



О.В. ЛЕФЕДОВА
Н.Ю. ШАРОНОВ
Ю.Е. РОМАНЕНКО

Химическая кинетика и катализ

Учебное пособие



Иваново
2016

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

О.В. Лефедова, Н.Ю. Шаронов, Ю.Е. Романенко

Химическая кинетика и катализ

Учебное пособие

Иваново 2016

УДК 541.28

Лефедова, О.В.

Химическая кинетика и катализ: учеб. пособие / О.В. Лефедова, Н.Ю. Шаронов, Ю.Е. Романенко; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2016. – 167 с.

Пособие посвящено изложению основных положений химической кинетики и катализа, рассматривает вопросы, связанные с протеканием автокаталитических, колебательных и сопряженных реакций. Особенности протекания и кинетика автокаталитических, колебательных и сопряженных реакций далеко не всегда рассматриваются в общем курсе «Физическая химия» из-за ограниченности времени, отведенного учебным планом на дисциплину. Особое внимание уделено гетерогенным и гетерогенно-каталитическим реакциям и рассмотрению различных механизмов их описания. Пособие содержит теоретическую часть, необходимую для освоения курса и применения полученных знаний для проведения практических расчетов.

При написании пособия использованы материалы учебников проф. А.В. Вишнякова, проф. Н.Ф. Кизима «Физическая химия», проф. В.В. Буданова, проф. О.В. Лефедовой «Химическая кинетика и катализ», проф. И. Чоркендорфа, проф. Х. Наймантсведрайта «Современный катализ и химическая кинетика», «Физическая химия» под редакцией К.С. Краснова, проф. В.М. Байрамова «Основы химической кинетики и катализа» и проф. Б.В. Романовского «Основы химической кинетики», допущенных УМО по классическому университетскому образованию и рекомендуемых для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 03.04.01 – «Химия». В пособие частично включены материалы методических указаний преподавателей кафедры физической и коллоидной химии и собственные разработки.

Учебное пособие предназначено для самостоятельной работы и может быть полезно студентам, аспирантам и молодым преподавателям, специализирующимся в области кинетики химических реакций.

Табл. 11. Рис. 55. Библиогр.: 51 назв.

Печатется по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор М.В. Клюев (Ивановский государственный университет); доктор химических наук, профессор А.П. Ильин (Ивановский государственный химико-технологический университет)

© Лефедова, О.В., Шаронов Н.Ю., Романенко Ю.Е., 2016
© ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет», 2016

Оглавление

1. Введение в химическую кинетику	4
1.1. Основные определения и постулаты химической кинетики	9
1.2. Термодинамический анализ химических процессов. Связь термодинамики с кинетикой химического процесса. Кинетически и термодинамически контролируемые реакции	20
2. Особые случаи сложных химических реакций	27
2.1. Автокаталитические реакции	27
2.2. Колебательные реакции	32
2.3. Цепные реакции	42
2.4. Ядерные цепные реакции	51
2.5. Сопряженные реакции	54
2.6. Фотохимические реакции	55
3. Гетерогенные процессы	62
3.1. Общие закономерности гетерогенных реакций	64
3.2. Роль процессов массопереноса в гетерогенных реакциях	69
3.3. Внутридиффузионное торможение	80
3.4. Кинетическое описание гетерогенных процессов на примере растворения газов	87
3.5. Растворение твердого в жидкости	90
4. Гетерогенно-каталитические процессы	101
4.1. Адсорбционные явления в катализе, причины и способы описания. Адсорбционная теория Ленгмюра. Неленгмюровские изотермы адсорбции	101
4.2. Механизмы гетерогенно-каталитических реакций. Теории А.А. Баландина, Ф.Ф. Волькенштейна. Теория активных ансамблей Н.И. Кобозева. Современные представления о механизме адсорбции	107
4.3. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций. Общие подходы к описанию гетерогенно-каталитических реакций	124
4.4. Макрокинетика гетерогенно-каталитических реакций	137
4.5. Проблемы подбора оптимального катализатора для гетерогенно-каталитических реакций. Локальный подход Доудена	146
4.6. Необходимость создания кинетических моделей и интерпретация данных кинетического эксперимента	151
Библиографический список	164



ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ



1. Введение в химическую кинетику

Основными разделами физической химии являются – строение вещества, химическая термодинамика и химическая кинетика. Изучая свойства веществ в разделе строение молекул, можно получить представление о возможной реакционной способности какой-либо молекулы, например, может она отдавать протон, присоединять другие молекулы по двойной связи и т.п., составить уравнение предполагаемой химической реакции.

Анализ термодинамических свойств системы позволяет определить вероятное направление химического превращения, оценить соотношение исходных веществ и получаемых продуктов при достижении равновесия.

Однако термодинамические расчеты базируются только на начальном и конечном состояниях системы и не дают ответа на два важных вопроса: как происходит само превращение и будет ли оно протекать с заметной скоростью в определенном интервале времени?

Классическая термодинамика описывает состояние системы в условиях равновесия. Условие самопроизвольности протекания реакции по критериям направленности можно рассматривать в качестве термодинамической характеристики реакционной способности веществ системы. Это условие является обязательным, но недостаточным для протекания реакции, термодинамические критерии направленности позволяют оценить только *принципиальную возможность* перехода системы из начального в конечное состояние.

Знание основ физической химии позволяет предположить, что достаточно сложные молекулы могут превращаться в целый набор различных продуктов. Примером является реакция превращения этилового спирта, способного в различных условиях давать олефин, эфир, альдегид, кислоту, дивинил. Понятно, что скорости этих процессов и вероятность преимущественного получения какого-либо продукта зависят от условий проведения опытов, различных воздействий на систему, в частности, от присутствия катализатора, облучения. В свою очередь, многие продукты реакции способны к дальнейшим превращениям, а развитие теории и техники эксперимента привело к пониманию того, что боль-

шая часть химических реакций происходит с образованием неустойчивых промежуточных соединений.

Взаимодействие молекул разной природы протекает с разрывом одних и образованием других химических связей. Из разделов строения вещества и химической термодинамики известно, что силы межмолекулярного взаимодействия проявляются практически только при непосредственном контакте молекул. Кроме того, в газовой фазе соударение более чем двух молекул одновременно маловероятно. Как правило, превращение молекул одной химической природы, например распад или изомеризация, возможно лишь при сообщении в момент соударения энергии исходной молекуле. Известно, при одних и тех же условиях молекулы обладают различными скоростями движения, что определяется распределением Максвелла–Больцмана, имеется вероятность возбуждения колебательных, вращательных и электронных состояний. Эти характеристики сталкивающихся частиц влияют на скорость их взаимодействия. Определенную роль играет окружающая среда – растворитель, соударения со стенками, наличие излучения и т.п. Таким образом, понятно, что путь реакции может быть сложным и зависеть от свойств системы и условий проведения опыта.

