

УДК 530.145:621.3:539.91

ВИКОРИСТАННЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ МОЛЕКУЛ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ

Червінський Л.С., д.т.н., проф., акад. МААО

Ковалишин Б.М., доц.

Національний університет біоресурсів і природокористування України

м. Київ, Україна

e-mail: lchervinsky@gmail.com

Анотація. Теоретично та експериментально обґрунтовано спосіб підвищення ефективності протікання хімічних окислювально-відновних реакцій через активацію молекул-реагентів шляхом їх переведення на метастабільні рівні збудження за допомогою різних енергетичних чинників. Представлені результати експериментальних досліджень, які підтверджують ефективність застосування активації молекул-реагентів реакції горіння пропану в повітрі високовольтним нерівномірним електричним полем

Ключові слова: окислювально-відновлювальні реакції, молекули-реагенти, активація молекул-реагентів, електричне поле.

Постановка проблеми. Основним джерелом енергетичних змін у живій і неживій природі є окислювально-відновні хімічні процеси. В залежності від поглинання чи виділення енергії при протіканні хімічних реакцій вони поділяються, відповідно, на ендотермічні та екзотермічні. Теплогенерування пов'язане саме з екзотермічними реакціями. На швидкість протікання і повноту реагування впливає велика кількість параметрів оточуючого середовища, типу та стану реагентів, наявності або відсутності каталізаторів чи інгібіторів. Одним із факторів, який визначає хід і швидкість реакції, є енергетичний вплив на молекули.

Мета дослідження - обґрунтування механізму енергетичного впливу на хід і розвиток хімічних реакцій. Для цього необхідно:

- обґрунтувати можливість і доцільність активації молекул для їх участі в хімічних реакціях;
- визначити джерела активації молекул-реагентів хімічних реакцій;
- в'яснити механізм активації атомів і молекул;
- експериментально підтвердити отримані теоретичні результати щодо підвищення ефективності хімічних реакцій.

Основна частина. Окислювально-відновні екзотермічні реакції горіння лежать в основі процесів масоутворення і регуляції в живих організмах та в різноманітних процесах неживої природи, в тому числі при теплогенеруванні. Підвищення ефективності цих процесів є основним питанням хімічної кінетики і залежить від реакційних властивостей хімічної системи, її внутрішньої енергії і будови, атомно-молекулярного складу реагентів та зовнішніх чинників.

Основоположний закон хімічної кінетики Арреніус відкрив у 1889 році [1]. Він характеризує можливість протікання хімічних реакцій між молекулами-реагентами і зв'язує константу швидкості хімічної реакції з енергією активації (E_A).

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}, \quad (1)$$

де k_0 - передекспоненційна константа;

R - газова стала, рівна 1,987 кал/град·моль;

T - температура в градусах шкали Кельвіна;

e - основа натуральних логарифмів.

В рівнянні (1) є дві невідомі величини – k_0 і E_A . Прологарифмувавши обидві частини рівняння (1) отримаємо формулу:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}, \quad (2)$$

В практиці, для більшої зручності розрахунків, використовуються не натуральні, а десяткові логарифми:

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E_A}{4,575T}, \quad (3)$$

де число $1/4,575$ – модуль переводу натуральних логарифмів у десяткові, помножений на величину R .

За формулою (3) швидкість хімічної реакції залежить прямо пропорційно від температури та обернено пропорційно від енергії активації молекул. За нашою робочою гіпотезою активація молекул-реагентів, крім теплової енергії (термоактивація) може здійснюватись за допомогою інших енергетичних чинників, які дозволяють значно зменшити їх енергію активації.

У випадку подачі зовнішньої енергії у вигляді імпульсів або пульсуючих сигналів, частота яких співпадає з резонансною частотою складових (електронів) молекул реагентів, можна досягти ефекту переведення молекул-реагентів в активний стан із значно меншими енергетичними затратами [2, 3].

Для активації молекул, можуть також бути використана енергія:

- ультразвукових коливань;
- магнітного поля високої напруженості і певної частоти;
- хімічних речовин -каталізаторів;
- фотонів оптичного випромінювання;
- складових радіоактивного випромінювання;
- електричного поля високої напруженості і відповідної частоти та інші.

Процес активації молекулярної системи полягає у переведенні частини її електронів з нижчого на більш високий енергетичний рівень. В квантовій фізиці всі енергетичні електронні рівні молекули (атома) поділяються на стабільні, нестабільні і метастабільні. На стабільному рівні молекула може перебувати тривалий час, аж до моменту дії на неї певної порції (кванта) енергії, що переводить її на один з більш високих нестабільних або метастабільних енергетичних рівнів.

