medzifázového rozhrania

Značný vplyv na rýchlosť danej reakcie a aj na tvar kinetických kriviek má morfológia povrchu tuhej fázy, vstupujúcej do reakcie. Ak sa reakčný povrch v priebehu reakcie nebude meniť a reakcia bude prebiehať cez konštantnú plochu, potom v zásade ostáva rýchlosť reakcie konštantná, čiže platí

$$v = -\frac{dm}{dt} = kAc \quad (80)$$

kde m je množstvo látky, ktoré zreaguje za čas t cez plochu A . k je rýchlostná konštanta a c koncentrácia reagentu.

Plocha povrchu A ostáva v takomto prípade behom reakcie konštantná

$$-\int_{m_0}^m dm = kAc \int_0^t dt \quad (81)$$

$$m_0 - m = kAct \quad (81a)$$

Z toho vyplýva, že závislosť $m_0 - m$ bude priamka so sklonom $k.A.c$, z ktorého možno k vypočítať.

V prípade, že reagujúca plocha nie je konštantná, ale má geometrický tvar, napríklad gule, kocky, či iného telesa, potom sa bude plocha povrchu a následne aj rýchlosť reakcie postupne meniť.

Príkladom posluží tvar reakčnej plochy v tvare gule. Plocha povrchu A sa bude znižovať s časom podľa rovnice (80), pričom plocha A je rovná

$A = 4\pi r^2$ a objem $m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$, pričom r je polomer a ρ hustota. Potom platí

$$r = \left(\frac{3m}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{a} \quad A = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{2}{3}} m^{\frac{2}{3}}$$

$$\frac{dm}{dt} = kA \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{2}{3}} m^{\frac{2}{3}} \rho = k' m^{\frac{2}{3}} \quad (82)$$

$$-\frac{m}{m_0} \frac{dm}{m^{\frac{2}{3}}} = k' \frac{t}{0} \quad (82a)$$

$$3 \left(m_0^{\frac{1}{3}} - m^{\frac{1}{3}} \right) = k' t \quad (82b)$$

Z toho vyplýva, že závislosť $\left(m_0^{\frac{1}{3}} - m^{\frac{1}{3}} \right)$ voči t je priamkovitá a z jej sklonu sa vypočíta rýchlostná konštanta.

Podobným spôsobom sa odvodí rýchlostná rovnica pre tvar kocky a disku, ktoré sú rovnaké, ako pre guľový tvar.

Rýchlostné rovnice možno z úspechom vyjadriť aj pomocou hodnoty konverzie R . V prípade, že zreaguje len časť látky, potom platí rovnica (79), ktorú možno napísať v tvare

$$R = \frac{m_0 - m}{m_0} \quad (83)$$

Pre čiastočne zreagovanú vzorku guľového tvaru potom platí

$$R = \frac{\frac{4}{3}\pi r_0^3 \rho - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho}{\frac{4}{3}\pi r_0^3 \rho} = 1 - \frac{r^3}{r_0^3}$$

$$\frac{r^3}{r_0^3} = 1 - R$$

$$r = r_0 (1 - R)^{\frac{1}{3}}$$

Dosadením hodnôt plochy a objemu gule do obecnej rýchlostnej rovnice (80)

$$-\frac{dm}{dt} = -4\pi r^2 \frac{dr}{dt}$$

$$\begin{aligned}
-\int_{r_0}^r \frac{dr}{r^2} &= \frac{kc}{r_0^2} \int_0^t dt \\
r_0 - r &= \frac{kc}{r_0^2} t \\
r_0 - r_0(1-R)^{\frac{1}{3}} &= \frac{kc}{r_0^2} t \\
1 - (1-R)^{\frac{1}{3}} &= \frac{kc}{r_0^2} t
\end{aligned} \tag{84}$$

Podobne možno odvodiť rýchlostnú rovnicu pre čiastočne zreagovanú vzorku v tvare kocky

$$1 - (1-R)^{\frac{1}{3}} = \frac{2kc}{r_0^2} t \tag{85}$$

a disku

$$1 - (1-R)^{\frac{1}{2}} = \frac{kc}{r_0^2} t \tag{86}$$

Uvedené závislosti voči t sú priamky a z ich sklonu možno určiť rýchlostnú konštantu.

Pokiaľ nastane zvláštny prípad, v ktorom sa $r = l$, možno odvodiť výslednú rovnicu, platnú pre disk, guľu aj kocku v tvare

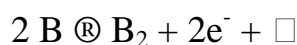
$$1 - (1-R)^{\frac{1}{3}} = \frac{4}{3} \frac{kc}{r_0^2} t \tag{87}$$

Vplyv defektnej štruktúry a nečistôt

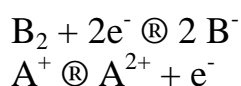
Na rýchlosť chemickej reakcie pomerne značne vplýva nestechiometria, existencia defektnej štruktúry a prítomnosť nečistôt na reakčnom rozhraní. Nestechiometrické zlúčeniny medi a/alebo železa sa často vyskytujú v ich sulfidických mineráloch a teda vplyv nestechiometrie sa prejaví aj pri ich lúhovaní. Nestechiometrické zlúčeniny sú také, v ktorých niektoré miesta v štruktúre nie sú obsadené a atómy A nie sú v stechiometrickom pomere ku atómom B . Pri ďalšom spracovaní, či už fyzikálnom, alebo fyzikálno chemickom, sa nestechiometria zvyčajne prehĺbuje, napríklad mletím sulfidov, alebo ich ohrevom. Druhá kapitola, venovaná sulfidom medi a železa, podáva ich prehľad, z ktorého vyplýva reálna existencia toho - ktorého nestechiometrického sulfidu. Len pri jednoduchých sulfidoch medi, typu Cu_xS sa zloženie mení od CuS až po CuS_2 . Sulfid železa mení svoje zloženie v rozmedzí $Fe_{0.88}S$ až po FeS_2 .

V zásade existujú štyri typy nestechiometrických zlúčenín

- Atómy nekovu, napríklad kyslíku, alebo síry chýbajú v kryštálovej štruktúre, čím sa začína prejavovať prebytok kovu. Elektróny, prináležiace ku aniónom ostávajú zachytené vo vakanciách. Situácia môže byť znázornená nasledovne:

