

ЛЕКЦИЯ 8

СОПУТСТВУЮЩИЕ ЯВЛЕНИЯ

ПРОСТЕЙШИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КИНЕТИКЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химическая кинетика – наука о скоростях химических превращений. Без нее невозможно изучение механизмов реакций и построение грамотной модели технологического процесса, включающего химические стадии.



Гомогенные реакции – реакция протекает в объеме (во всем объеме системы) $\varphi = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$

Гетерогенные реакции – реакция осуществляется на границе раздела фаз $\varphi = \pm \frac{1}{S} \frac{dn}{dt}$

Знак определяется тем, расходуется вещество или накапливается.

n – единица количества вещества; т.е. скорость реакции связана с изменением концентрации

Концентрации: мольные (объемные) – моль/м³ n_A, n_B, \dots

Относительные мольные $y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + \dots}; \quad y_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + \dots};$

Массовые $C_A = \frac{m_A}{m_A + m_B + \dots}; \quad C_B = \frac{m_B}{m_A + m_B + \dots};$

С учетом стехиометрии: $\varphi = \pm \frac{1}{\nu_i} \frac{d[X_i]}{dt}$

$aA + bB \rightarrow cC + dD$ $\varphi = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\nu_D} \frac{d[D]}{dt}$

Математической основой для количественного описания реакций является закон действующих масс:

$$\varphi = k \prod_i [X_i]^{n_i}$$

k – константа скорости реакции

n_i – порядок реакции по i -му веществу

Реакции – простые и сложные

Если процесс протекает в одну стадию (не сопровождается образованием промежуточных продуктов), то такую реакцию называют простой или элементарной



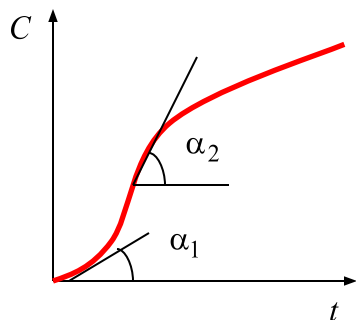
Для элементарных реакций порядки равны стехиометрическим коэффициентам

Сумма порядков по каждому веществу дает суммарный порядок реакции

Для сложной реакции, как правило, нет соответствия между порядками и стехиометрическими коэффициентами.

Как правило, реакции протекают в **несколько элементарных стадий**.

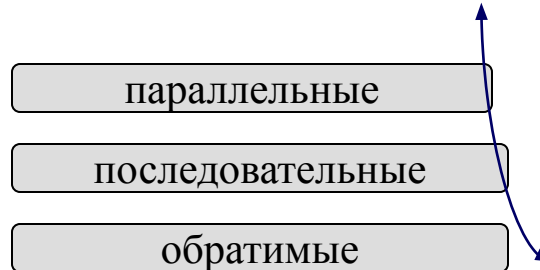
Скорость реакции в данный момент времени дается тангенсом угла наклона концентрационных кривых, получаемых экспериментально, в этот момент времени.



$$\varphi = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots \quad (1)$$

Элементарные реакции бывают реакциями нулевого, первого и второго порядка. Большинство химических реакций можно представить как те или иные комбинации элементарных стадий.

Самые распространенные комбинации



-Реакцию, в которой реагент подвергается превращению по двум или нескольким путям одновременно, называют параллельной.

-В последовательной реакции продукт, образующийся в одной стадии, является реагентом в другой.

-Если две стадии реакции противоположного направления происходят с соизмеримой вероятностью, то такую реакцию называют обратимой.

Существуют **сложные реакции**, сочетающие в себе два или все три названных типа.

Уравнения (1), полученные на основе анализа экспериментальных данных или на основе формальной кинетики, имеют физический смысл, если порядки реакции – простые положительные числа. Дробные порядки оказываются «кажущимися» и есть следствие сложного механизма реакции, не описываемого простой реакционной схемой.

$$\varphi = k[A]^{\alpha} [B]^{\beta} \dots \quad (1)$$

Прямая задача химической кинетики

1. Определяют кинетическую схему реакции – или ее механизм (определенную совокупность стадий)
2. На основе схему формулируют математическую модель реакции (определяют число участников, число реакций и взаимосвязи между ними)
3. Решают полученную систему дифференциальных уравнений и получают кинетические кривые

Обратная задача химической кинетики

По экспериментальным данным рассчитывают кинетические параметры реакций (порядки реакций по реагентам, константы скоростей реакций. Т.е. задача состоит в том, чтобы установить механизм реакции.

Примеры гомогенных реакции

Простая реакция первого порядка



$$d[A]/dt = -k[A] \quad (3)$$

$$d[B]/dt = k[B] \quad (4)$$

Вследствие сохранения вещества в системе нам достаточно одного уравнения (3).

$$[A] + [B] = [A]_0 + [B]_0 = \text{const}$$

Начальные
концентрации

Интегрирование этого уравнения при постоянстве давления и температуры дает



$$\frac{d[A]}{A} = d \ln[A] = -k(T, p) dt \quad (5)$$

$$\ln[A] = -kt + C, \quad C = \ln[A]_0$$

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt) \quad (6)$$

В реакции первого порядка расходование реагента во времени происходит экспоненциально

Введем **период полупревращения** - время достижения концентрацией реагента половины первоначальной величины.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

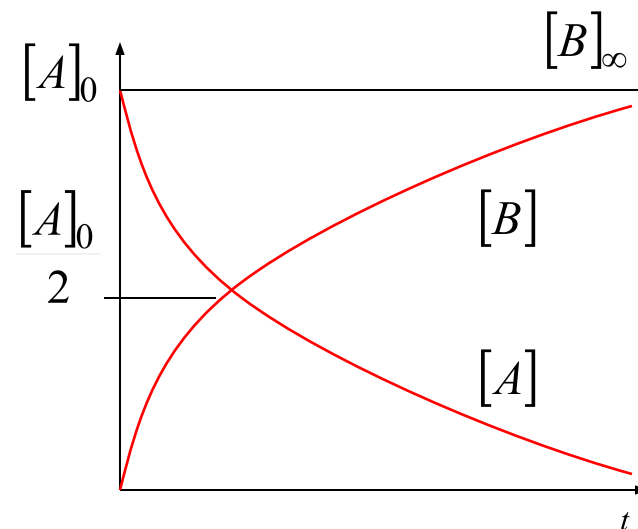
Прямые соответствуют разным начальным условиям

относительные концентрации

$$y = \frac{[A]}{[A]_0 + [B]_0} \quad z = \frac{[B]}{[A]_0 + [B]_0} \quad (7)$$

$$y + z = 1$$

Пересечение кривых соответствует половине начальной концентрации реагента



Простая реакция второго порядка



$$d[A]/dt = -2k[A]^2 \quad (9)$$

Множитель 2 появляется потому, что в каждом элементарном акте расходуются две молекулы.