Путь химической реакции называют ее *механизмом*. Это понятие подразумевает знание всех этапов превращения из исходных соединений в конечные, природы всех промежуточных соединений, энергетических уровней всех участников реакции, влияния условий проведения превращения, а в гетерогенной кинетике и свойств поверхности, характера адсорбции реагентов и продуктов, процессов тепло- и массопереноса.

В формальной кинетике возможно другое толкование механизма реакции как одного из основных понятий химической кинетики – достаточно задать только последовательность этапов превращения исходных веществ в продукты через определенные промежуточные состояния.

Известно, что как раз рассмотрение механизмов химических превращений, изучение влияния на стадийность и скорость превращения внутренних и внешних параметров в сложных системах составляет *предмет химической кинетики*. «Руководством к действию» при раскрытии механизма реакции может служить схема, приведенная на рис.1.1.

При изучении кинетики в большинстве случаев получают кривую зависимости изменения концентрации одного из реагирующих веществ от времени, называемую *кинетической кривой*.

Математическое уравнение, описывающее ход кривой, можно просто подбрать на ПК, но в этом случае оно не будет иметь физического смысла. *Задача химической кинетики* заключается в другом: на основе сформулированных законов и постулатов и предполагаемого механизма реакции получить уравнение, описывающее ход этой кривой, т.е. получить *уравнение кинетической кривой*.

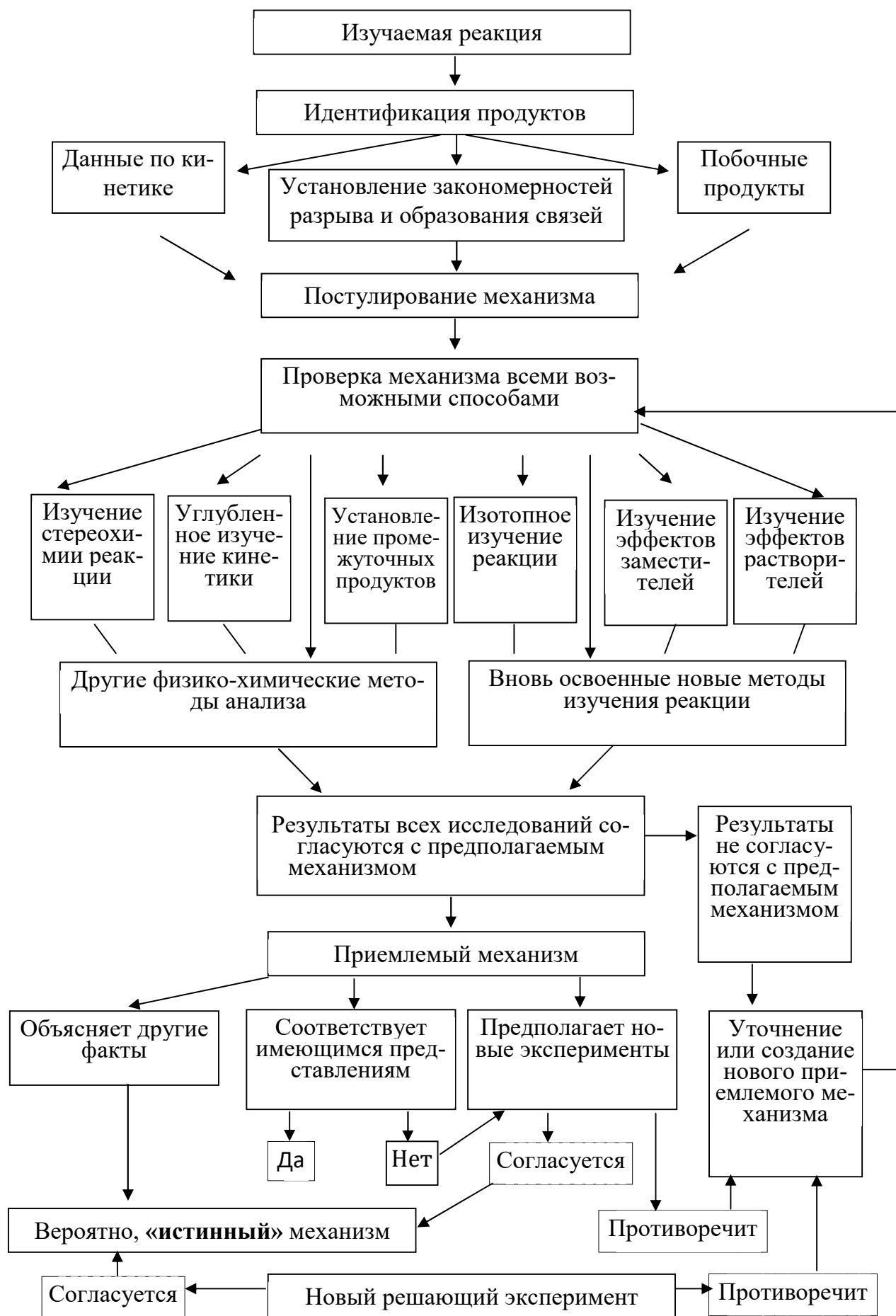


Рис.1.1. Схема исследования механизмов реакции

Уравнение кинетической кривой обязательно включает начальную концентрацию и, как правило, содержит постоянные величины при заданных условиях опыта, характерные для превращения – константы скорости и энергии активации. Такое уравнение позволяет выразить концентрацию вещества в заданный момент времени как временную функцию от начальных концентраций участников превращения.

Достаточно условно предмет химической кинетики можно разделить на три основных раздела:

1. Описание зависимости скорости химической реакции от времени, температуры и концентраций веществ, участвующих в превращении, а также и других внешних воздействий на основе предполагаемого механизма. При этом может решаться либо *прямая задача* – определение зависимости изменения состава смеси во времени по заданному уравнению, либо *обратная задача* – нахождение уравнения, описывающего опытные данные.

2. Вычисление констант скоростей и энергий активации реакции по структурным и термодинамическим данным – *теоретическая кинетика*.

3. Описание закономерностей протекания химических процессов при тепло- и массопереносе – *макрокинетика*.

Необходимо напомнить еще несколько понятий:

– *кинетика гомогенных процессов* – изучение реакций, протекающих в гомогенной среде – реакции, протекающие в газовой, жидкой или твердой фазах;

– *кинетики гетерогенных процессов* – реагирующие вещества находятся в разных фазах, примером являются реакции, протекающие на поверхности или между твердыми телами. В случае реакций на поверхности также необходимо различать *гомофазные превращения* – оба реагента адсорбированы и *гетерофазные* – один реагент адсорбирован, другой взаимодействует ударом из газовой фазы.