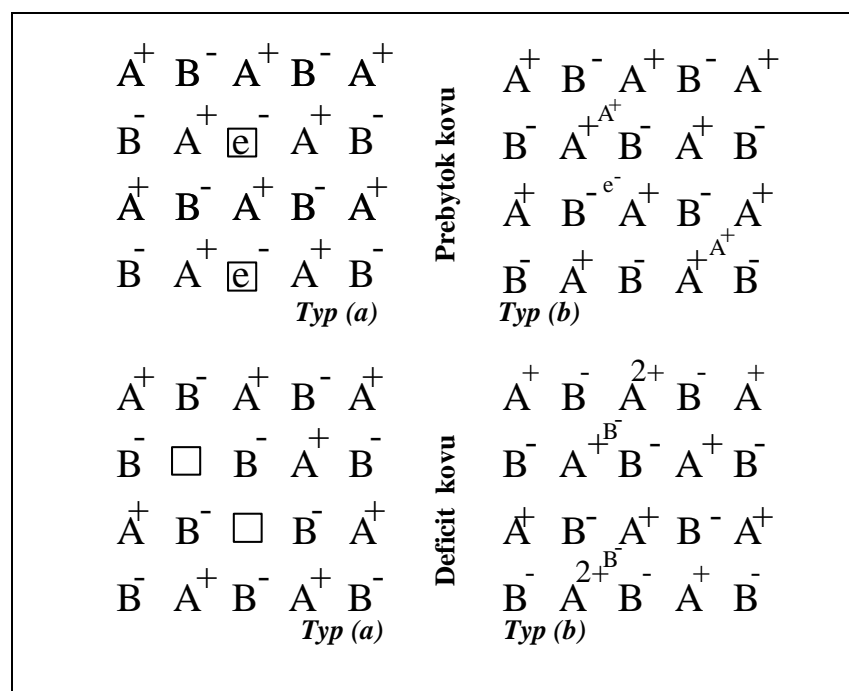


- Atómy nekovu sa taktiež strácajú z kryštálovej štruktúry a elektróny, s ktorými boli tieto pred tým asociované, ostávajú uvoľnené. Prebytok kovových iónov urýchlene zaberá intersticiálne miesta a voľné elektróny sa zachytávajú v susedstve týchto intersticiálnych katiónov.
- Kryštálová štruktúra získava dodatočne atómy nekovu, ktoré sa stávajú aniónmi po získaní elektrónov ako výsledok oxidácie niektorých kovových iónov na vyššie mocenstvo



- Kryštálová štruktúra získava ďalšie atómy nekovu ktoré sa stávajú aniónmi ako výsledok oxidácie niektorých kovových iónov, ale pridané anióny obsadzujú intersticiálne polohy.

Obr. 10 znázorňuje schématicky typy defektov kryštálovej štruktúry.



Obr. 10: Poruchy v nestechiometrickej kryštálovej štruktúre

Vidno, že typ nestechiometrie, v ktorom je prebytok kovu, obsahuje voľné elektróny, zatiaľ čo typ s deficitom kovu nie. Zachytené elektróny v type s prebytkom kovu sa môžu excitovať na vyššiu úroveň energie. Sú zároveň aj naďalej pohyblivé a môžu migrovať vnútri celej štruktúry, čím sa stávajú polovodičmi typu *n*.

Typ nestechiometrie s deficitom kovu sa nachádza iba v zlúčeninách, ktoré vykazujú rozdielne mocenstvo. Tieto zlúčeniny sú tiež polovodičmi, ale s rozdielnym mechanizmom vodivosti, keďže neobsahujú voľné elektróny. Vodivosť sa deje cestou rozdielného mocenstva, keďže pri potenciálovom rozdieli môže elektrón preskočiť z jedného iónu nižšieho mocenstva na ión vyššieho mocenstva. Tento typ polovodivosti sa nazýva *p* - typ, alebo dierová vodivosť.

Nečistoty majú významný vplyv na kinetiku heterogénnych reakcií. Prítomnosť cudzích atómov môže zapríčiniť pnutie v kryštálovej štruktúre, ktoré bude dostatočné na inicializáciu reakcie.

Podobne, aj prítomnosť nečistôt z makro hľadiska môže zapríčiniť zmenu rýchlosti a/alebo mechanizmu reakcie. Prítomnosť cudzích tuhých látok môže zapríčiniť tvorbu lokálneho galvanického článku a následne elektrochemickej reakcie. Pri lúhovaní sulfidov je známe, že prítomnosť pyritu v lúhovacej zmesi urýchľuje práve z týchto dôvodov celý proces.

HRANIČNÁ VRSTVA

Základným poznatkom pri štúdiu heterogénnych reakcií bolo, že tuhá látka sa v styku s kvapalinou pokrýva stacionárnou vrstvičkou kvapaliny o hrúbke približne 0.03 mm. Táto vrstvička bola neskôr nazvaná *Nernstova hraničná vrstva* a je spôsobovaná adhéznymi silami povrchu tuhých látok. Cez túto vrstvu musia reaktanty difundovať na reakčné rozhranie, resp. produkty reakcie od reakčného rozhrania.

Pri sledovaní koncentrácie prechodu iónov látky *B* v kvapalnom prostredí do rozpustného stavu sa zistilo, že rýchlosť vzrastania koncentrácie *B* v roztoku je daná rovnicou

$$\frac{dc_B}{dt} = k(c_{B(s)} - c_{B(l)}) \quad (88)$$

pričom $c_{B(l)}$ je koncentrácia *B* v roztoku pri čase *t*, $c_{B(s)}$ je jej rozpustnosť pri experimentálnej teplote, čiže jej koncentrácia v nasýtenom stave a *k* je rýchlostná konštanta. Po integrácii sa získa rovnica (88) v tvare

$$\int_0^{c_{B(l)}} \frac{dc_{B(l)}}{c_{B(s)} - c_{B(l)}} = k \int_0^t dt \quad (89)$$

$$\int_0^{c_{B(l)}} d \ln(c_{B(s)} - c_{B(l)}) = k \int_0^t dt \quad (89a)$$

$$\ln \frac{c_{B(s)}}{c_{B(s)} - c_{B(l)}} = kt \quad (89b)$$

Závislosť ľavej strany rovnice (89b) voči t je priamková. Z toho vyplýva, že sa rýchle vytvorí nasýtená vrstva na rozhraní a pozorovaná rýchlosť je rýchlosť pri ktorej rozpúšťané molekuly difundujú cez túto vrstvu do objemu roztoku.

Aplikáciou Fickovho difúzneho zákona na tento proces pri konštantnom objeme

$$\frac{dn}{dt} = \frac{DA}{y} (c_{B(s)} - c_{B(l)}) \quad (90)$$

kde n je množstvo látok difundujúcich v jednotkovom čase, D je difúzny koeficient, A plocha povrchu tuhej látky a y hrúbka Nernstovej vrstvy. Pretože platí

$$c_{B(l)} = \frac{n}{V} \quad (91)$$

pričom V je objem roztoku, rovnica (90) prechádza na tvar

$$\frac{dc_{B(l)}}{dt} = \frac{DA}{yV} (c_{B(s)} - c_{B(l)}) \quad (92)$$

Rýchlostná konštanta k sa takto môže vyjadriť pomocou pomeru DA/yV . Tento výraz vysvetľuje nasledovné pozorovania:

- rýchlosť rozpúšťania tuhej látky v kvapaline vzrastá s urýchľovaním miešania, pretože hrúbka hraničnej vrstvy sa zmenšuje;
- rýchlosť rozpúšťania nie je ovplyvnená vzrastom teploty. Zvyčajne sa určí hodnota menšia ako 21 kJ/mol, čo je v zhode s fyzikálnymi procesmi difúzneho typu.

Typy heterogénnych procesov na reakčnom rozhraní

Na reakčnom rozhraní možno pozorovať procesy fyzikálne, chemické a elektrochemické.