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2kt$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + 2kt[A]_0} \quad (10)$$

Если мы построим зависимость обратной концентрации от времени, то мы получим прямую линию с наклоном $2k$. Для разных начальных концентраций получим набор параллельных прямых

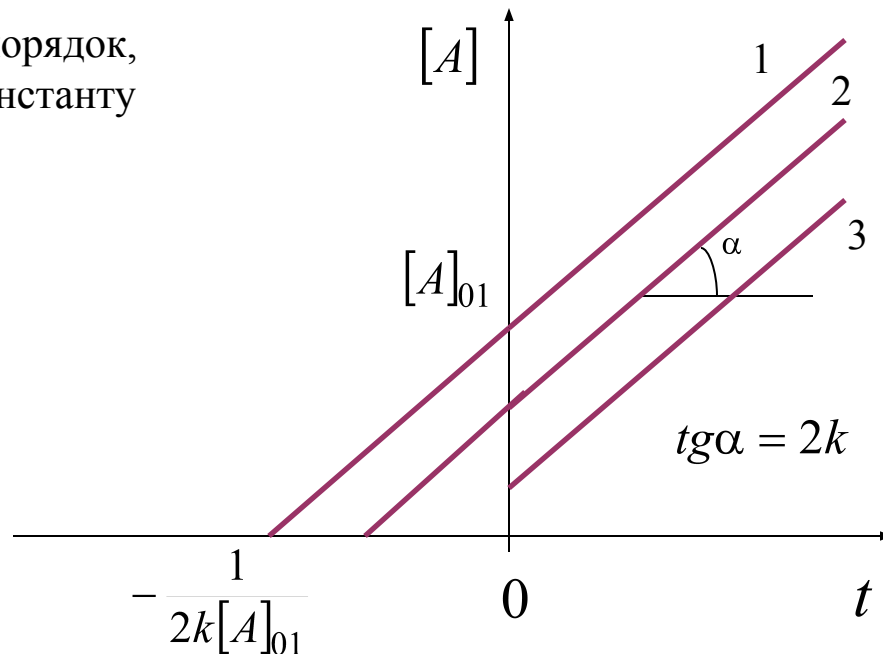
Если установлено, что реакция имеет второй порядок, то на основе данных эксперимента константу скорости можно определить по формуле

$$k = \frac{[A]_0 - [A]}{2[A]_0[A]t}$$

Из уравнения (10) найдем период полупревращения ($[A] = [A]_0 / 2$)

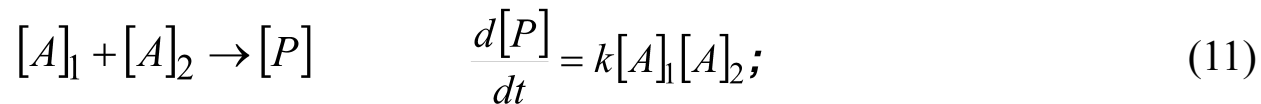
$$t_{1/2} = \frac{1}{2k[A]_0}$$

В отличие от реакции первого порядка, период полупревращения зависит от начальной концентрации реагента.



Размерность константы скорости зависит от суммарного порядка элементарной реакции

Другой реакцией, в которой в образовании продукта участвуют две молекулы, будет реакция вида



Это – **бимолекулярная реакция с суммарным вторым порядком.**

Стехиометрические начальные концентрации.

$$\frac{d[P]_1}{dt} = k[A]_1^2 \quad (12)$$

Этот случай сводится к предыдущему, но вместо $2k$ в уравнении стоит k

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad (13)$$

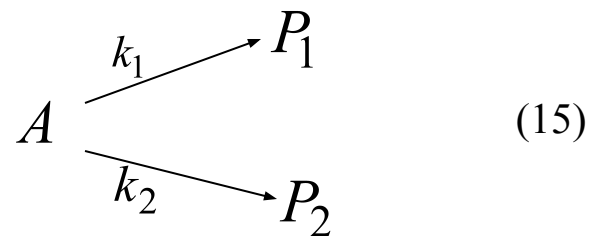
Один из реагентов берется в избытке так, что его концентрацию в ходе реакции можно считать практически неизменной

$$[A]_{20} \gg [A]_{10}$$

$$\Longrightarrow \frac{d[A]_1}{dt} = -k_{eff} [A]_1 \quad k_{eff} = k[A]_{20} \quad (14)$$

Этот случай сводится к первому. Говорят, что в этом случае реакция проходит в условиях псевдопервого порядка

При протекании двух параллельных реакций первого порядка реакцию можно представить в виде



$$\left\{ \begin{array}{l}
 d[A]/dt = -(k_1 + k_2)[A] \\
 d[P_1]/dt = k_1[A] \\
 d[P_2]/dt = k_2[A]
 \end{array} \right. \quad (16)$$

Независимы только два уравнения. Первое уравнение интегрируется сразу

$$[A] = [A]_0 \exp(-(k_1 + k_2)t) \quad (17)$$

Из двух других следует

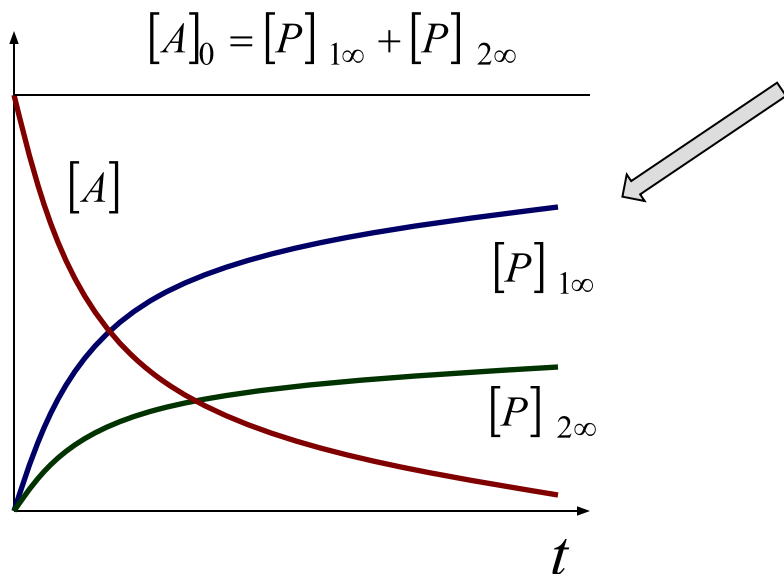
$$\left. \begin{array}{l}
 [P_1]/[P_2] = k_1/k_2 \\
 [A]_0 = [A] + [P_1] + [P_2]
 \end{array} \right\} \Longrightarrow \quad (18)$$

Уравнение материального баланса

$$[A]_0 = [A] + [P_1] + [P_2] \quad (19)$$

Кинетические уравнения для продуктов интегрируются непосредственно

$$\begin{aligned}
 [P_1] &= \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A]_0 [1 - \exp(-(k_1 + k_2)t)] \\
 [P_2] &= \frac{k_2}{k_1 + k_2} [A]_0 [1 - \exp(-(k_1 + k_2)t)]
 \end{aligned} \quad (20)$$



Изменение концентраций во времени для двух параллельных реакций

Как расходование реагента, так и образование продуктов, подчиняются закону скорости первого порядка: графики зависимостей

$$\ln[A], \ln([P]_{1\infty} - [P]_1), \ln([P]_{2\infty} - [P]_2)$$

от времени дают прямую линию, тангенс угла наклона которой равен $-(k_1 + k_2)$

Для определения каждой из констант по данным эксперимента нужно из (20) исключить выражение в квадратных скобках с помощью (17). Найдем

$$\frac{[P]_1}{([A]_0 - [A])} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \quad \frac{[P]_2}{([A]_0 - [A])} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \quad (21)$$

Графики зависимости концентраций продуктов от концентрации реагента $([A]_0 - [A])$ представляют собой прямые линии с разными наклонами.