В деяких наукових джерелах нестабільні (резонансні) енергетичні рівні носять назву синглетних, а метастабільні – триплетних енергетичних рівнів [5,6].

Перехід атомно-молекулярної системи на вищий енергетичний рівень (активацію) можна пояснити енергетичним впливом достатньої величини на електрони, що дозволяє перевести їх зі стабільного рівня на певний вищий нестабільний або метастабільний рівень збудження або й навіть відірвати електрон від молекули (рівень іонізації).

Як відомо рівні збудження та іонізації є строго квантованими і для різних атомно-молекулярних структур різними [7,8]. Іонізовані атоми і молекули мають дещо інші фізичні і хімічні властивості, ніж первинні молекули. Активовані ж молекули за фізичними властивостями не відрізняються від незбуджених молекул, але, згідно закону Арреніуса, швидше можуть вступати в хімічну реакцію. Для активного протікання хімічних реакцій важливим є час перебування молекул у стані збудження, тобто час їх дисипації. На резонансних рівнях збудження молекули перебувають досить незначний час (в межах 10^{-8} – 10^{-10} с) [9]. Час дисипації атомів і молекул на метастабільних рівнях збудження як мінімум на кілька порядків більший ($\sim 10^{-4}$ ÷ 10^{-2} с і більше) [10].

Узагальнююча схема-діаграма можливих енергетичних переходів електронів молекули під впливом зовнішньої квантованої енергії та транспорту цієї енергії в молекулі показана на рисунку 1.

При дії на молекулу квантом первинної енергії $h\nu_1$, молекула зі стаціонарного (нульового) стану S_0 , при достатній інтенсивності кванта, може перейти на один із збуджених резонансних – R_1, R_2, R_3 ; метастабільних – M_1, M_2, M_3 рівнів; або подолати енергетичний рівень іонізації I .

Як приклад розглянемо первинний акт переходу молекули на резонансний рівень R_2 . На цей перехід витрачається енергія $E_{S_0R_2}$, яка залежить від коефіцієнта використання первинної енергії $h\nu_1$. Далі проходить дисипація молекули з переходом її на нижчий енергетичний рівень кількома можливими шляхами:

- на R_1 з виділенням кванта енергії $e_{R_2R_1}$;
- на S_0 з виділенням енергії $E_{R_2S_0}$, рівної $E_{S_0R_2}$ (ідеальна дисипація);
- з R_1 на S_0 з виділенням енергії $E_{R_1S_0}$,
- з R_1 на метастабільний рівень M_2 з виділенням кванта світла $e_{R_1M_2}$ та кванта енергії e_{CR_1} , що служить характеристикою фотохімічної реакції з іншою молекулою або реструктуризації;

Двох– і більше ступенева енергетична дія вторинних фотонів ($h\nu_2$ і $h\nu_2^I$) на енергетичні рівні молекули може забезпе-

чити перехід на більш високі енергетичні рівні, відповідно, на R_3 за рахунок енергії E_{RIR3} і на M_3 – енергією E_{MIM3} [8].

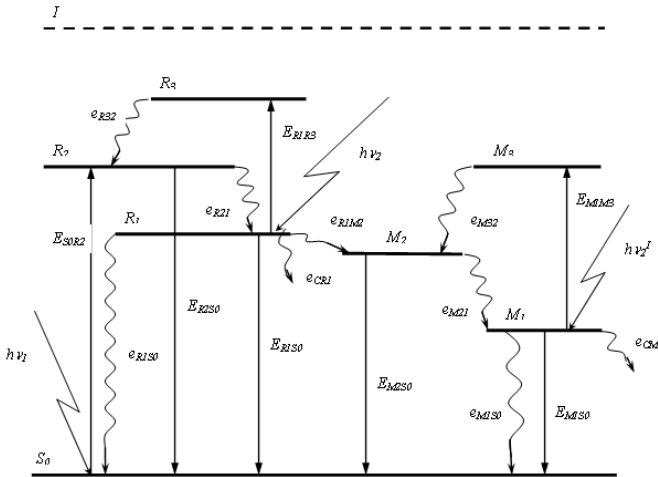


Рисунок 1 - Діаграма енергетичних рівнів та транспорту енергії в молекулі

Перехід молекули на нижчі енергетичні рівні може також супроводжуватись виділенням порцій енергії, відмінних від оптичної, –наприклад e_{CRI} і e_{SM1} . Ці порції енергії можуть використовуватись на стимулювання хімічних реакцій між молекулами або на їх реструктуризацію.