Rozpúšťanie tuhej látky vo vode, bez toho aby prebehla nejaká chemická reakcia, je typickým fyzikálnym procesom, napríklad rozpúšťanie NaCl vo vode. Kryštál soli ponorený do istého objemu vody sa okamžite pokryje tenkou vrstvou nasýteného roztoku NaCl. Ióny potom budú spontánne difundovať do vody podľa Fickovho zákona, až pokiaľ sa objem nenasýti, tak ako to reprezentuje rovnica (92).

Pokiaľ však rozpúšťaná látka začne reagovať na tuhom povrchu s vodným roztokom, na rozhraní bude koncentrácia roztoku nasýtená, $c_{B(s)}$, a v objeme bude rovná $c_{B(l)}$, obr. 11. V takomto prípade možno uvažovať tri možnosti:

- Ak je rýchlosť reakcie reagentu s rozpustenými látkami v objeme roztoku veľmi rýchla, potom je koncentrácia $c_{B(l)}$ rovná nule a proces bude riadený rýchlosťou difúzie cez hraničnú vrstvu

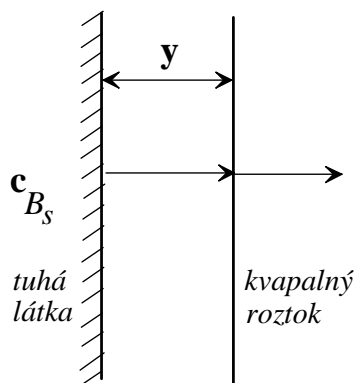
$$v = \frac{D}{y} A (c_{B(s)} - c_{B(l)}) = k_1 A c_{B(s)} = \textit{kons} \quad (93)$$

pričom $k_1 = \frac{D}{y}$

- Ak je rýchlosť reakcie reagentu s rozpustenými látkami v objeme roztoku veľmi malá, potom difúzia nehrá žiadnu rolu a rozpustené látky sa naakumulujú v roztoku, čiže $c_{B(l)} \bullet c_{B(s)}$. Rýchlosť reakcie bude závisieť od koncentrácie reagentu B pretože $c_{B(s)}$ je konštanta a proces je riadený rýchlosťou chemickej reakcie

$$v = k_2 A c_B \quad (94)$$

- Ak je rýchlosť reakcie reagentu s rozpustenými látkami v objeme rovná rýchlosti difúzie, potom je to prípad známy pod názvom reakcia, prebiehajúca v



zmiešanom režime.

Obr. 11: Difúzia cez hraničnú vrstvu v prípade, že tuhá látka reaguje chemicky vo vodnom roztoku

V prípade, že v rámci reakcie dochádza k prenosu elektrónov, čiže sa jedná o oxidoredukčnú reakciu, veľmi častú v lúhovaní, hovoríme o elektrochemickom procese. Reagent v roztoku o istej koncentrácii D difunduje cez hraničnú vrstvu aby získal elektróny z rozhrania, obr. 12. Aj v tomto prípade sú možné tri možnosti:

- Ak je rýchlosť chemickej reakcie na rozhraní omnoho rýchlejšia, ako rýchlosť difúzie reaktantov na rozhranie, potom $c_{D_i} = 0$ a koncentrácia reagentu vo

vrstve je nulová. Tieto reakcie sa nazývajú *reakcie riadené difúziou* a platí pre nich vzťah (93).

- Ak je rýchlosť chemickej reakcie na rozhraní omnoho pomalšia, ako rýchlosť difúzie, potom je *proces riadený rýchlosťou chemickej reakcie* a platí pre neho vzťah (94)
- Ak sú obe rýchlosti rovnaké, proces prebieha v zmiešanom režime a naprieč hraničnej vrstvy je vytvorený koncentračný spád

$$v = k_1 A (c_D - c_{D_i}) = k_2 A c_{D_i} \quad (95)$$

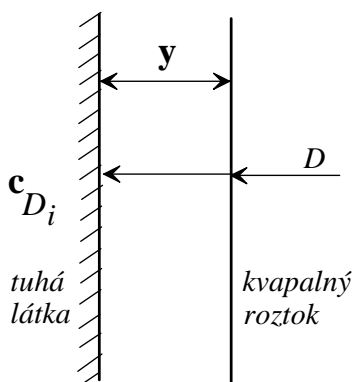
pričom $c_{D_i} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} c_D$

Substitúciou hodnoty C_i do vyššie uvedených rovníc

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} A c_D = k A c_D \quad (96)$$

kde $k = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2}$

Ak je $k_1 \ll k_2$, potom $k = k_1 = D/y$, t. j. proces je difúzne riadený. Ak je $k_1 \gg k_2$, potom $k = k_2$, t. j. proces je riadený rýchlosťou chemickej reakcie.



Obr. 12: Difúzia cez Nernstovu hraničnú vrstvu pri elektrochemickej reakcii

Vplyv rýchlosti prúdenia

Difúzne riadené reakcie sa odlišujú od chemicky riadených najmä dvoma charakteristikami: vplyvom prúdenia kvapaliny a vplyvom teploty. Urýchlením premiešavania kvapaliny pri reakciách (s) - (l) vzrastá aj rýchlosť rozpúšťania, pokiaľ je proces riadený difúzne, pretože je definovaný rovnicou (93), z ktorej vyplýva, že hrúbka hraničnej vrstvy klesá so vzrastom rýchlosti miešania a teda aj rýchlosť rozpúšťania vzrastá. Zvyčajne možno rýchlosť miešania popísať vzťahom $v \text{ (cm/min)}^a$, pričom $a < 1$. Hodnota a sa získa napríklad graficky zo

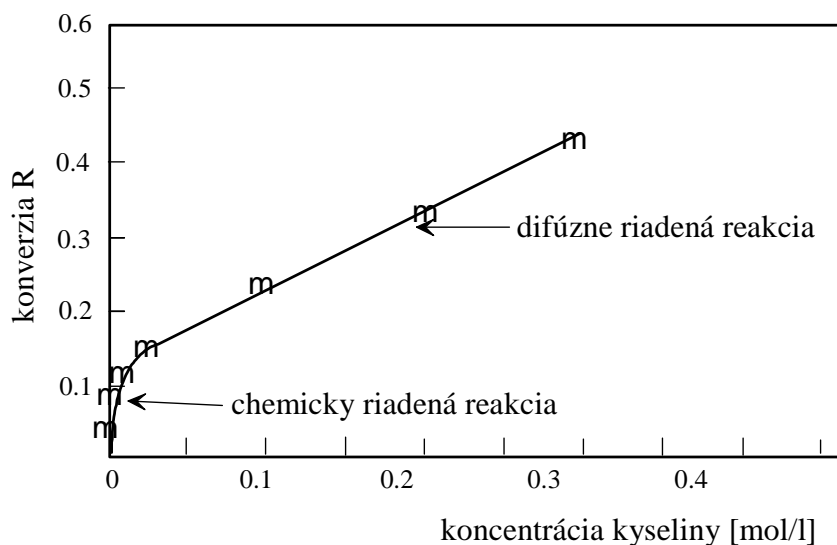
závislosti logaritmu rýchlosti rozpúšťania voči logaritmu rýchlosti otáčok, so sklonom a . Chemicky riadené reakcie sú nezávislé od rýchlosti miešania. Rýchlosť rozpúšťania však nevzrastá do nekonečna so vzrastom rýchlosti miešania, pretože po istom čase začínajú spoluplyvať ďalšie faktory, ako tvorba vírov, alebo vŕhovanie a tvorba bubliniek atmosféry na tuhom povrchu a podobne.