Последовательность двух реакций первого порядка отвечает схеме



Кинетический анализ зависит от соотношения реакционной способности реагента и промежуточного продукта

$k_1 \gg k_2$ Промежуточный продукт гораздо менее реакционноспособен, чем исходный реагент. Первая стадия практически завершается до того, как начинается вторая стадия. В результате каждую стадию можно рассматривать как независимую реакцию первого порядка.

$k_1 \ll k_2$ Вторая стадия быстро следует за первой, поэтому в любой момент времени справедливо

$$[B] \ll [A]$$

При построении кинетической модели вполне можно принять $d[B]/dt \approx 0$

Такой подход соответствует **методу стационарных состояний Боденштейна**

В случае незначительного различия реакционной способности исходного реагента и промежуточного продукта

$$\left\{ \begin{array}{l} d[A]/dt = -k_1[A] \\ d[B]/dt = k_1[A] - k_2[B] \\ d[P]/dt = k_2[B] \end{array} \right. \quad (23)$$

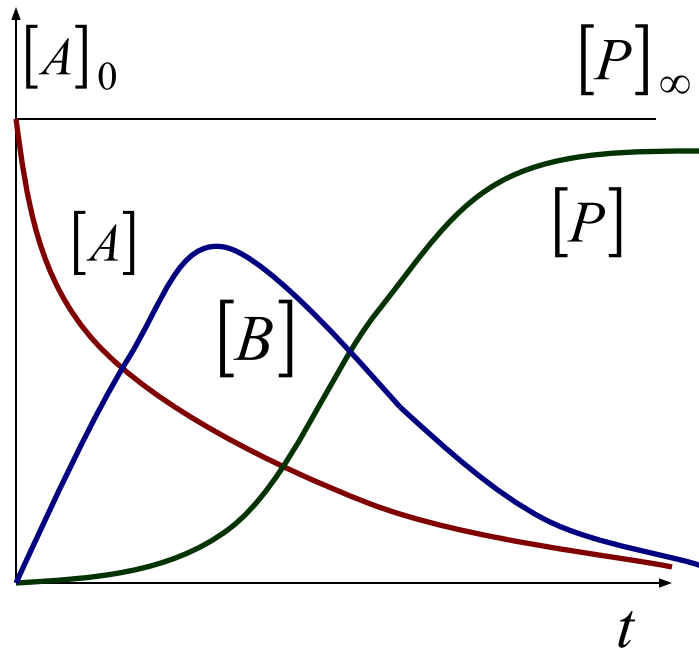
Интегрирование системы уравнений (23) с учетом уравнения материального баланса приводит к формулам

$$[A] = [A]_0 \exp(-k_1 t)$$

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]$$

$$[P] = [A]_0 \left[1 - \frac{1}{k_2 - k_1} (k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)) \right]$$

Задача на дом:
найти решение
системы
кинетических
уравнений (23)



Кривая $[B]$, очевидно, проходит через максимум. Положение максимума можно найти из условия

$$\frac{d[B]}{dt} = 0,$$

которое дает

$$t_{max} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2} \quad (25)$$

Большую группу реакций составляют *гомогенные каталитические реакции*, в которых катализатор участвует в образовании высокорекционноспособного промежуточного продукта, не меняя стехиометрии реакции. Если катализатором реакции является конечный или промежуточный продукт, то такие реакции называют *автокаталитическими*.

Существует фундаментальное различие между понятиями «*схема реакции*» и «*механизм реакции*». *Схема остается формальным описанием реакции* (ее макроскопического проявления) и не требует никаких предположений о свойствах компонентов. Установление механизма реакции должно дать ответ на ряд вопросов: где расположены активные центры в реагентах; какие свойства проявляют реагенты; какие связи рвутся или образуются в каждой из стадий реакции; что представляют собой промежуточные продукты; каковы состав и структура промежуточных комплексов? Эти вопросы определяются современными представлениями о строении вещества и теории химической связи, т.е. при изучении микропроцессов.

Очевидно, что *скорость реакции зависит от условий ее осуществления*, в частности, от температуры и давления.

Существует несколько уравнений, пригодных для количественного описания температурной зависимости констант скорости элементарных реакций. Самое известное из них – *уравнение Аррениуса* — имеет вид

Предэкспоненциальный
множитель

$$k = k_0 e^{-E_a/RT}$$

Энергия
активации

(26)

Для объяснения температурной зависимости скорости реакции существует несколько различных теорий. Так, *физический смысл энергии активации* объясняется в теории активированного комплекса и в теории столкновений. Прежде всего, предполагается ее корреляция с энергией связи. Но без ответа остается вопрос, почему тот или иной процент энергии рвущихся связей необходим для активации. Величина энергии активации меняется в широких пределах для разных реакций. Если гомогенная реакция протекает в нормальных условиях, то *отклонение зависимости ее скорости от температуры от аррениусовской зависимости связывают с тем, что измеряемая константа скорости является сложной и относится к более чем одной стадии реакции.*

Большое значение для скорости реакции имеет и такая величина, характеризующая переходное состояние, как **активационный объем**. В соответствии с теорией переходного состояния зависимость константы скорости одностадийной жидкофазной реакции (элементарной реакции) от давления можно выразить уравнением

активационный объем
(зависит от давления)

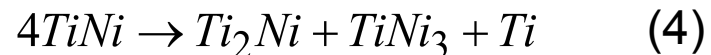
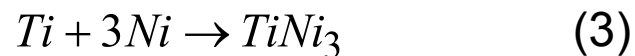
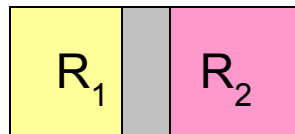
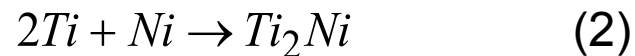
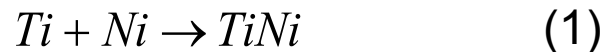
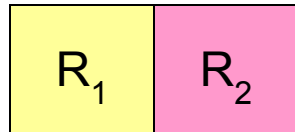
коэффициент изотермической
сжимаемости растворителя

$$d(\ln k)/dp = -\Delta V^\ddagger / RT - \gamma(n-1)$$

Порядок
реакции

Что же делать в случае сложных реакций в многофазных системах?