В целом всё многообразие протекающих реакций можно разделить на четыре группы, представленные ниже.

Название процесса	Пример реакции	Примечание
Гомогенно-гомофазный	$\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	Реакция протекает в той же фазе, в которой находятся исходные соединения и продукты
Гомогенно-гетерофазный	$\text{O}_{2\text{г}} + \text{C}_n\text{H}_{2n+2\text{ж}} \rightarrow \text{продукты окисления}$	Гетерогенной является стадия растворения кислорода в полимере, а не химическая реакция
Гетерогенно-гомофазный	$\text{H}_{2\text{г}} + \text{C}_2\text{H}_{2\text{г}} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_{4\text{г}}$	Реакция протекает на поверхности гетерогенного катализатора (Pt, Pd, Ni)
Гетерогенно-гетерофазный	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	Реакция протекает на поверхности, а ее участники находятся в разных фазах

В газовых системах взаимодействие происходит во всем объеме реактора, в конденсированных средах реакция ограничена объемом раствора – гомоген-

ные системы или поверхностью раздела фаз – гетерогенные системы. Таким образом, можно говорить о *реакционном пространстве*, т.е. об объеме, в котором протекает превращение.

При проведении опытов в закрытом сосуде или в проточной, открытой системе возможны градиенты концентрации, связанные с процессами диффузии, наличием перепада давления в узкой трубке, разогревом или охлаждением системы за счет тепла, выделяющегося или поглощающегося в ходе эксперимента. Эти изменения могут быть функциями времени или геометрии реактора. Одновременное решение такой многопараметрической задачи сложно или даже невозможно. Поэтому в реальных исследованиях пытаются частично или полностью устранить градиенты массы и температуры. Это позволяет провести классификацию различных режимов проведения кинетических опытов: реакции могут протекать при постоянном объеме, например при протекании газовых реакций в закрытом сосуде, или при постоянном давлении, если реакции осуществляются в потоке в открытой системе.

В первом случае скорость реакции не будет зависеть от положения точки измерения в объеме реактора, если устранено влияние диффузии за счет идеального перемешивания, и в этом случае можно использовать понятие – *реактор периодического действия*.

В потоке скорость реакции будет меняться по объему реактора, причем можно задавать режим постоянного потока без перемешивания – *режим идеального вытеснения* или *режим полного или идеального смешения*, в этом случае мы создаем условия, позволяющие считать скорость постоянной по всему объему реактора.

По экспериментальному оформлению реакторы могут быть *изотермические*, *адиабатические* или реакция протекает при постоянном изменении условий – *нестационарные (неизотермические)* реакторы. Кинетическое описание таких систем будет различным.

По методу измерения и обработки опытных данных можно выделить *интегральные методы* изучения кинетики – измерение дифференциальных величин dc/dt или dc/dl с последующим интегрированием кинетических уравнений для получения зависимости изменения количества вещества от времени или длины слоя реактора.

При использовании *дифференциальных методов* создается режим идеального перемешивания, т.е. концентрация веществ в объеме реактора практически неизменна, а подача исходных веществ и отвод продуктов обеспечивают постоянство концентрации во времени.

Вполне очевидно, что создание новых конкурентоспособных химических технологий невозможно без изучения и понимания сути химических процессов, то есть без знания кинетики и механизмов реакций.

Подавляющее число реакций являются каталитическими, что предполагает более тщательный выбор условий их проведения, разработку соответствующих кинетических моделей, решение экологических проблем.

Химическая кинетика представляет собой не только научный интерес, но имеет и большое практическое значение. Она открывает возможность сознательного управления промышленными процессами, позволяет подойти к решению вопросов, связанных с интенсификацией существующих и вновь создаваемых технологий.

Так, проработка теории вопроса, касающегося механизма процесса хлорирования углеводородов, стоила одной из немецких фирм 10 тысяч фунтов стерлингов. Это позволило увеличить производительность процесса на 40 %, сохранить и использовать уже имеющиеся производственные мощности, технологические линии и оборудование, что в целом привело к экономии в 400 тысяч фунтов стерлингов.

Другой пример: изучение механизма реакции сгорания топлива позволило решить проблему достижения необходимой мощности двигателей ракет для их вывода на заданную траекторию полета. В противном случае, с точки зрения термодинамики, предполагалось, что все органические компоненты топлива сгорают до высших оксидов, в частности, до CO_2 и H_2O . Изучение механизма реакции показало, что в продуктах сгорания велика доля CO , что внесло необходимые поправки в расчеты.

Именно химическая кинетика позволяет ответить на вопрос: как идет процесс, и какие условия необходимы для успешного его завершения?

Таким образом, сфера применения кинетических знаний и методов чрезвычайно широка. Кинетика стала одной из научных основ химической технологии, входит в теоретический фундамент современной химии, позволяет рассчитывать и оптимизировать промышленные реакторы, управлять химическим процессом. Кинетические приемы исследования широко используются в аналитической, органической и биологической химии. Значение кинетики подчас выходит за рамки химии: ее результаты и методы применяют в экологических исследованиях и в материаловедении. Теоретическая химическая кинетика занимается вычислением констант скорости химических реакций исходя из строения и свойств исходных частиц и опираясь на методы квантовой химии и статистической физики. Ее конечная цель – математическое описание или предсказание реакционной способности веществ в зависимости от их структуры и условий проведения реакции, т.е. расчет констант скорости элементарных реакций и количественное описание кинетики сложных химических реакций.

1.1. Основные определения и постулаты химической кинетики

Химическая кинетика как наука о механизме и скорости протекания химической реакции в основном базируется на *двух фундаментальных константах: константе равновесия и константе скорости реакции*. Знание численных значений этих величин дает возможность строго устанавливать детальный механизм химического процесса, его скорость, направление и т.п.

Обычно принято рассматривать превращение исходных веществ, количество которых в ходе эксперимента уменьшается. Для описания этого процесса во времени требуется введение понятия скорости превращения. Химическая ре-

акция может протекать, кроме самопроизвольного распада, только при непосредственном контакте – соударении реагирующих частиц. Реакция называется *простой или элементарной*, если в результате соударения или элементарного акта сразу получаются предполагаемые продукты. При этом преодолевается только один энергетический барьер. Однако в некоторых более редких случаях, которые рассматривает неравновесная химическая кинетика, наличие энергетического барьера необязательно, например реакции рекомбинации радикалов, взаимодействие ионов в растворе. Понятно, что такое определение элементарной реакции или элементарного акта при квантово-химическом рассмотрении будет нестрогим. В этом случае элементарным актом будет превращение частиц в определенном квантовом состоянии в продукты, также характеризуемые определенным набором квантовых чисел, за время между двумя соударениями.