Difúzne riadené procesy nie sú príliš ovplyvňované teplotou, pričom chemicky riadené procesy závisia podstatne od teploty. Dôvod je v tom, že difúzny koeficient je podľa Stokes - Einsteinovej rovnice lineárne závislý od teploty, zatiaľ čo rýchlostná konštanta chemickej reakcie závisí od teploty exponenciálne, ako to vyjadruje Arrheniova závislosť. Inakšie povedané, pri zvýšení teploty sa koeficient D zväčší v jednotkách, ale koeficient k rádovo. Z týchto dôvodov sú hodnoty aktivačnej energie difúzne riadených procesov nízke a pohybujú sa v rozmedzí 4 až 13 kJ/mol a hodnoty aktivačných energií chemicky riadených reakcií sú zvyčajne vyššie ako 42 kJ/mol. Reakcie, riadené zmiešaným mechanizmom majú hodnotu aktivačnej energie v rozmedzí 20 až 35 kJ/mol. V reakciách prebiehajúcich v tuhom stave je odlišná situácia, pretože takéto difúzne koeficienty závisia od teploty a hodnoty aktivačnej energie sa pohybujú rádovo v hodnotách 800 až 1 600 kJ/mol.

Zmena mechanizmu heterogénnej reakcie

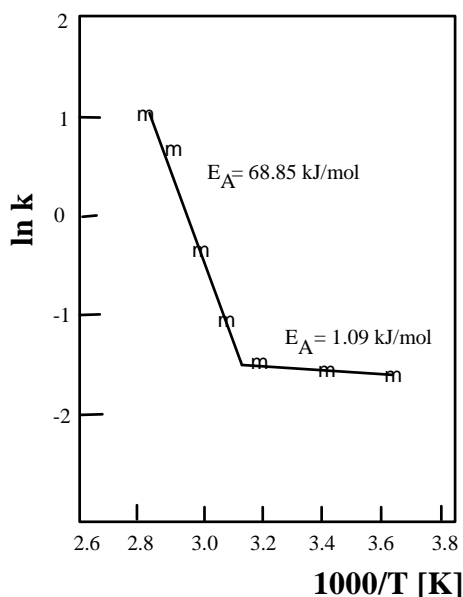
Mechanizmus reakcie sa môže zmeniť z difúzne kontrolovaného na chemicky kontrolovaný a naopak. Táto zmena môže prebehnúť následkom zmeny koncentrácie reagentov v roztoku, tlaku alebo teploty.

V chemických alebo elektrochemických reakciách je pri nízkych koncentráciách reagentov v objeme roztoku rýchlosť chemickej reakcie nízka a teda môže určovať celkovú rýchlosť procesu. So vzrastom koncentrácie reagentov vzrastá aj rýchlosť chemickej reakcie a najpomalší krok sa zmení na difúziu rozpustených iónov z rozhrania do roztoku cez hraničnú vrstvu. Pri grafickom znázornení kinetických kriviek sa to prejaví na ich nelineárnom priebehu, obr.



Obr. 13: Vplyv koncentrácie kyseliny na lúhovanie

Pomerne často sa stáva, že heterogénne reakcie pri nízkych teplotách prebiehajú v odlišnom režime, ako pri vyšších, alebo vysokých. Napríklad, pre lúhovanie chalkopyritu v prostredí železitých iónov [Havlík T., Kammel R., 1995] sa ukazuje, že pri nízkych teplotách v rozmedzí 3.5 až 45 °C je proces pomalý, riadený difúziou reagentov na medzifázovom rozhraní s aktivačnou energiou 1.1 kJ/mol. So vzrastom teploty sa mení aj priebeh Arrheniovej závislosti, čo naznačuje zmenu reakčného mechanizmu na chemicky kontrolovaný s hodnotou aktivačnej energie 69 kJ/mol, obr. 14. Treba mať na pamäti, že lúhovanie sa z tohoto hľadiska realizuje v pomerne úzkom teplotnom rozmedzí (za normálnych podmienok do 100 °C). Pri iných heterogénnych reakciách, napríklad typu (s) - (g) býva teplotné rozmedzie omnoho väčšie (~ do 1200 °C) a rozdiely sa prejavujú markantnejšie.



Obr. 14: Vplyv teploty na reakciu lúhovania chalkopyritu pomocou železitých iónov

Dôvodom pre zmenu reakčného mechanizmu býva zvyčajne to, že pri nízkych teplotách sú kvapaliny viskóznejšie, resp. pre priebeh chemickej reakcie nie je k dispozícii dostatok energie dodanej zvonka. Môže to byť však zapríčinené aj tým, že postupne vzniká na reakčnom povrchu vrstva nepórovitého reakčného produktu, cez ktorú musia reaktanty difundovať.

KINETICKÉ MODELÝ HETEROGÉNNYCH REAKCIÍ

Zmena plochy a/alebo tvaru reagujúcej častice počas reakcie spôsobuje komplikácie pri stanovení kinetických charakteristík procesu

Experimentálny postup - pripraví sa vzorka predpísaného tvaru o presne definovaných rozmeroch a teda aj plochy reakčného rozhrania = *metóda rotujúceho disku, valca, alebo prstenca*.

Cena konštantnej plochy reakčného rozhrania = malá rýchlosťami reakcie
- extrémne dlhá doba experimentu.

HM štúdiá: lúhovanie práškových vzoriek o definovanej zrnitosti, podobajúcich sa materiálom reálnej praxi.

Plocha medzifázového rozhrania sa nemusí meniť pravidelným spôsobom. - skutočná plocha sa relatívne zväčšuje - množstvo trhlín a kavern.
- celá plocha sa môže pokryť tuhým reakčným produktom

Ideálny prípad: možnosť v každom meranom okamžiku stanoviť skutočnú plochu reakčného povrchu - nemožné.

Prakticky: uvažuje sa prítomnosť vytypovaného tvaru, ktorý sleduje reagovaná (lúhovaná) častica v priebehu reakcie a dosadením získaných výsledkov do týchto rovníc sa zisťuje, či reakcia sleduje navrhnutý priebeh, alebo sa od neho odchyľuje.

Tento postup teda využíva kinetické modelové rovnice, pomocou ktorých sa stanoví priebeh a mechanizmus heterogénnej reakcie.

Rýchlosť heterogénnej reakcie je funkciou viacerých premenných signifikantných vplyvov $v = f(T, t, c_i, c_j, A, y, w, p_i, \dots)$

kde T je teplota, t doba, c_i koncentrácia reagentov, c_j koncentrácia produktov, A plocha medzifázového rozhrania, y hrúbka difúznej vrstvy, w rýchlosť miešania, p_i tlak plyných zložiek.