1. Если реакция протекает в несколько стадий, то законы справедливы для каждой из стадий, а **скорость сложного химического процесса определяется скоростью наиболее медленной реакцией**. Эту реакцию называют лимитирующей стадией всего процесса.
2. Наиболее медленной стадией реакции может быть процесс иной природы



$$w_1 = k_1(T, p)[Ti][Ni]\varphi(\text{product, structure})$$

$$w_2 = k_2(T, P)[Ti]^2[Ni]\varphi(\text{product, structure})$$

.....

φ может быть следствием процессов на микроуровне

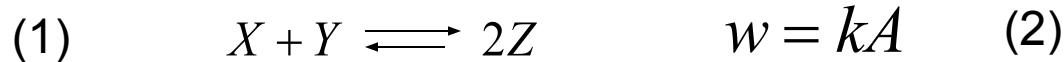
Где взять параметры?

1.Справочники 2.Эксперимент 3.Независимые модели

Для химических реакций: химическая термодинамика; квантовая химия, молекулярная динамика

Эксперимент и ТНП:

Скорость химической реакции пропорциональна химическому средству реакции



Изменения чисел молей веществ
связаны стехиометрией

$$\frac{dN_X}{-1} = \frac{dN_Y}{-1} = \frac{dN_Z}{2} \equiv d\xi \quad (3)$$

ξ - химическая переменная, или степень полноты реакции, степень превращения

$$(4) \quad d_i S = \frac{1}{T} (\mu_X + \mu_Y - 2\mu_Z) d\xi > 0$$

Химическое средство: $A \equiv \mu_X + \mu_Y - 2\mu_Z$

Химические потенциалы зависят от температуры, давления (напряжений), структурных параметров

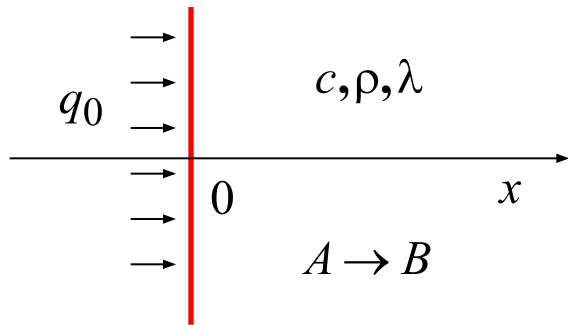
Теплофизические и механические свойства: эксперимент; микромеханика

Литература

1. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики
2. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике
- 3.Коробов В.И., Очков В.Ф. Химическая кинетика: введение с Mathcad/Maple/MCS, М.: Горячая линия – Телеком, 2009, 384 С.

Примеры задач с химическими реакциями

1. Простейшие теплофизические модели с химическими реакциями



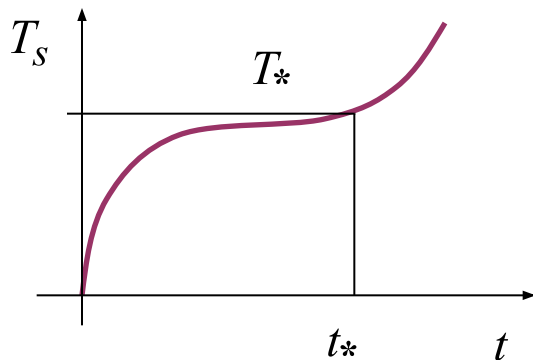
$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \pm Qk_0\varphi_1(\eta)\varphi_2(T)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = k_0\varphi_1(\eta)\varphi_2(T)$$

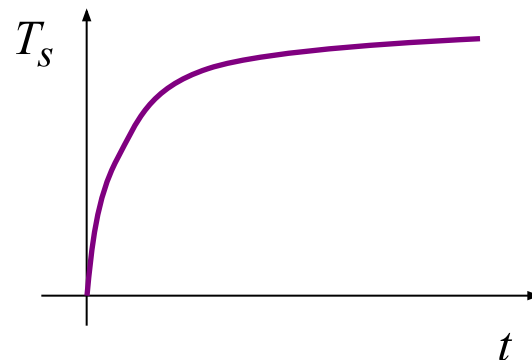
$$x = 0: -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = q_0$$

$$x \rightarrow \infty \quad -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = 0$$

Экзотермическая реакция

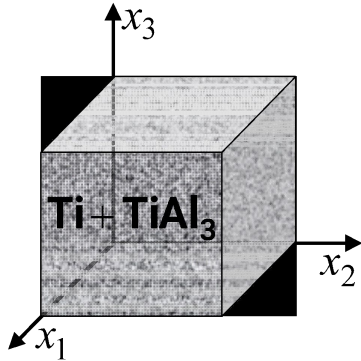


Эндотермическая реакция



Примеры задач с химическими реакциями

2. Синтез композита в вакуумной камере



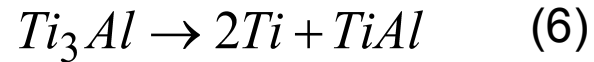
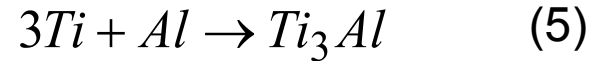
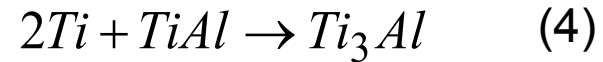
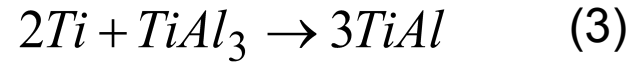
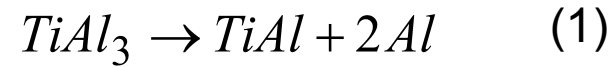
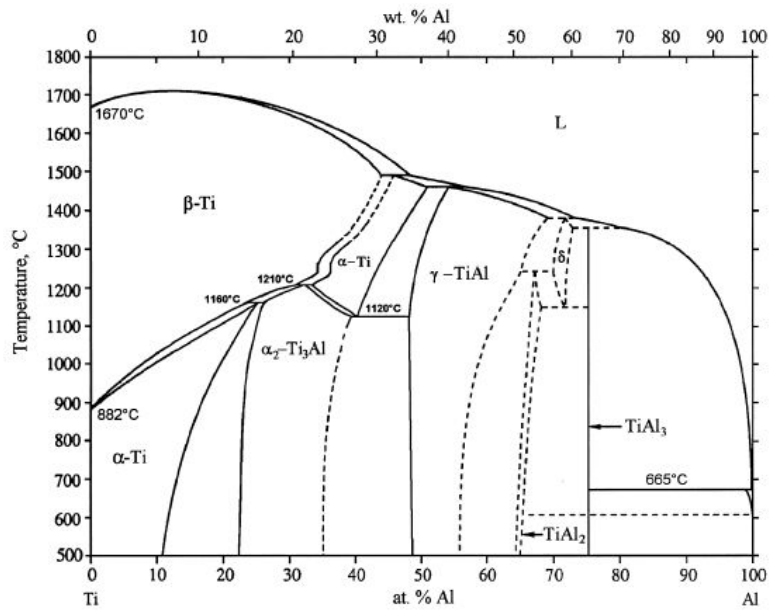
Нагрев образца осуществляется излучением при регулируемом изменении температуры стенок вакуумной печи, а образец свободен от внешних нагрузок . $\sigma_{kk} = 0$

$$L_* = \sqrt{\kappa_T t_*} \quad - \text{толщина прогретого слоя} \quad L_* \gg l$$