Так, при взаимодействии $\text{He}^+ + \text{O}_2$ получаются He , атом O и ион O^+ , причем атом и ион кислорода могут быть в разных электронных состояниях.

Если превращение включает несколько простых реакций – обратимых, параллельных, последовательных, то такую реакцию называют *сложной*.

Число актов взаимодействия с образованием продуктов в единицу времени в единице реакционного пространства называют *числом пробегов реакции*. В результате увеличения числа пробегов реакции изменяются концентрации реагирующих веществ во времени. Но чаще пользуются понятием *скорости химической реакции*, определяемой как изменение количества вещества, вступающего в реакцию или образующегося в ходе нее, в единицу времени в единице реакционного пространства. В газовых реакциях последнее рассматривается как объем реактора, в жидкостях – объем раствора, в гетерогенных системах – объем поверхностного слоя или площадь поверхности раздела фаз. Очевидно, что изменение числа частиц в единице объема за счет физических процессов (испарение, разбавление, удаление из объема каким-либо другим способом) не должно входить в определение скорости химической реакции.

При расчете скорости величина интервала времени должна быть выбрана так, чтобы за этот промежуток образовалось необходимое для выбранного метода анализа количество вещества. В пределе этот интервал не может быть меньше времени колебания – 10^{-13} с.

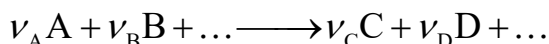
Если объем реакционного пространства меняется во времени, то это необходимо учитывать. Расчет скорости проводят через изменение числа молей с учетом объема реакционного пространства:

$$r = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dn_A}{V \cdot d\tau} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{V \cdot d\tau} = \frac{1}{\nu_C} \frac{dn_C}{V \cdot d\tau} = \frac{1}{\nu_D} \frac{dn_D}{V \cdot d\tau}. \quad (1.1)$$

Примерами таких реакций могут быть: реакции в растворах при заметном различии в плотности реагентов и продуктов, сгорание топлива в цилиндре двигателя с движущимся поршнем, реакции в потоке, когда в результате реакции число молекул меняется, а давление остается практически постоянным.

Определим *реакционную систему* как часть пространства, которая ограничена контрольной поверхностью и включает внутри себя *составляющие вещества* — реагенты, интермедиаты, продукты, а также инертные компоненты. Реакционная система может быть *закрытой*, когда массообмен с внешней средой отсутствует; в противном случае говорят об *открытых* системах. Если на закрытую систему наложено дополнительное условие постоянства ее объема, то такие системы в химической кинетике принято называть *статическими*. Если концентрация каждого из составляющих веществ одинакова в любой точке реакционной системы, то такие системы относят к *безградиентным*, или *точечным*. При наличии градиента концентрации хотя бы одного из составляющих веществ систему называют *распределенной*. Когда концентрации всех составляющих веществ в любой точке реакционной системы постоянны во времени, то мы имеем дело с ее *стационарным состоянием*. Очевидно, что стационарное состояние может быть реализовано только в открытых, но не в статических системах. Кроме того, мы всегда будем полагать, если не оговорено обратное, что химическая реакция протекает при постоянной температуре и в термически однородной реакционной системе.

Отметим еще одно обстоятельство. Если в системе протекает реакция типа:



тогда скорости расходования веществ **A**, **B**,... и образования **C**, **D**,... будут различаться, если стехиометрические коэффициенты веществ различны. Это учитывается введением стехиометрического коэффициента в расчет скорости реакции в виде

$$r = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{d\tau} = \frac{1}{\nu_C} \frac{dc_C}{d\tau} = \frac{1}{\nu_D} \frac{dc_D}{d\tau}. \quad (1.2)$$

При такой записи скорости превращения исходного вещества и образования продукта реакции будут равны.

Различия в способах расчета скорости могут привести к некоторым неопределенностям. Поэтому по правилам ИЮПАК рекомендовано использовать разные понятия для определения скорости.

Скорость превращения: изменение степени полноты реакции или химической переменной во времени: dx/dt {моль/с}. В этом выражении использовано понятие *степени полноты реакции* — ξ , ξ или *химическая переменная*, которая была введена Э. Жуге и Т. де Донде

$$r = \frac{d\xi}{d\tau}. \quad (1.3)$$

Скоростью химической реакции r называют изменение химического пробега реакции ξ в единицу времени в данном реакционном пространстве.

Так как реакционным пространством может служить объем системы **V**, если реакция протекает гомогенно в одной фазе, или поверхность раздела **S** в гетерогенной системе, например, гетерогенно-каталитическая, протекающая на поверхности катализатора, записать скорость реакции можно как:

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{d\tau} \text{ и } r = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{d\tau}. \quad (1.4)$$

Химический пробег связан с изменениями количеств молей любого участника реакции, поэтому для гомогенной реакции:

$$r = \pm \frac{1}{\nu_i} \frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau}. \quad (1.5)$$

где n_i , ν_i – число моль и стехиометрический коэффициент перед индивидуальным веществом, по концентрации которого проводится расчет скорости.

Если рассматриваемая система является открытой, то общее изменение концентрации вещества в системе будет складываться из изменения его концентрации за счет химических превращений и изменения концентрации за счет обмена с окружающей средой:

$$V \frac{dc_i}{d\tau} = V \sum_j (\pm \nu_{ij} \cdot r_j) + V'(c_i^0 - c_i), \quad (1.6)$$

где V' – объем поданного в реакционную систему из внешней среды газа или раствора; c_i – концентрация вещества в потоке, τ – время.

Уравнения типа (1.5) и (1.6) являются основой для составления *кинетической модели* химического процесса.

В начале реакции скорость реакции равна нулю. Тогда нет необходимости учитывать стехиометрические коэффициенты и химическая переменная всегда положительна. При таком определении изменение объема в ходе реакции не влияет на расчеты.

Величину $dc/d\tau$ обозначают так же, как r – *скорость изменения концентрации вещества*, причем для исходного реагента это будет скорость расходования, а для продукта – скорость получения.

Химическое превращение происходит при взаимодействии молекул. Это справедливо и для реакций распада, требующих энергии активации. Отсюда следует важный вывод о том, что *при постоянной температуре скорость простой реакции в любой заданный момент времени пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в этот момент времени, возведенных в степень, соответствующую стехиометрическому коэффициенту*.