Experiment je skonštruovaný tak, že po minimalizovaní počtu premenných na nevyhnutný počet heuristickými metódami a stanovení ich minimálnych a maximálnych hodnôt sa postupne varírujú jednotlivé premenné pri zachovaní ostatných na ich konštantných hodnotách. Získané výsledky sa dajú vhodným spôsobom graficky reprezentovať a pomocou nich sa určujú všetky požadované hodnoty, ako mechanizmus reakcie, vplyv teploty, vplyv koncentrácie zúčastnených reagentov a pod.

Bezprostredným výsledkom štúdia kinetiky heterogénnej reakcie typu (s)
- (1) je kinetická závislosť konverzie od času pri definovaných podmienkach, ktorú veľmi často nie je možné popísať jednoduchou funkciou. Obecne možno základnú časť kinetickej závislosti popísať výrazom typu $R = kt^n$
kde n môže varírovať v širokom rozmedzí od 0.125 po 22.8

Rozumie sa, že v tomto prípade koeficient n nemožno stotožniť s poriadkom reakcie, keďže koncentráciou reagentov v reakčnej zmesi nie je jednoznačnou funkciou času a diskkrétne sa mení v objeme reakčnej zmesi.

Matematické spracovanie kinetických údajov možno realizovať dvojako:
- čiste formálne s cieľom nájsť rovnicu, najpresnejšie popisujúcu experiment, pričom premenné rovnice nemajú konkrétny fyzikálny zmysel;
- pomocou kinetických rovníc, založených na definovaných modeloch reakcie objemov tuhých látok, pričom premenné týchto rovníc odpovedajú podstate prebiehajúcich procesov.

Formálna kinetická rovnica je založená na použití zákona účinku hmotností, ktorý môže byť napísaný vo forme
$$-\frac{d(1-R)}{dt} = \frac{dR}{dt} = k(1-R)$$
 kde n je mocninový exponent - veličina, ktorá je formálne analogická poriadku reakcie.

Hodnoty parametrov n a k sa určujú integrálnymi a diferenciálnymi metódami
$$\frac{1}{1-n} [1 - (1-R)^{1-n}] = kt$$

Použitím experimentálnych hodnôt R a t v rovnici (99) sa vypresní taká hodnota n , pri ktorej je veličina k konštantou.

Rovnicu $R = kt^n$ možno prepísať do tvaru $(1-R)^{1-n} = 1 - (1-n)tk$ a funkciu na ľavej strane rozložiť do binomického radu

$$(1-R)^{1-n} = 1 - (1-n)R - \frac{n}{2}(1-n)R^2$$

Z porovnania vzťahov vyplýva
$$R = kt - \frac{n}{2}R^2$$

Nakoľko sa pri malých hodnotách R pravá časť rovnice približne aproxi- muje prvým členom na $R^2 = kRt$, potom možno tento vzťah vyjadriť ako

$$\frac{t}{R} = \frac{1}{k} - \frac{n}{2}t$$

Vzťah umožňuje rýchlo, hoci približne odhadnúť hodnoty n a k .

Inou možnosťou získania hodnôt k a n je diferenciálna metóda

$$\ln \frac{dR}{dt} = \ln k + n \ln(1-R)$$

Možnosti diferenciálnej metódy ohraničuje nízka presnosť určenia rýchlosti premeny dR/dt .

Kinetické rovnice, založené na konkrétnych fyzikálnych modeloch heterogénnej reakcie možno rozdeliť na tri skupiny podľa toho, aký proces limituje rýchlosť reakcie, pričom sa uvažujú nasledovné možnosti:

- objemovú difúziu reagentov cez vrstvu reakčného produktu
- chemická reakcie vstupných komponent reakcie na medzifázovom rozhraní
- vznik a rast zárodkov novej fázy reakčného produktu.

Difúzne modely

Ak rýchlosť chemickej reakcie riadi prenos hmoty, matematicky možno vyjadriť časové a priestorové koordináty tohoto procesu použitím tzv. difúzneho koeficientu D migrujúcich častíc.

S postupom reakcie reaktanty difundujú cez vrstvu reakčného produktu za účelom ďalšieho priebehu reakcie. Za predpokladu jednosmerného procesu je rýchlosť

rastu vrstvy reakčného produktu daná vzťahom $\frac{dy}{dt} = D \frac{k}{y}$ kde y je hrúbka reakčného produktu, t je reakčná doba, D je difúzny koeficient migrujúcich častíc a k je rýchlostná konštanta.

Ak difúzny koeficient nezávisí od času a reakčná plocha ostáva konštantná, po integrácii sa získa výraz $y^2 = 2kDt + i$

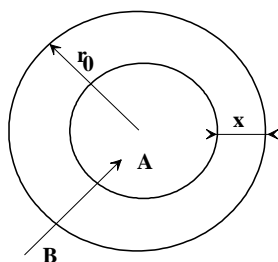
Za predpokladu hraničných podmienok $y = 0$ pri $t = 0$ sa získa $y^2 = 2k_pDt$

Vzťah je už spomínaný a dobre známy parabolický zákon, kde k_p je parabolická rýchlostná konštanta.

Pre opis kinetiky procesov práškových vzoriek študoval Jander [*Jander W., 1927*] model, založený na nasledovných predpokladoch

- uvažovaná reakcia sa môže klasifikovať ako aditívna reakcia;
- nukleácia, sprevádzaná povrchovou difúziou sa vyskytuje pri nižšej teplote, než je nevyhnutná pre objemovú difúziu, takže hoci sa táto nerealizuje, tvorí sa súvislá vrstva reakčného produktu;
- chemická reakcia na medzifázovom rozhraní je omnoho rýchlejšia, než proces prenosu a teda reakcia je riadená objemovou difúziou;
- za predpokladu, že pomer r_A/r_B je veľmi veľký a množstvo zložky **B** je veľmi veľké a zároveň v prebytku v porovnaní so zložkou **A**, potom sa predpokladá, že povrch zložky v ktorej prebieha reakcia je postupne pokrývaná vrstvou reakčného produktu [*Komatsu W., 1965*];
- interakcia tuhých látok je limitovaná objemovou difúziou zložky **B** cez vrstvu produktu ku zložke **A** (jednostranná difúzia);
- reakčný produkt netvorí tuhé roztoky s reagentami;
- reakčné častice sú guľového tvaru jednotkového polomeru
- pomer objemu produktu k objemu prereagovaného materiálu je blízky jednotkovému;
- difúzny koeficient transportovaných častíc sa nemení v čase a aktivita reagentov na medzifázovom rozhraní ostáva konštantnou;
- hrúbka vrstvy produktu sa mení v čase podľa parabolického zákona;

- aktivita reaktantov zostáva konštantná na oboch stranách reakčného rozhrania.



nia.