З вищесказаного можна зробити попередній висновок про можливість підвищення ефективності окислювально-відновних реакцій між молекулами за рахунок їх активації одним з вищеперерахованих способів. Так як при горінні проходять окислювально-відновні реакції, то активація молекул-реагентів дозволяє підвищити ефективність процесу горіння. В реакції виділення тепла при горінні, як правило процес спалювання проходить на деякій відстані від місця активації молекул. Тому для реакції горіння найбільш сприятливим є переведення молекул-реагентів на метастабільні енергетичні рівні із часом дисипації, достатнім для їх транспортування від місця активації до пальника.

Експериментальна перевірка робочої гіпотези. Для перевірки робочої гіпотези за предмет дослідження вибрана реакція спалювання пропану в повітрі. Об'єкт дослідження – процес впливу електроактивації пропану і повітря на ефективність реакції горіння.

Методика експериментальних досліджень спалювання пропану в повітрі при їх активації високовольтним пульсуючим нерівномірним електричним полем полягає в наступному. Частота імпульсів електричного поля змінювалася в діапазоні 0-200 Гц. Ефективність дії імпульсного електричного поля різної частоти на молекули пропану і кисню повітря оцінювалися за зменшенням тривалості нагріву 0,7 л води від 20 до 40°C порівняно з варіантом їх спалювання без активації (контроль).

Варіанти дослідження:

1. Без випрямлення електричних імпульсів
2. З випрямленням: на електродну систему повітря подаються імпульси негативної напруги, а на електродну систему збудження пропану – імпульси позитивної напруги (– - на повітря, + - на пропан).
3. З випрямленням: + - на повітря, + - на пропан.
4. З випрямленням: + - на повітря, – - на пропан.
5. З випрямленням: – - на повітря, – - на пропан.
6. З випрямленням: + - на повітря, пропан - без випрямлення.

При цьому частота чередування електричних імпульсів змінювалась від 0 до 200 Гц.

За контрольний варіант прийнято варіант дослідження горіння без подачі високовольтного імпульсного електричного сигналу на електродні системи. Результати експерименту показані на рис. 2.

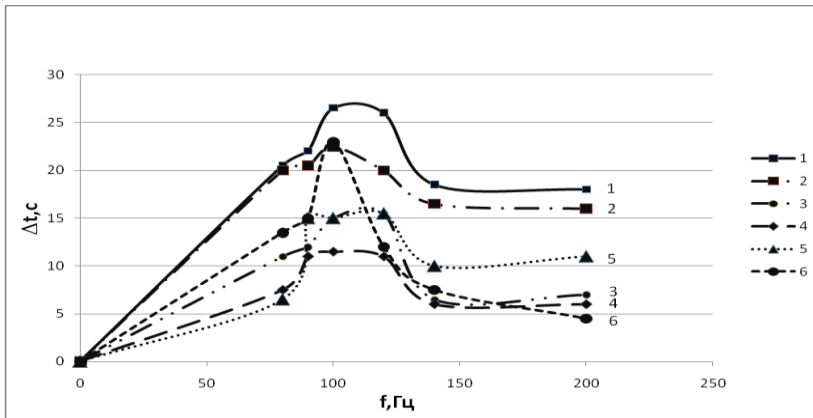


Рисунок 2 - Залежність скорочення часу нагрівання води від частоти імпульсів по варіантах спалювання пропану в повітрі порівняно з контролем

Як видно з рисунка 2 найбільший ефект зі скорочення часу нагрівання води відмічений при частоті імпульсів 100÷120 Гц у варіанті без випрямлення (19,0÷22,1 %). На частоті 90÷120 Гц у варіанті з випрямленням при подачі на електродну систему повітря імпульсів переважно негативної напруги, а на електродну систему пропану – імпульсів переважно позитивної напруги час нагрівання води скоротився на 14,5÷16,3 %.

У варіанті експерименту з подачею імпульсів переважно позитивної напруги на електродну систему повітря, на пропан – без випрямлення скорочення часу нагрівання води на частоті 100 Гц склало 20,6 %.

Розрахована $NP_{0,05}=0,94$ дає підставу стверджувати про наявність значних відмінностей майже між усіма варіантами в діапазоні частот 100÷120 Гц. Виключенням можна вважати варіанти 2 (– - на повітря, + - на пропан) і 6 (+ - на повітря, пропан - без випрямлення), між якими у вказаному діапазоні частот суттєвої різниці не виявлено.

Висновки:

1. Запропонована робоча гіпотеза підвищення ефективності протікання хімічних окислювально-відновних реакцій шляхом зменшення енергії активації молекул-реагентів додатковим фізичним впливом має практичне підтвердження в дослідженнях реакції горіння пропанової суміші.