Это правило неоднократно подтверждено опытами и составляет содержание *основного постулата химической кинетики*. Последний применим при небольших концентрациях исходных веществ и только к простым реакциям, так как в сложных скорость превращения вещества может определяться скоростью протекания нескольких простых реакций и задается несколькими членами. Далее увидим, что этот постулат тесно связан с законом действующих масс в термодинамике.

Очевидно, что в химической кинетике при рассмотрении реакций взаимного превращения веществ при неизменном элементном составе в закрытой системе должен выполняться закон сохранения массы. Это позволяет записывать уравнения материального баланса, упрощающее в ряде случаев вычисления. В изолированных системах выполним и закон сохранения энергии.

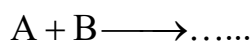
Уравнение, отражающее зависимость скорости реакции от концентраций участников превращения, называют *кинетическим*.

По правилам ИЮПАК рекомендуется для исходных соединений использовать начальные, а для продуктов конечные буквы латинского алфавита. Следует учесть, что символы **X** и **Y** часто используются для обозначения промежуточного вещества, **M** – для обозначения инертной частицы, **Z** – поверхностного центра.

Вернемся к основному постулату химической кинетики. Область определения концентрации концентраций положительна, а коэффициент пропорциональности в уравнении действующих масс (**k**) не зависит от нее. При значениях $c_i = 1$ он равен удельной скорости химической реакции и называется *константой скорости химической реакции*.

В случае сложных процессов такой коэффициент пропорциональности в последнее время принято определять как *кинетический коэффициент*. Ниже будет показано, что он может быть комбинацией нескольких констант скорости отдельных простых стадий. Для элементарных актов аналогичной характеристикой будет вероятность перехода исходных веществ в конечные, как бы *микроскопическая константа скорости*.

Коэффициент, стоящий при концентрации в уравнении, записанном по закону действующих масс, соответствует числу молекул вещества, участвующих в превращении – в случае простых реакций стехиометрическому коэффициенту. Для сложных реакций он означает степень, в которую надо возвести соответствующую концентрацию. В последнем случае порядок по веществу в кинетическом уравнении может быть и не целым числом. *Сумма порядков* по каждому из превращающихся веществ дает *общий порядок реакции*. Так, для процесса:



порядки по **A** и **B** первые, но в целом реакция будет второго порядка.

В закрытой системе, содержащей некоторое количество твердой фазы одного из веществ, при условии, что скорость химической реакции меньше, чем скорость установления фазового равновесия, скорость превращения не будет зависеть от общего количества данного вещества в системе, если в ходе реакции изменение ее свойств не влияет на фазовое равновесие – *нулевой порядок по данному веществу*. Методы определения порядка реакции подробно изложены в курсе «Физическая химия».

Если в закрытой системе одно из исходных веществ присутствует в значительном избытке и его концентрация в пределах точности измерения не изменяется во времени, то мы получаем по нему *псевдонулевой порядок*. Очевидно, что истинно нулевого порядка в этом случае быть не может, а проявление подобной кинетической закономерности зависит от точности эксперимента.

Решение кинетического уравнения при задаваемых граничных условиях дает возможность установить связь между изменением концентрации во времени и с начальной концентрацией, т.е. получить уравнение кинетической кривой. По теореме Коши-Липшица, если мы имеем функцию $dc/d\tau = f(k, c)$, где **f** – ав-

тономная функция, т.к. время не входит в правую часть уравнения, и при этом задано значение c_0 при $\tau = 0$, то существует единственное решение такой функции – это математическая основа феноменологической химической кинетики.

При решении надо учитывать, что может быть *лимитирующий компонент*: его исходное количество таково, что в соответствии со стехиометрией реакции он может прореагировать целиком, а другие, количество которых с учетом стехиометрии реакции больше, останутся еще в заметных количествах. Скорость реакции лучше в таком случае выражать через лимитирующее вещество.

Скорость химической реакции можно получить графическим дифференцированием кривой зависимости концентрации реагирующего вещества или продукта превращения от времени (кинетической кривой). Ее значение задается наклоном касательной к экспериментальной кривой.

Скорость химической реакции в соответствии с формой записи имеет размерность моль/(л·с), а размерность константы скорости зависит от значений показателей степени, в которых концентрации реагентов входят в кинетическое уравнение, т.е. порядка по каждому веществу. Абсолютная величина константы скорости зависит от способа выражения концентрации и времени.

В табл.1.1 приведены коэффициенты, которые могут быть использованы при пересчете размерности констант скорости k .

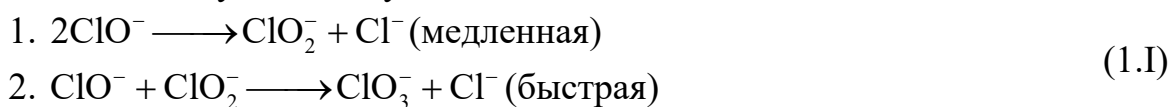
Таблица 1.1

Коэффициенты для пересчета констант скорости

k	1	2	3	4	5
$\text{см}^3 / (\text{моль} \cdot \text{с})$	1	10^3	$0,166 \cdot 10^{23}$	$16,04 \cdot 10^6 / T$	$12,19 \cdot 10^3 / T$
$\text{л} / (\text{моль} \cdot \text{с})$	10^3	1	$0,166 \cdot 10^{20}$	$16,04 \cdot 10^6 / T$	$12,19 / T$
$\text{см}^3 / (\text{молекул} \cdot \text{с})$	$6,02 \cdot 10^{23}$	$6,02 \cdot 10^{20}$	1	$96,58 \cdot 10^{17} / T$	$73,34 \cdot 10^{20} / T$
$1 / (\text{торр} \cdot \text{с})$	$62,36 \cdot 10^3$	$62,36 T$	$10,36 \cdot 10^{20} T$	1	760
$1 / (\text{атм} \cdot \text{с})$	$82,06 T$	$82,06 \cdot 10^3 T$	$13,63 \cdot 10^{23} T$	$1,316 \cdot 10^3$	1

Молекулярность реакции – число молекул каждого из веществ, участвующих в превращении. Очевидно, что молекулярность реакции равна сумме молекулярностей по каждому из компонентов. Для простых реакций порядок и молекулярность совпадают и это значение, как правило, не превышает трёх. Объясняется это тем, что даже тройное соударение маловероятно: число тройных соударений в газовой фазе примерно на 20 порядков меньше числа двойных. Исключение составляют реакции в растворе, где за счет образования сольватных комплексов тройные соударения более вероятны, чем в газовой фазе.

В сложных реакциях порядок и молекулярность, как правило, не совпадают. Так, реакция $3\text{KClO} \longrightarrow \text{KClO}_3 + 2\text{KCl}$ является сложной и ее можно представить как двухстадийную:



Каждая простая реакция в схеме (1.I) бимолекулярна.