Следовательно, можно пренебречь распределением температуры в образце

В условиях эксперимента температура плавления не достигается

$$V_0 c_p \frac{dT}{dt} = -\varepsilon_T \sigma_T (T^4 - T_e^4) S_n + V_0 W_1 \quad (1)$$



$$\varphi_i = k_i \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right) \exp(-m_i y) y^{-n_i}$$

$$\frac{dy_1}{dt} = -y_1 \varphi_1 - y_2^2 y_1 \varphi_3$$

$$\frac{dy_2}{dt} = -y_2 y_3 \varphi_2 - 2y_1 y_2^2 \varphi_3 - 2y_2^2 y_4 \varphi_4 - 3y_3 y_2^3 \varphi_5 + 2y_5 \varphi_6$$

$$\frac{dy_3}{dt} = 2y_1 \varphi_1 - y_2 y_3 \varphi_2 - y_2^2 y_3 \varphi_5$$

$$\frac{dy_4}{dt} = y_1 \varphi_1 + y_2 y_3 \varphi_2 + 3y_1 y_2^2 \varphi_3 - y_2^2 y_4 \varphi_4 + y_5 \varphi_6$$

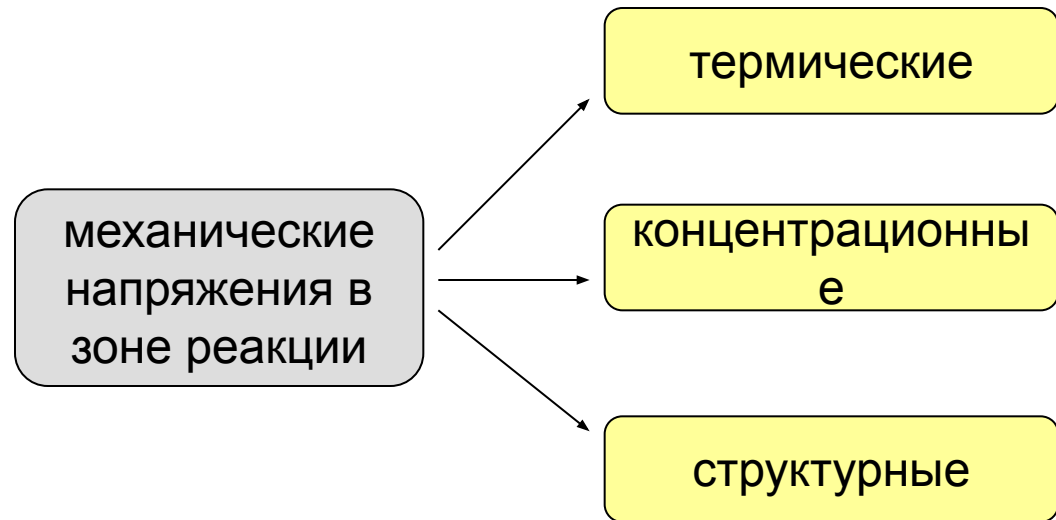
$$\frac{dy_5}{dt} = y_2^2 y_1 \varphi_4 + y_3 y_2^3 \varphi_5 - y_5 \varphi_6$$

$$\begin{aligned} y_1 &= [TiAl_3] \\ y_2 &= [Ti] \\ y_3 &= [Al] \\ y_4 &= [TiAl] \\ y_5 &= [Ti_3Al] \end{aligned}$$

$$c_{eff} \frac{dT}{dt} = -\varepsilon_T \sigma_T (T^4 - T_e^4) S_n + W_{eff}$$

Жесткая система
ОДУ, специальные
методы

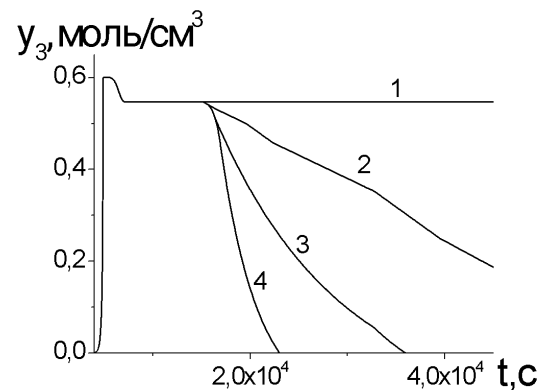
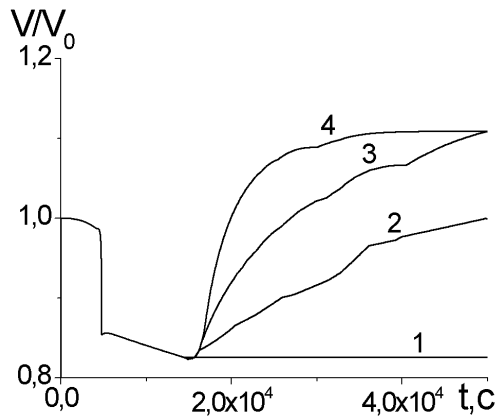
Существуют без
дополнительного
механического
воздействия



Для сильно экзотермических реакций большую роль играют именно термические напряжения

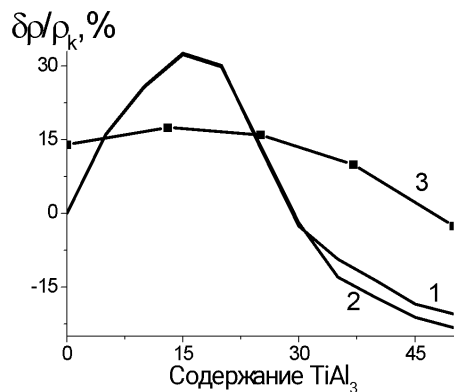
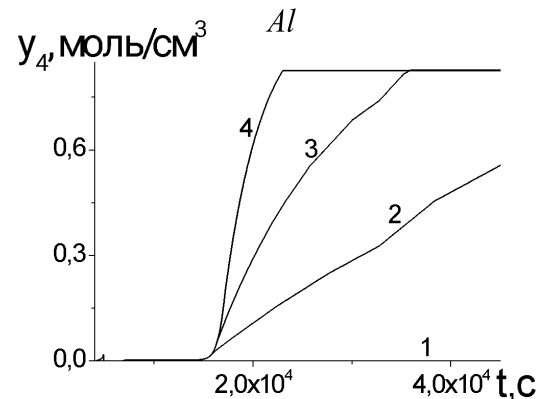
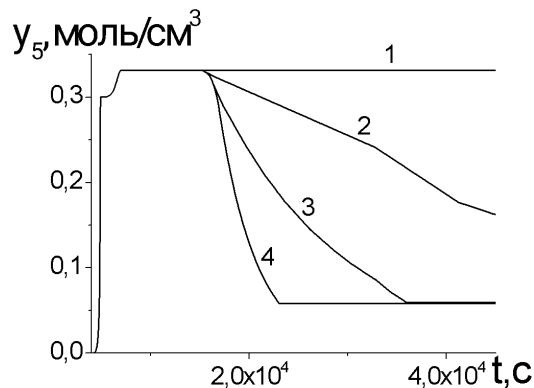
- 1.Спекание в твердой фазе
- 2.Синтез покрытия на подложке