2. Підтверджена можливість активації молекул-реагентів окислювально-відновних реакцій шляхом їх переведення на метастабільні рівні збудження за допомогою різних енергетичних чинників, зокрема електричними імпульсами високої напруги відповідної частоти.

3. Запропонована узагальнююча схема-діаграма можливих енергетичних переходів електронів молекули під впливом зовнішньої квантованої енергії та транспорту цієї енергії в молекулі. Проаналізовано можливі енергетичні стани молекули та напрямки обміну енергією між ними.

4. Приведені результати експериментальних досліджень підтверджують ефективність застосування активації молекул-реагентів реакції горіння пропану в повітрі високовольтним нерівномірним електричним полем.

ЛІТЕРАТУРА

1. Физическая химия (под редакцией К.С. Краснова).- М.: Высшая школа, 2001, 512 с.
2. Смирнов Б.М. Возбужденные атомы.-М.: Энергоиздат .-1982.-232 с.
3. Коган В.Е. Физическая химия. Часть 2. Химическая кинетика/ Коган В.Е. Зенин Г.С., Пенкина Н.В.-СПб.: СЗТУ, 2005.-226 с.
4. Рїйвес Р.Б. Про вплив домішки срібла на генераційні характеристики лазера на парі міді / Р.Б. Рїйвес, Ю.В. Жменяк, В.А. Кельман, Ю.О. Шпеник, О.О. Антонов.-Науковий Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. № 20.-2007 р.- с. 107-118.
5. Червінський Л.С. Оптичні технології в тваринництві. К.: Наукова думка, 2005.-230 с.
6. Гайсак М., Гнатик М., Федорняк Ю. Енергія зв'язку синглетних і триплетних станів негативного іона мюонію.- Науковий вісник Ужгородського університету. Серія фізика. – Випуск 30.– 2011, с.240-245.
7. Yariv A. An Introduction to Theory and Applications of Quantum Mechanics.-California Institute of Technology.-1982, 180 pp.
8. Аликберова Л.Ю. Основы строения вещества. Методическое пособие/ Аликберова Л.Ю., Савинкина Е.В., Давыдова М.Н.– М., МИТХТ, 2004.– 468 с.
9. Каганов И.Л. Ионные приборы.– М.: «Энергия».- 1972, 528с.
10. Капцов Н.А. «Электроника». М.: «Гостехиздат».– 1954, 470 с.

BIBLIOGRAPHY

1. Physical chemistry (under the editors K.S. Krasnov) .- М.: Higher School, 2001, 512 p.
2. Smirnov B.M. Excited atoms.-М .: Enerhoizdate.-1982.- 232 p.
3. Kogan V.E. Physical chemistry. Part 2. Hymycheskaya kinetics / Kogan V.E., Zenin G.S., Penkin N.V. St-Petersburg.: SZTU, 2005.-226 p.

4. Riyves R.B. The effect of impurities in silver lasing characteristics of a laser on a pair of copper / R.B. Riyves, Y. Zhmenyak, V.A. Kelman, Y. Shpenik, O.O. Antonov. and Scientific Bulletin of the Uzhgorod University. Physics Series. № 20.-r.-2007. –S.107-118.

5. Chervinsky L.S. Optical technology in animal husbandry. K. : Naukova Dumka, 2005.-230 p.

6. Haysak M. Hnatyk M. Yu. Fedornyak binding energy of the singlet and triplet states of the negative ion myuoniyu.- Scientific Bulletin of the Uzhgorod University. A series of physics. - Issue 30.- 2011.- S.240-245.

7. Yariv A. An Introduction to Theory and Applications of Quantum Mechanics.-California Institute of Technology.-1982, 180 p.

8. Alikberova L.Y. Structure Fundamentals matter. Purpose-dycheskoe posobyie / L.Y. Alikberova, E.V. Savynkyna - Davydova M.N.- M. MYTHT, 2004.- 468 p.

9. Kaganov I.L., Ionic devices.- M. : "Energy" .- 1972, 528p.

10. Kaptsov N.A. "Electronics". M. : "Hostehyzdat" .- 1954, 470 p.

USING MOLECULES' ENERGETIC PARAMETERS FOR RAISING OXIDATION-REDUCTION REACTIONS EFFICIENCY

L.S. Chervinsky, B. M. Kovalyshyn

Summary

The article gives theoretical and experimental justification for the method of rising efficiency of chemical oxidation-reduction reactions by activating molecules-reagents through their transportation on the metastable excitation levels by means of different power factors. The results of experimental researches confirm the efficiency of using molecules-reagents activated by propane burning reaction in the air with high-voltage uneven electric field.

Key words: oxidation-reduction reactions, molecules-reagents, molecules-reagents, activating, electric field.