Для дальнейшего анализа кинетических зависимостей нам понадобятся понятия *обратимой и необратимой реакций*. Из термодинамических соображений следует, что любая реакция должна проходить в обоих направлениях – образование продуктов и их превращение в исходные соединения. Однако в случае больших значений констант равновесия количество исходных веществ в равновесии ничтожно мало и зачастую не может быть экспериментально определено. В соответствии с точностью используемого метода анализа мы можем перестать замечать исходные вещества в реакционной среде при разных значениях их начальных концентраций. В таких случаях можно говорить о том, что реакция прошла полностью, т.е. она необратима. Несмотря на условность понятия «*необратимая реакция*», такой прием позволяет упростить математические преобразования и широко используется в химической кинетике.

Конкретное кинетическое исследование можно ограничить решением одного из частных вопросов, но следует учитывать, что математическое описание химической реакции является достаточно надёжным и применимым в широком интервале условий ее проведения лишь при условии согласования всей совокупности экспериментальных данных, полученных при выяснении механизмов реакции.

Наиболее фундаментальной задачей химической кинетики является построение теории реакционной способности веществ, позволяющей предсказывать механизмы реакций и определять значения кинетических параметров расчётным путём. В настоящее время эта задача ещё далека от разрешения, в связи с этим оценка кинетических параметров процесса и выяснение механизмов процесса представляет значительную ценность.

Неправильные представления о механизме реакции приводят к ее неправильному пониманию и ошибочным выводам, противоречиям между экспериментальными результатами и высказанными гипотезами. Механизм реакции – основа для раскрытия закономерностей химических превращений. Как правило, стехиометрические уравнения, с помощью которых обычно изображают химические реакции, отражают лишь материальный баланс процесса и не соответствуют реальному пути перехода исходных соединений в продукты реакции. В действительности практически всегда исходные вещества сначала превращаются в неустойчивые интермедиаты или промежуточные вещества – радикалы, ионы, ион-радикалы и т.п. В дальнейшем, эти частицы легко вступают во вторичные взаимодействия как друг с другом, так и с исходными веществами. В результате возникает сложная система одновременно протекающих реакций, которые в конечном итоге и приводят к образованию конечных продуктов реакции. Именно по этой причине нобелевский лауреат Н.Н. Семенов определил химическую кинетику как *физику и химию интермедиатов*.

Так, например, главным положением теории гомогенного катализа является представление о том, что в ходе реакции образуются неустойчивые промежуточные соединения катализатора с реагирующими веществами, которые затем распадаются с регенерацией катализатора.

Семенов Николай Николаевич (15 апреля 1896 г. – 25 сентября 1986 г.) – советский физико-химик, один из основоположников химической физики. Закончил математическое отделение физико-математического факультета Петроградского университета. В 1931 году на базе сектора Ленинградского физико-технического института основал Институт химической физики. Разработал количественную теорию цепных реакций, теорию теплового взрыва, горения газовых смесей. Усовершенствовал метод квазистационарных концентраций Боденштейна. За разработку теории цепных реакций в 1956 году Н.Н. Семенов вместе с Сирилом Хиншелвудом был удостоен Нобелевской премии по химии.



При теоретическом рассмотрении кинетики гомогенных каталитических реакций часто предполагается, что промежуточные соединения находятся в равновесии с исходными веществами. Такие промежуточные соединения называют веществами Аррениуса.

Аррениус Сванте-Август (Svante August Arrhenius; 19 февраля 1859 г. – 2 октября 1927 г.) – шведский физико-химик. В 1876 году поступил в Уппсальский университет, а в 1881 году продолжил обучение в Физическом институте Королевской шведской академии наук, где специализировался в изучении проводимости электролитов. Его диссертация (1884 г.) была посвящена диссоциации электролитов в растворах в отсутствие внешних сил, что позволило в 1887 году сформулировать теорию электролитической диссоциации. В 1889 году им была выдвинута гипотеза об «активных» молекулах, число которых экспоненциально возрастает с ростом температуры и введено понятие энергии активации E_A . В 1903 году Аррениус получил Нобелевскую премию по химии «как факт признания особого значения его теории электролитической диссоциации для развития химии».

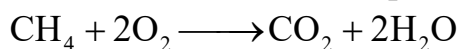


Промежуточные вещества, которые нельзя считать находящимися в равновесии с исходными веществами, называются веществами Вант-Гоффа. При рассмотрении кинетики реакций с промежуточными веществами Вант-Гоффа часто используется метод стационарных концентраций, т. е. предполагается, что концентрация промежуточного вещества с течением времени остается постоянной.

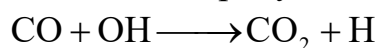
Вант-Гофф Якоб Хендрик (*Jacobus Henricus «Henry» van 't Hoff*; 30 августа 1852 г. – 1 марта 1911 г.) – голландский химик, один из основателей стереохимии и химической кинетики. В 1871 году стал студентом естественно-математического факультета Лейденского университета. На следующий год Вант-Гофф перешёл в Боннский университет, чтобы изучать химию под руководством Фридриха Кекуле. Два года спустя он продолжил свои занятия в Парижском университете, где в 1874 году завершил работу над диссертацией, посвященной исследованию органических кислот, став доктором математики и натурфилософии. Всю свою жизнь Вант-Гофф занимался исследованиями природы и свойств растворов, став в 1901 году первым лауреатом Нобелевской премии по химии «В знак признания огромной важности открытия законов химической динамики и осмотического давления в растворах».



По мнению С.Л. Кипермана, кинетику следует рассматривать как науку о закономерностях скоростей химических процессов с учётом их механизмов. Основными методами химической кинетики являются измерение скоростей химических реакций и выяснение зависимости этих скоростей от различных факторов. Кинетика гетерогенных процессов и гетерогенно-каталитических реакций – это применение законов и методов химической кинетики к исследованию закономерностей гетерогенного катализа в свете его специфики. С.Л. Киперман сформулировал емкое понятие механизма: *механизм реакции* – качественная характеристика ее внутренних закономерностей, указывающих на совокупность и сопряжение элементарных стадий или стадий, которые предполагаются элементарными, на природу соответствующих им промежуточных соединений, определяющих осуществление реакции по всем реализуемым в данных условиях направлениям. Такое определение механизма реакции можно пояснить на примере реакции окисления метана кислородом:



Детальное исследование этой реакции показало, что при температурах выше 1500 К в системе, первоначально состоящей только из метана и кислорода, может в принципе протекать более 20 химических реакций с участием промежуточных частиц: **CH₃**, **CHO**, **CH₂O**, **CO**, **O**, **H**, **OH** и **HO₂**, но только одна из них приводит к образованию конечного продукта – диоксида углерода:



При окислении метана вода образуется в четырех реакциях с различными скоростями, которые приведены в табл.1.2.