При оценке изменения объема прессовки учитывается вклад в деформации изменения температуры и изменения объема в ходе реакций



Условия спекания

($T_a = 1200, 1300, 1350, 1400$ C)



Изменение хода кривых при изменении температуры спекания

Примеры задач с химическими реакциями

3. Теория твердофазного горения

В теории горения требуется определить характер распространения фронта горения; установить возможность стационарных режимов, исследовать их устойчивость; изучить структуру волны горения и др.

Простейшие модели основаны на следующих предположениях:

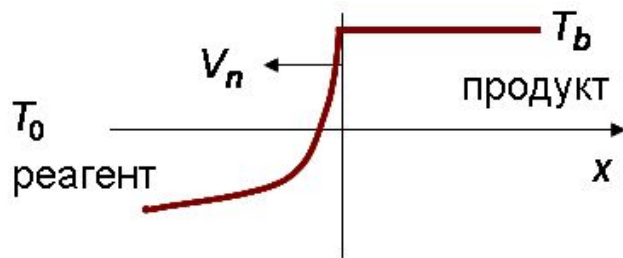
1) поле температур в волне горения одномерно; температура изменяется только в направлении перемещения фронта горения; температурные неоднородности, связанные с гетерогенностью системы, несущественны; 2) диффузионный перенос продукта горения в направлении перемещения фронта горения отсутствует и важен только для вида кинетической функции, определяющей характер тепловыделения; 3) скорость тепловыделения в зависимости от температуры при горении определяется обычными законами, справедливыми и для гомогенных реакций; в зоне реакции вещества не плавятся; 4) физические параметры не изменяются в ходе процесса [14, 15].

$$c\rho v_n \frac{dT}{dx} = \lambda \frac{d^2T}{dx^2} + Q\omega(T, y)$$

$$v_n \frac{dy}{dx} = \omega(T, y)$$

$$\varphi(y) = (1 - y)^n$$

$$\omega(T, y) \rightarrow \Phi(T, \eta) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \exp(-m\eta)\eta^{-n}$$



$$x \rightarrow -\infty : \quad T = T_0$$

$$x \rightarrow +\infty : \quad \frac{dT}{dx} = 0$$

Более сложная структура волны горения получается при учете стадийности превращения и фазовых переходов в волне горения

Примеры задач с химическими реакциями

4. Электронно-лучевая обработка поверхностей с модифицирующими частицами

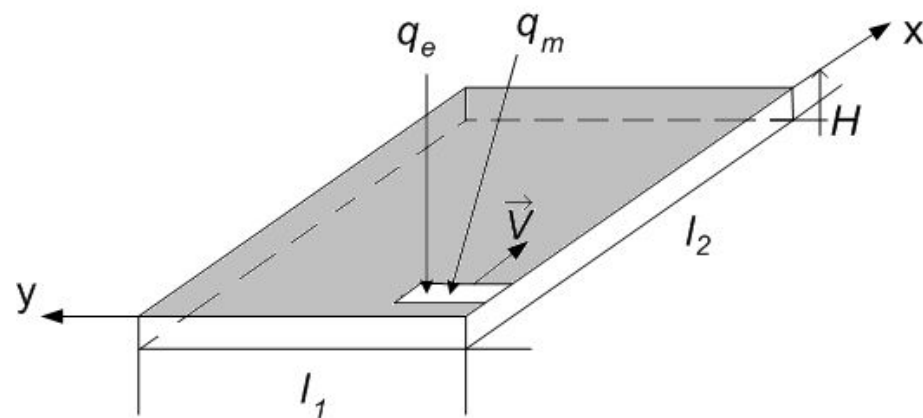
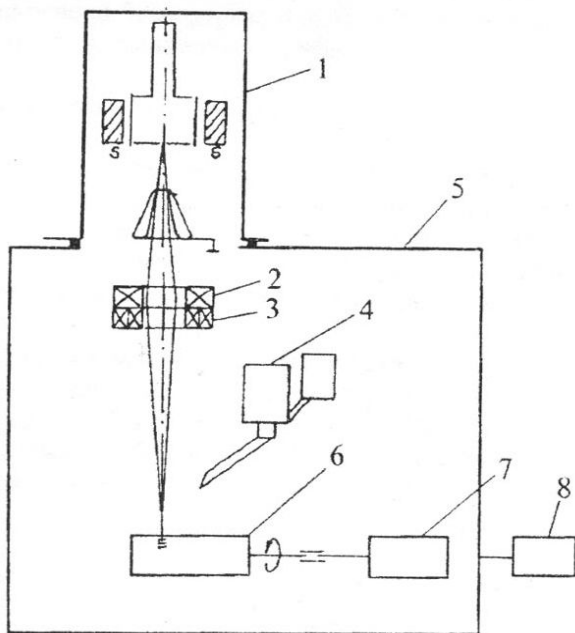
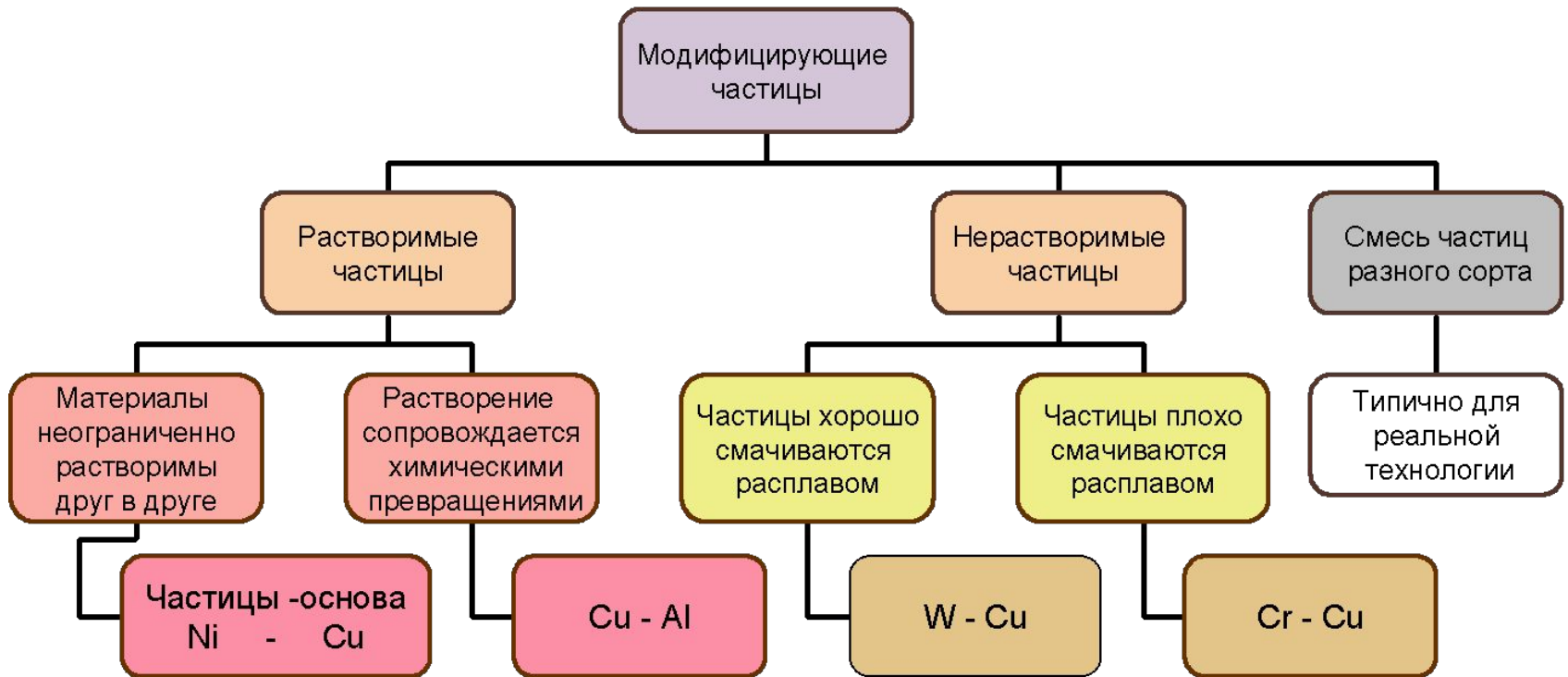
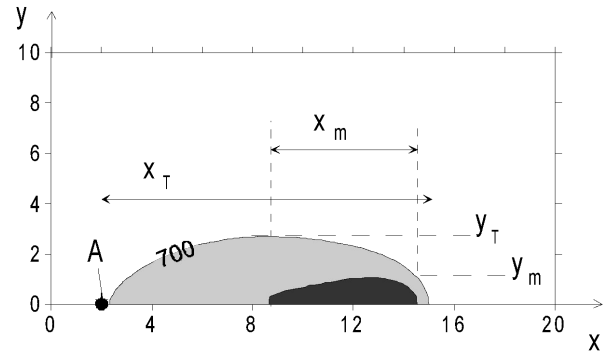