Schéma reakcie v tuhej látke podľa Janderu

r_0 - počiatočný polomer častíc zložky A,

x - hrúbka reakčného produktu

Neprereagovaný objem V sa v čase t vyjadří vzťahom $V = \frac{4\pi}{3}(r_0 - y)^3$ kde r_0 je počiatočný polomer reakčnej častice.

Pri uvažovaní R ako konverzie v čase t , objem nezreagovaného materiálu bude daný vzťahom

$$V = \frac{4\pi}{3}r_0^3(1 - R)$$

Kombináciou vzťahov sa získa rovnica $x = r_0 \left[1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}} \right]$ ktorá ďalej po porovnaní s predošlými vzťahmi dáva

$$k_j t = \frac{2kD}{r_0^2} = \left[1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}} \right]^2$$

Rovnica sa nazýva Janderova rovnica popisujúca podiel reakcie v čase t , pričom k_j je rýchlostná konštanta.

Existuje viacero možností skúmania platnosti Janderovej rovnice na získaný súbor experimentálnych meraní. K najznámejším patrí grafická reprezentácia závislosti $[1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}}]$ oproti t . Táto závislosť dáva lineárny priebeh, pričom sklon je reprezentovaný rýchlostnou konštantou k_j .

Zistilo sa však, že Janderova rovnica adekvátne nereprezentuje experimentálne údaje, pretože jej platnosť je významná najmä v obore malých konverzií. Skutočná situácia býva komplikovanejšia, ako Janderov uvažovaný model.

Kroger a Ziegler [Kroger C., Ziegler G., 1953; 1954] ukázali, že Janderov predpoklad konštantného difúzneho koeficientu nie je aplikovateľný na všetky systémy, najmä na počiatočné štádiá reakcie. Kroger a Ziegler použili Janderovu geometriu a predpoklady. Podľa nich bol difúzny koeficient prenášaných látok inverzne úmerný od času, čo je známe, ako Tammannova teória [Tammann

G., 1925] $\frac{dy}{dt} = \frac{k}{yt}$ Separáciou premenných, integráciou pri hraničných podmienkach $y = 0$ pri jednotkovom čase sa získa $y^2 = 2k \ln t$

Kombináciou vzťahov sa získa výraz $k_{KZ} \ln t = \frac{2k \ln t}{r_0^2} = \left[1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}} \right]^2$
známy ako Kroger - Zieglerova rovnica.

Žuravlev a kol. [Zhurlev V.F. a kol., 1948] modifikovali Janderovu rovnicu za predpokladu, že aktivita reagujúcich látok je proporcionálna časti nezreagovaného materiálu $(1 - R)$

$\frac{dy}{dt} = \frac{kD}{y}(1 - R)$

a použitím Janderových predpokladov sa dopracovali ku vzťahu

$$k_{ZLT}t = \frac{2kDt}{r_0^2} = \left[\left(\frac{1}{1 - R} \right)^{\frac{1}{3}} \right]$$

Ginstling a Brounštejn [Ginstling A.M., Brounshtein B.I., 1950] využili Janderove predpoklady s výnimkou parabolického zákona. Podľa nich síce ostáva reakčný povrch konštantný, avšak pri uvažovaní sférických častíc sa v skutočnosti povrch znižuje s priebehom reakcie.

Objem nezreagovaného materiálu V je v ľubovoľnom čase t daný vzťahom $V = \frac{4\pi r_0^3 t}{3}$ Pri uvažovaní rozdielu polomerov zreagovaného a nezreagovaného objemu $(r_0 - r_t)$ pri ustálených podmienkach je rýchlosť zmeny

objemu daná $\frac{dV}{dt} = -\frac{4\pi D r_0 r_t}{r_0 - r_t}$ kde D je difúzny koeficient migrujúcich častíc.

Použitím konverzie možno vyjadriť objem nezreagovaného materiálu ako

$$V = \frac{4\pi r_0^3}{3}(1 - R) \quad \text{Vzťah medzi } r_0 \text{ a } r_t \text{ sa získa } r_t = r_0(1 - R)^{\frac{1}{3}}$$

Diferenciáciou rovnice pri uvažovanom objeme $\frac{dV}{dt} = 4\pi r_t^2 \frac{dr_t}{dt}$

a integráciou a za predpokladu hraničných podmienok $r_t = r_0$ pri $t = 0$ sa získa

$$\frac{r_t^2}{2} - \frac{r_t^3}{3r_0} = -Dt + \frac{r_0^2}{6}$$

Substitúciou a ďalšou úpravou sa získa vzťah $k_{GB}t = \frac{2kDt}{r_0^2} = 1 - \frac{2}{3}R - (1 - R)^{\frac{2}{3}}$
známy z literatúry ako Ginstling-Brounštejnova rovnica.

Carter [Carter R.E., 1961] vylepšil tento model uvažovaním faktu, že ekvivalentné objemy reakčných produktov a pokrytého reagentu sa odlišujú. Objem sférickej častice pre ľubovoľný medzistav reakcie je rovný sume objemov produktu a neprereagovanej látky, daný výrazom

$$\frac{4}{3}\pi r_2^3 = \frac{4}{3}\pi(r_0^3 - r_t^3)z + \frac{4}{3}\pi r_t^3 \quad \text{alebo} \quad r_2^3 = zr_0^3 + (1-z)r_t^3$$

kde z je pomer ekvivalentných objemov reakčného produktu a zreagovanej tuhej látky, r_0 polomer častice v počiatočnom čase, r_t polomer neprereagovanej častice, a r_2 polomer sféry, zahŕňajúcej prereagovanú aj neprereagovanú látku v čase t .

Rýchlosť zmršťovania objemu neprereagovanej látky sa popíše vzťahom

$$r_t dr_t - \frac{r_t^2}{r_1} dr_t = -kDdt$$

Dosadením z predošlých vzťahov sa získa $r_t dr_t - \frac{r_t^2 dr_t}{[zr_0^3 + r_t^3(1-z)]^{\frac{1}{3}}} = -kDdt$
Integráciou pri dodržaní hraničných podmienok $r_t = r_0$ pri $t = 0$ sa získa vzťah

$$\frac{r_t^2}{2} - \frac{[zr_0^3 + r_t^3(1-z)]^{\frac{2}{3}}}{2(1-z)} = kDt - \frac{zr_0^2}{2(1-z)}$$

ktorý zahrňujúc vzťah $r_t = r_0 (1-R)^{1/3}$ prechádza na výraz

$$k_{cv}t = \frac{2kDt}{r_0^2} = \frac{z - (z-1)(1-R)^{\frac{2}{3}} - [1 + (z-1)R]^{\frac{2}{3}}}{z-1}$$

Valensi [Valensi G., 1936] už skôr odvodil ten istý model z rozličných počiatočných podmienok a z tohoto dôvodu sa rovnica nazýva **Carter - Valensiho rovnica**.

□ Carter - Valensiho model predstavuje významné vylepšenie Ginstling - Brounštejnovho modelu. Na druhej strane však, Carter - Valensiho rovnica sa často obtiažne aplikuje na celý rad prípadov kvôli obtiažnemu určovaniu hodnoty koeficientu expanzie z . Geiss [Geiss E.A., 1963] ukázal, že Carter - Valensiho úpravy sú významnými len v prípade, keď objemu tvoreného produktu je aspoň dvojnásobný k objemu spotrebovanej reagujúcej látky.