Из сравнения относительных скоростей приведенных реакций следует, что различие между ними достигает огромной величины – 23 порядка!

Вполне очевидно, что реальный вклад последней реакции с образованием воды ничтожен, и данную стадию можно не включать в общий механизм реакции окисления метана.

Таблица 1.2

Сравнение скоростей отдельных стадий процесса окисления метана

Реакция	Относительная скорость реакции
$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	1,00
$\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,24
$\text{H}_2\text{O} + \text{OH} = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	0,17
$\text{H} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O}$	$0,31 \cdot 10^{-23}$

Можно констатировать, что механизм – содержательная интерпретация опытных данных, являющаяся квинтэссенцией всех накопленных сведений о протекании сложной реакции. В таком механизме должны быть вычленены отдельные этапы и стадии реакции, приведены характеристики промышленных продуктов, описаны переходные состояния отдельных стадий, даны энергетические уровни веществ и т.д. Применительно к каталитическим реакциям должны быть охарактеризованы свойства поверхностей, исследован характер адсорбции и т.п.

«Хочу всё знать о сложной химической реакции – так следует понимать химика, когда он говорит о своём намерении исследовать «механизм» или «детальный механизм» реакции. Возможно, ли это осуществить на современном теоретическом и экспериментальном уровне, это уже другой вопрос» (О.П. Яблонский).

М. Будар занимает более осторожную позицию и указывает, что объектом кинетики является эволюция во времени химических реагирующих систем и что задача кинетики – измерение скоростей реакций и их интерпретация. По его мнению, необходимо исключить вопросы механизма и построения моделей. Но, с другой стороны, рассмотрение вопросов о механизме процесса потеряло бы в значительной мере свой смысл.

Таким образом, следует принять, что химическая кинетика – изучает количественные закономерности химических процессов, протекающих во времени с привлечением механизма реакции. В этом случае кинетическое исследование можно разделить на два этапа:

1) выяснение наблюдаемых закономерностей, определение кинетических параметров и зависимости их от условий проведения реакции. Получение кинетических формальных уравнений, составление математического описания процесса, затем моделирование и оптимизация, проектирование;

2) выяснение механизма и определение кинетических параметров отдельных стадий, определение взаимосвязи этих параметров со свойствами реагирующих веществ.

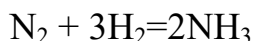
Следует отметить, что известны многочисленные примеры, в которых в ходе термодинамически возможного процесса в системе в течение практически неограниченного времени каких-либо изменений не наблюдается, т.е. реакция не протекает.

Согласно II началу термодинамики, всякая замкнутая изолированная система приближается к состоянию «равновесия», при котором ее свойства становятся не зависящими от времени. Если известны энтальпии, энтропии и уравнения состояния химических компонентов системы, мы можем точно предсказать химический состав конечного равновесного состояния. Однако термодинамика не дает никаких указаний о времени, необходимом для достижения равновесия, и о поведении и составе системы в процессе приближения к равновесию. На эти вопросы может ответить только химическая кинетика, изучающая системы, свойства которых зависят от времени. Тем не менее, хотелось бы подчеркнуть некоторые моменты, показывающие отличия и взаимосвязь термодинамики и химической кинетики.

Приведем несколько наглядных примеров данного положения.

1. Реакция взаимодействия кислорода с водородом. В системе H_2 , O_2 и H_2O образование воды термодинамически выгодно, однако смесь водорода и кислорода может существовать длительное время без химического взаимодействия. Для данной реакции при 298 К величина стандартной свободной энергии Гиббса равна: $\Delta_r G^0 = -456$ кДж/моль. Такая большая отрицательная величина изменения стандартной свободной энергии означает, что после достижения равновесия смесь будет состоять практически только из воды. В то же время стехиометрическая смесь водорода и кислорода при нормальных условиях достигнет равновесия лишь по истечении 10^{17} лет! Напротив, если инициировать взрыв гремучей смеси, то реакция завершится в несколько миллисекунд, а при использовании металлической платины как катализатора водород вполне спокойно реагирует с кислородом.

2. Реакция синтеза аммиака при комнатной температуре. Согласно термодинамике, эта реакция возможна ($\Delta G < 0$). Хотя, очевидно, что одновременное соударение 4-х молекул, согласно стехиометрии реакции, маловероятно:



Таким образом, реакция получения аммиака протекает в несколько стадий. Причем первая из них имеет довольно значительное положительное изменение изобарно-изотермического потенциала, поэтому данная реакция даже в присутствии гетерогенных катализаторов при комнатной температуре не протекает в заметной степени.

3. Получение и хранение бутена-1. Согласно термодинамическим расчетам, при 300 К в равновесии будут находиться также: 0,01 м.д. бутен-1, 0,06 м.д., цис-бутен-2, 0,21 м.д., транс-бутен-2 и 0,72 м.д. бутен-2. В присутствии катализатора – оксида алюминия, превращение бутена-1 будет наблюдаться, но в начале реакции в продуктах будет больше термодинамически менее стабильного цис-бутена-2.

Следовательно, для рассмотрения поведения системы важны не только ее начальное и конечное состояния, но и путь достижения последнего. Объяснение этому факту дано ниже в разделе, посвященном рассмотрению вопроса о кинетически и термодинамически контролируемых реакциях.

1.2. Термодинамический анализ химических процессов.

Связь термодинамики с кинетикой химического процесса.

Кинетически и термодинамически контролируемые реакции

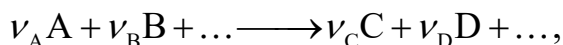
В отличие от классической термодинамики, где переменная времени вообще не фигурирует, в химической кинетике время является одной из главных величин, входящих в явном или неявном виде во все основные уравнения.

Второе существенное различие кинетики и термодинамики состоит в их подходе к тому пути, по которому осуществляется превращение исходных соединений в продукты. В химической термодинамике для определения состава равновесной смеси необходимо задать только начальное и конечное состояние системы, при этом результат расчета не зависит от конкретного способа перехода исходных соединений в конечные продукты. Напротив, для химической кинетики принципиально важно, как образуются конечные продукты: непосредственно из исходных соединений или из промежуточных соединений, в которые сначала превращаются исходные вещества.