Рис.1. Функциональная схема установки электронно-лучевой наплавки. 1 — электронно-лучевая пушка, 2 — фокусирующая линза, 3 — отклоняющие катушки, 4 — порошковый питатель, 5 — вакуумная камера, 6 — наплавляемая деталь, 7 — манипулятор, 8 — вакуумная станция.

Панин В.Е., Дураков В.Г., Прибытков Г.А., Белюк С.И., Свитич Ю.В., Голобоков Н.Н., Дехонова С.З. Электронно-лучевая наплавка износостойких композиционных покрытий на основе карбида титана // ФХОМ.1997, №2, с. 54-58



$$c_{eff} \rho_{eff} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + W(T, \eta_p, \dots) - \frac{(\varepsilon \sigma (T^4 - T_0^4) - q_e)}{H} \quad (1)$$

$$\frac{\partial \eta_p}{\partial t} = q_m - \varphi(T, \eta_p, \dots) \quad (2)$$

$$q_e = \begin{cases} 0 & , |y| > y_0 / 2; \\ q_0 \exp\left(- (x - Vt)^2 / a_t^2\right) & , |y| \leq y_0 / 2, \end{cases} \quad (3)$$

$$q_m = q_{m0} \exp\left[- \left((x - x_a - Vt)^2 + y^2 \right) / a_p^2 \right] \quad (4)$$

$$W = Q_{ch} + Q_p \varphi$$

$$x \rightarrow \pm \infty: \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (5)$$

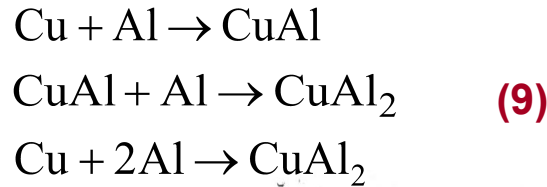
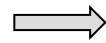
$$y \rightarrow 0: \quad \frac{\partial T}{\partial y} = 0 \quad (6)$$

$$y \rightarrow \infty: \quad \frac{\partial T}{\partial y} = 0 \quad (7)$$

$$t = 0: \quad T = T_0, \quad \eta_l = 0, \quad \eta_p = 0, \quad \eta_s = 1 \quad (8)$$

Плавление – через теплоемкость; используется теория двухфазной зоны

0-0.3 вес % меди на
диаграмме состояния Al+Cu



Cu – η_1 CuAl – η_2 CuAl₂ – η_3 Al – η_4

Добавляются уравнения химической кинетики

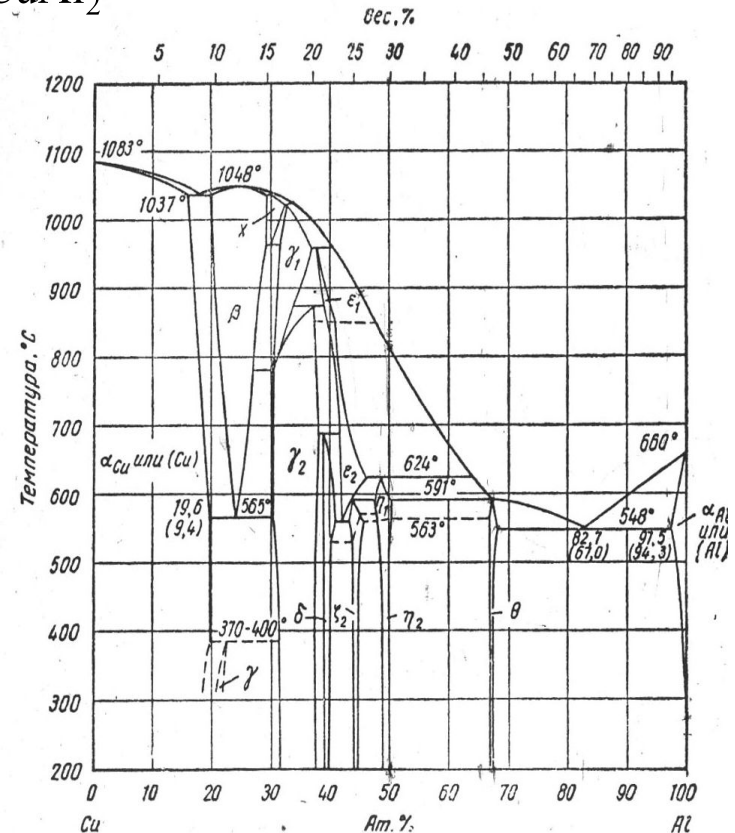
$$\frac{\partial \eta_1}{\partial t} = \sigma_\xi - \varphi_1 - \varphi_3;$$

$$\frac{\partial \eta_2}{\partial t} = \varphi_1 - \varphi_2; \quad (10)$$

$$\frac{\partial \eta_3}{\partial t} = \varphi_2 + \varphi_3;$$

$$\sigma_\xi = \frac{\partial C_m}{\partial t} = \frac{\varphi(\eta_p, T) \cdot M_{Al} \cdot M_{Cu}}{(\xi \cdot M_{Cu} + (1 - \xi)M_{Al})^2}; \quad (11)$$