Počiatočná perióda tvorby reakčného produktu môže byť zdrojom viacerých nepresností. Tieto môžu byť identické s neusporiadaním termodynamickej mriežky, ale sú prítomné v omnoho väčšej miere, než sa vyžaduje pre rovno-

vážne podmienky. Nepresnosti sa môžu vyskytovať aj vo forme nestabilných tuhých roztokov, deformít kryštálovej štruktúry, amorfných stavov a podobne. Napriek ich nestabilite, môžu takéto poruchy existovať pomerne dlhú dobu. Rýchlosť odstránenia defektných stavov je pravdepodobne nepriamo úmerná času (Tammannova teória). Použitím Carter - Valensiho geometrie a uvažovaním faktu, že difúzny koeficient je nepriamo úmerný času sa získa rovnica

$$kt = \frac{2k \ln t}{r_0^2} = \frac{z - \left[(1 + (z-1)R)^{\frac{2}{3}} - (z-1)(1-R)^{\frac{2}{3}} \right]}{z-1}$$

Hulbert a kol. [Hulbert F. a kol., 1968] zistili, že rovnica reprezentuje rýchlosť tvorby mnohých látok. Pravdepodobnosť odstránenia nerovnovážnych defektov relaxáciou štruktúry vzrastá exponenciálne so vzrastom teploty. Prechod defektnej štruktúry do termodynamickej mriežky sa často pozoroval ako ostrý zlom na teplotnej závislosti difúzie.

Dünwald a Wagner [Dünwald H., Wagner C., 1934] publikovali popis spôsobu určenia difúzných koeficientov využitím známych riešení Fickovho zákona pre difúziu do a von z gule. Serin a Ellickson [Serin B., Ellickson R.T., 1941] odvodili Dünwald - Wagnerovú rovnicu do výrazu pre čiastkový

priebeh procesu ako

$$k_{DW} = \frac{\frac{1}{3}Dt}{r_0^2} = \ln \frac{6}{\frac{1}{3}(1-R)}$$

V prípade, keď reakcia začína a prebieha difúziou len v zónach dotyku medzi jednotlivými časticami, je samozrejmé, že Janderove predpoklady o tom, že povrch jednej zložky je úplne a postupne pokrývaný časticami druhej zložky potom neplatí. Uvažovaním vplyvu množstva dotykových bodov Komatsu [Komatsu W., 1965] zahrnul do Janderovej rovnice zmesný pomer oboch zložiek, pomer polomerov oboch zložiek a parameter, popisujúci stav prášku. Komatsu tiež skombinoval geometriu bodových dotykov s modelom znižujúceho sa objemu.

Hoci sú všetky diskutované modely limitované faktom, že sú založené na reakcii sférických častíc jednotkového polomeru, predsa vyhovujú mnohým reálne prebiehajúcim reakciám [Kingery W.D., 1960]. Existuje mnoho pokusov zaradiť distribúciu častíc do funkčných modelov, avšak tieto rezultovali do modelov s komplikovanou matematikou a obsahujú obtiažne merateľné parametre. Modely, zahrňujúce distribúciu častíc rozpracovali Miyagi [Miyagi S., 1951] (založený na Janderových predpokladoch), Gallagher [Gallagher K.J., 1965] (založený na Dünwald - Wagnerových predpokladoch) a Sasaki [Sasaki H., 1964] (založený na Carterových predpokladoch).

Sasaki vychádzal so známej hustoty rozdelenia veľkosti častíc, ktorú upravil na nespojité rozdelenie tak, že častice rozdelil podľa veľkosti na n skupín. Každú skupinu charakterizoval stredný polomer r_i a hmotnostný, alebo móllový zlomok x_i . Závislosť celkovej konverzie od času možno potom vyjadriť tvarom

$$R = \sum_{i=1}^n x_i R_i \quad \text{kde } R_i \text{ je konverzia } i\text{-tej skupiny v uvažovanom čase } t.$$

Sasaki predpokladal, že odreagovávanie častíc možno popísať Valensiho rovnicou a teda platí

$$\frac{z}{z-1} - \frac{1}{z-1} [1 + R_i(z-1)]^{\frac{2}{3}} - (1-R)^{\frac{2}{3}} = \frac{2k}{r_{i0}^2}$$

Rovnica vyhovuje za predpokladu, že R_i je dané rovnicou pri podmienke $R = 0$ pre $t = 0$, určuje však koniec reakcie časom

$$t_k = \frac{r_k^2}{2k} \frac{z - z^{\frac{2}{3}}}{z-1} \quad \text{kde } r_k \text{ je najväčšia hodnota stredného polomeru.}$$

Pre reakčnú rýchlosť platia rovnaké závery, ako pre Valensiho reakciu.

Nukleačné modely

Doposiaľ diskutované modely reakcií v tuhej fáze, kde je riadiacim dejom difúzia, vychádzali z predpokladu, že rýchlou povrchovou difúziou dôjde prakticky naraz k pokrytiu celého povrchu reagujúcej častice súvislou vrstvičkou produktu. Experimentálne výsledky viacerých autorov však ukazujú, že v mnohých prípadoch je potrebné mať, hlavne k počiatočným fázam reakcie, iný prístup. V týchto prípadoch sa predpokladá nukleácia produktu v aktívnych polohách matrixu a následný rast týchto nukleí.

K popisu nukleácie bolo vyvinutých mnoho matematických modelov, z ktorých sú známe Avramiho [Avrami M., 1939, 1941] Jerofjejevov [Erofeev B.V., 1946], Jacobs - Tompkinsonov [Jacobs P.W.M., Tompkins F.C., 1953], Fineov [Fine M.E., 1964] a Christianov [Christian J.W., 1965].

Avrami vychádzal z predpokladu, že reakčný produkt vzniká nukleáciou zárodkov, ktoré sú vždy prítomné v pôvodnej fáze, a ktorých počet N v jednotkovom objeme a v čase t je funkciou teploty a koncentrácie látok. Za predpokladu, že v čase $t = 0$ vznikol zárodek s rozmerom $r_{(0)}$ a funkcia $X_{(t)}$ bude ozna-

čovať rýchlosť rastu rozmeru nuklea, bude rozmer zárodku v čase t daný vzťahom

$$r_{(t,0)} = \int_0^t X(y) dy \quad \text{kde } y \text{ je integračná premenná.}$$

Pre objem $v_{(t,0)}$ jedného nuklea v čase t platí $v_{(t,0)} = \alpha [r_{(t,0)}]^s$ kde s je tvarový faktor (pre guľu $s = 4/3\pi$). l je dimenzionálny exponent (pre jednosmerný rast $l = 1$, dvojrozmerný $l = 2$, trojrozmerný $l = 3$).