ξ - объемная доля «материала частиц» в растворе



Растворение: $\varphi(T, \eta_p) = \varphi_1(\eta_p) \varphi_2(T) = \varphi_1(\eta_p) k_0 \exp(-E_a/RT)$ **(12)**

$$W = Q_{ch} + Q_p \varphi$$

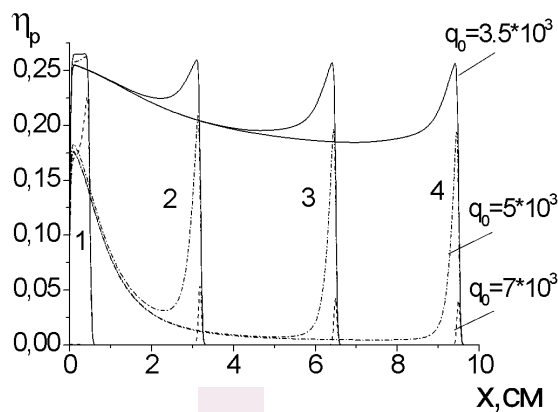
$$Q_{ch} = \rho \sum_{k=1}^m h_k \cdot (d\eta_k / dt) \quad \mathbf{(13)}$$

$$\varphi_1 = \eta_1 \eta_4 k_{01} \exp\left[-\frac{E_{a1}}{RT}\right];$$

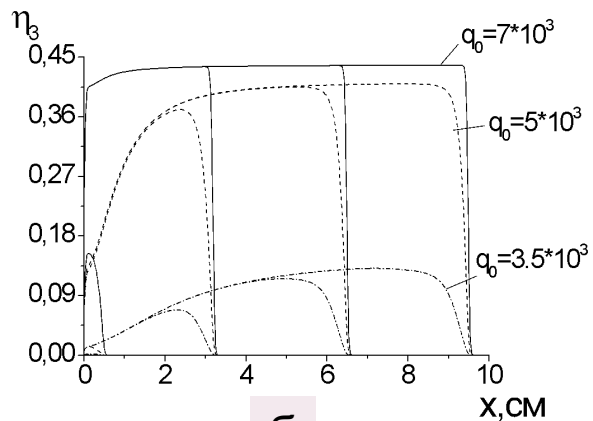
$$\varphi_2 = \eta_2 \eta_4 k_{02} \exp\left[-\frac{E_{a2}}{RT}\right]; \quad \mathbf{(14)}$$

$$\varphi_3 = \eta_1 \eta_4^2 k_{03} \exp\left[-\frac{E_{a3}}{RT}\right];$$

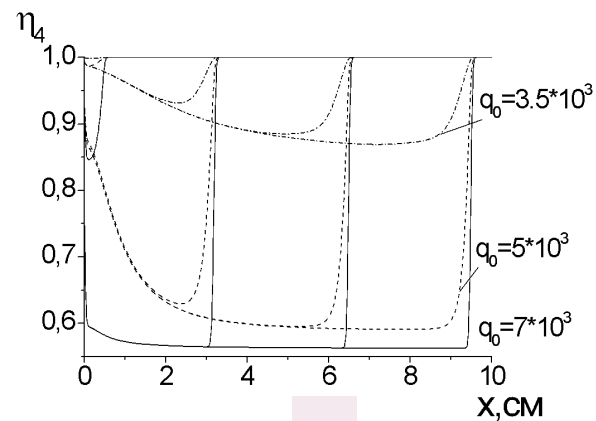
Распределения доли нерастворившихся частиц (а), концентрации фаз (б) и чистого элемента (в), и их зависимости от параметров процесса ЭЛН (г, д)



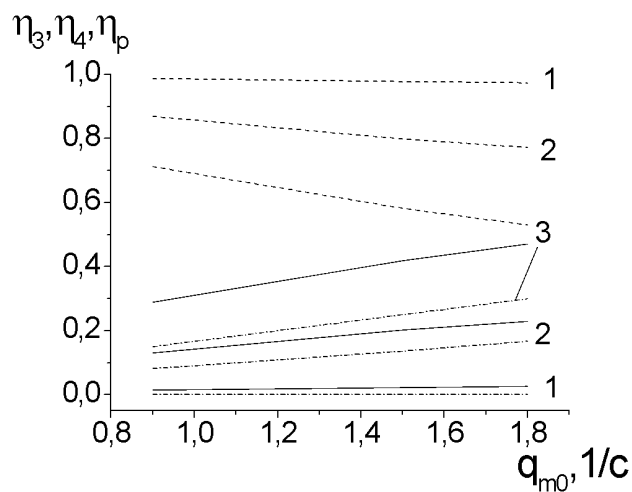
а



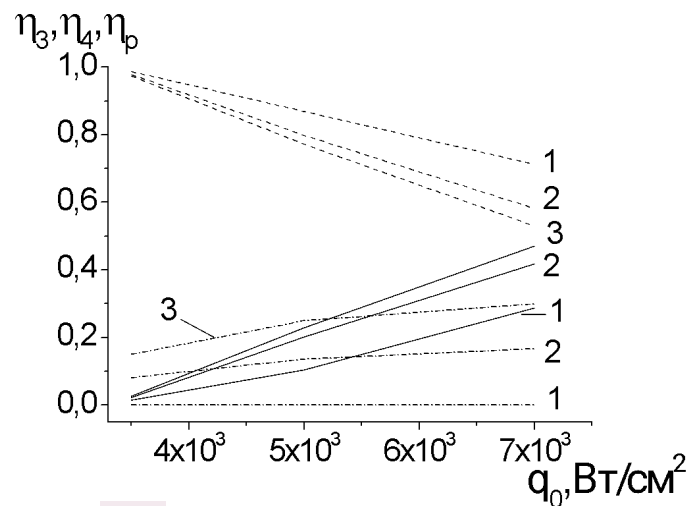
б



в



- г**
- 1. — $q_0 = 3.5 \times 10^3$;
 - 2. — $q_0 = 5 \times 10^3$;
 - 3. — $q_0 = 7 \times 10^3$.



- д**
- 1. — $q_{m0} = 0.9$;
 - 2. — $q_{m0} = 1.5$;
 - 3. — $q_{m0} = 1.8$.