Objem všetkých nukleí v čase t v celom objeme matrixu bude

$$V_t = V \int_0^t v_{(t,y)} \left(\frac{dN}{dt} \right)_{t=0} dy \quad \text{kde } V \text{ je celkový objem matrixu.}$$

Dosadením $V_t = V \left[\int_0^t \int_0^t X(z) dz \right]^l \left(\frac{dN}{dt} \right)_{t=0} dy$ sa získa rovnica nukleácie platná dovtedy, kým všetky nukleá rastú bez obmedzenia.

Pre prípad, kedy už dochádza k obmedzeniu rastu zárodokov ich vzájomným dotykom platí $dV_R = \left(1 - \frac{V_R}{V} \right) dV_t$ kde V_R je skutočne zreagovaný objem matrixu v čase t a V_t je objem matrixu, ktorý by bol v čase t zreagovaný, keby nenastalo obmedzenie rastu zárodokov.

Integráciou pre podmienku $V_R = 0$ pre $V_t = 0$ sa získa $V_t = -V \ln \left(1 - \frac{V_R}{V} \right)$ Zavedením konverzie ako pomeru objemu skutočne zreagovaného matrixu V_R k jeho celkovému objemu V sa získa všeobecná rovnica nukleácie v tvare

$$-\ln(1 - R) = \left[\int_0^t \int_0^t X(z) dz \right]^l \left(\frac{dN}{dt} \right)_{t=0} dy$$

Za predpokladu, že je rýchlosť rastu rozmeru zárodku konštantná, t.j. rozmer zárodku sa mení s časom lineárne $X_t = a$ a súčasne je aj nukleačná rýchlosť

konštantná $dN/dt = I$, možno rovnicu upraviť na $-\ln(1 - R) = a \int_0^t \int_0^t (t - y) dy$

ktorý po integrácii nadobudne tvar $-\ln(1 - R) = \frac{a}{m+1} t^{m+1}$

alebo $R = 1 - e^{-Kt^m}$ pričom $K = \frac{a}{m+1}$ a $m = l-1$

Odvođená rovnica vyhovuje aj iným, ako diskutovaným prípadom nukleácie, a preto sa uvádza, ako rovnica pre reakcie, kde je riadiacim dejom nukleá-

cia. Rovnica vyhovuje podmienke $R = 0$ pre $t = 0$ a pre čas blížiaci sa nekonečnu nadobúda konverzia hodnotu rovnú jednej.

Častým prípadom nukleácie je, že už v čase $t = 0$ sú všetky zárodky prítomné. Ich celkový objem V_t je daný vzťahom $V_t = v_{(t)} N_0 V$

kde N_0 je počet nukleí prítomných v čase $t = 0$ v jednotkovom objeme matrixu.

Dosadením za V_t do rovnice sa získa $-\ln(1 - R) = N_0 v_{(t)}$ alebo

$$R = 1 - e^{-N_0 \int_0^t v_{(z)} dz}$$

Za predpokladu konštantnej rýchlosti rastu rozmeru zárodku $X_{(t)} = a$ sa získa z

vzťah $R = 1 - e^{-N_0 a^3 t}$ čo je ďalší z prípadov všeobecnej rovnice.

Modely reakcií, limitované procesmi na medzifázovom rozhraní

Ak je difúzia cez vrstvu reakčného produktu dostatočne rýchla, reagenty nestačia vytvoriť na medzifázovom rozhraní lokálnu rovnováhu. Podľa Laidlera [Laidler K.J., 1965] môže byť chemická reakcia na medzifázovom rozhraní rýchlosť limitujúci dej, ak reakčný produkt z tých, alebo oných príčin netvorí kompaktnú vrstvu. V tom prípade sa rýchlosť reakcie určuje plochou dostupného medzifázového rozhrania a proces prebieha topochemicky. Kinetické rovnice, vyjadrujúce časovú závislosť konverzie sa určili na základe nasledovných predpokladov:

- rýchlosť reakcie je kontrolovaná na medzifázovom rozhraní;
- rýchlosť reakcie je proporcionálna povrchu reagenta;
- nukleácia prebieha okamžite.

Ak je rýchlosť reakcie proporcionálna povrchu nezreagovanej sférickej

častice A jednotkového rozmeru, potom $-\frac{dV_t}{dt} = kS_t$
pričom V_t a S_t sú objem a povrch nezreagovanej častice.

Ak je počiatočný objem V_0 , potom platí

alebo

$$r_t^2 = (1 - R)^{\frac{2}{3}} r_0^2$$

$$1 - R = \frac{V_t}{V_0} = \frac{\frac{4}{3} r_t^3}{\frac{4}{3} r_0^3}$$

kde r_0 je počiatočný polomer častíc a r_t je polomer nezreagovaných častíc pri čase t .

Rýchlosť konverzie je daná vzťahom $\frac{-d(1-R)}{dt} = \frac{d\frac{V_t}{V_0}}{dt} = \frac{kS_t}{V_0}$

alebo $\frac{dR}{dt} = k \frac{\frac{4}{3}\pi r_t^2}{\frac{4}{3}\pi r_0}$

Substitúciou výrazu $r_t = r_0(1-R)^{\frac{1}{3}}$ sa získa výraz $\frac{dR}{dt} = \frac{3k(1-R)^{\frac{2}{3}}}{r_0}$

Možno povedať, že táto reakcia je 2/3 poriadku. Separáciou premenných, integráciou a stanovením hraničných podmienok sa získa funkcia

$$k_{MR}t = \frac{kt}{r_0} = 1 - (1-R)^{\frac{1}{3}}$$

Podobne možno dokázať, že častice diskového, alebo valcovitého tvaru sa riadia kinetickou rovnicou tvaru $k_{MR}t = \frac{kt}{r_0} = 1 - (1-R)^{\frac{1}{2}}$

Zo vzťahu vyplýva, že $-\frac{d(\frac{4}{3}\pi r_t^3)}{dt} = k4\pi r_t^2$ to jest $-\frac{dr}{dt} = k$

Polomer častice sa zmenšuje konštantnou rýchlosťou **k**. Rýchlostná konštanta je pre reakcie kontrolované medzifázovým rozhraním rovná rýchlosti, ktorou sa medzifázové rozhranie premiestňuje dovnútra reagentu delenou počiatčným polomerom častice. Rýchlostné konštanty pre kinetické modely dejov na medzifázovom rozhraní sú nepriamo úmerné polomeru, zatiaľ čo pre kinetické modely prenosu hmoty sú nepriamo úmerné odmocnine polomeru.

Integrovaná forma obcej kinetickej rovnice, založenej na koncepcii po-

riadku reakcie je daná výrazom $kt = \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(1-R)^{n-1}} - 1 \right]$

kde **n** je poriadok reakcie.

Ak je rýchlosť určujúci krok nukleácia s jednotkovou pravdepodobnosťou vzniku nukleí na každom aktívnom mieste, kinetická rovnica je prvého poriadku. Ak je rýchlosť reakcie proporcionálna nezreagovanému objemu, potom sa jedná o klasickú reakciu prvého poriadku. Hodnoty **n**, rozdielne od 1/2, 2/3 a 1 poukazujú na rovnice bez fyzikálneho významu.