На первый взгляд может показаться, что термодинамика и кинетика имеют мало общего. Однако этот вывод неверен, термодинамика, а точнее термохимические свойства веществ, накладывают жесткие ограничения на кинетические параметры, используемые для описания систем, изменяющихся во времени. Причина этого кроется в динамическом характере «истинного» состояния равновесия, при котором на молекулярном уровне происходят химические изменения. Кажущаяся микроскопическая неизменность состава и свойств системы является следствием того, что в состоянии равновесия скорость образования каждой частицы M_j равна скорости ее исчезновения, т.е.:

$$\frac{dM_i}{d\tau} = 0. \quad (1.7)$$

Для каждого независимого стехиометрического уравнения химической реакции, которое может быть записано для системы, концентрации всех реагентов и продуктов связаны между собой стехиометрическими коэффициентами, например для реакции

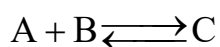


справедлива запись уравнения в форме, аналогичной выражению (1.2).

Уравнение (1.2) определяет скорость реакции r_i как обобщенную удельную стехиометрическую молярную скорость реакции. Говоря об удельной скорости реакции, часто имеют в виду скорость, с которой протекает реакция, когда концентрации всех компонентов равны 1 и тогда удельная скорость реакции есть не что иное, как ее константа скорости. В дальнейшем будем говорить об удельной стехиометрической скорости реакции, т.е. скорости изменения концентрации данного реагента, отнесенной к соответствующему стехиометрическому коэффициенту. Выполнение стехиометрических соотношений между реагентами и продуктами реакции означает, что для каждого стехиометрического уравнения существует одно и только одно независимое кинетическое уравнение, определяющее равновесное состояние. Для простоты это можно выразить как $r = 0$ и $r \neq 0$ по мере приближения к состоянию равновесия. Таким

образом, протекание любой химической реакции ограничено достижением равновесия, поэтому кинетические закономерности не могут быть независимыми от условий химического равновесия, вытекающих из законов термодинамики, и должны соответствовать этим условиям.

Известно, что в общем случае скорость реакции зависит от внешних параметров, таких как температура, объем, давление, напряженность электрических, магнитных, гравитационных полей и т.п., а также химического состава системы. Если в условиях равновесия $r_1(P, T, V, A, B, P, Q, \dots) = 0$, то между этими величинами должна существовать связь. Однако термодинамика дает нам другое соотношение между этими величинами в форме константы равновесия K . Это, в свою очередь, предполагает количественные соотношения между K и скоростями, входящими в уравнение $r_1 = 0$. Например, для общей схемы реакции:



можно записать кинетические уравнения для изменения концентрации компонента C во времени, исходя из закона действующих масс и применения принципов соответствия и независимости протекания каждой стадии изучаемой реакции в виде:

$$\frac{dc}{d\tau} = k_1 \cdot c_A \cdot c_B - k_{-1} \cdot c_C. \quad (1.8)$$

При равновесии $dc/d\tau = 0$, тогда

$$\frac{c_C}{c_A \cdot c_B} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K. \quad (1.9)$$

В наиболее простом случае K есть не что иное, как отношение констант прямой и обратной реакции. Если известны значения любых двух величин, то с помощью уравнения (1.9) однозначно определяется и третья величина. Как правило, константы равновесия определить проще, чем константы скорости, поэтому чаще уравнением пользуются, чтобы связать константы скоростей прямой и обратной реакции, когда известна только одна из них.

Важно отметить, что термодинамика вовсе не требует, чтобы полное кинетическое уравнение обязательно имело форму уравнения (1.8). Она требует, чтобы скорость реакции была положительной величиной, когда реакция идет в сторону уменьшения изобарного потенциала, и была равна нулю при равновесии. Эти условия выполняются и при другой записи кинетического уравнения:

$$\frac{dc}{d\tau} = k_1 \cdot c_A^2 \cdot c_B^2 - k_{-1} \cdot c_C^2. \quad (1.10)$$

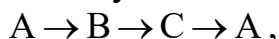
Тогда

$$\frac{c_C}{c_A \cdot c_B} = \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{\frac{1}{2}} = K. \quad (1.11)$$

Можно записать и обнаружить экспериментально и ряд других кинетических уравнений, которые также приводят к правильному выражению для константы равновесия.

Наряду с законами классической термодинамики, применимыми к равновесным системам, к химически неравновесным реакциям применимы основные принципы термодинамики необратимых стационарных процессов. Термодинамика необратимых процессов, в частности, основана на *«соотношении взаимности»* Л. Онзагера, вытекающем из принципа статистической механики, называемым принципом микроскопической обратимости. Этот принцип был сформулирован Р. Толманом следующим образом: *«если система, в отсутствие внешнего воздействия на нее приходит к состоянию равновесия, то частота любого имеющего место молекулярного процесса должна быть равна частоте соответствующего обратного процесса...»*. Последнее означает, что *«при равновесных условиях любой молекулярный процесс и обращение этого процесса будут иметь место в среднем с одинаковой частотой...»*.

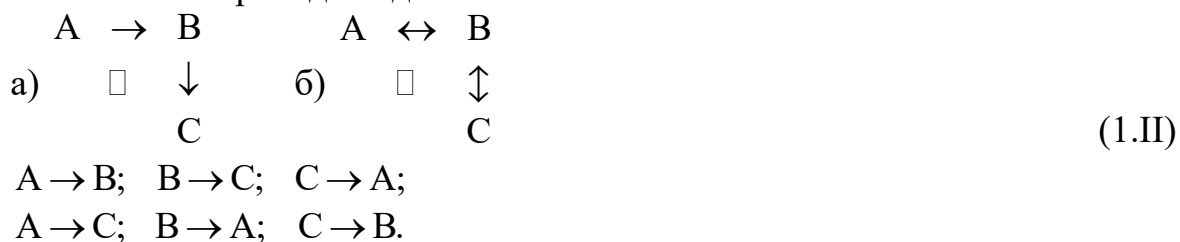
Это означает, что скорости прямого и обратного процессов при равновесии всегда должны иметь место в среднем с одинаковой частотой. Таким образом, равновесие в любой системе должно поддерживаться не за счет циклических процессов, а должно быть сбалансировано (уравновешено) на каждом участке. Так, например, если в системе осуществляются процессы:



тогда при равновесии, с точки зрения классической термодинамики, было бы достаточно поддержания его за счет циклического процесса так, чтобы концентрации веществ **A**, **B** и **C** взаимно уравнивались. Однако с точки зрения микроскопической обратимости этого оказывается недостаточно, так как необходимо, чтобы уравнивались все процессы, а именно:



В этом случае суммарный процесс должен отвечать схеме (1.П), в которой частоты всех переходов одинаковы:



Принцип микроскопической обратимости в применении к химическим процессам означает принцип *«детального баланса»* или *«детального равновесия»*, согласно которому каждый из химических процессов самоуравнивается, т.е. переход из одного состояния в другое должен при равновесии компенсироваться переходом из второго состояния в первое по тому же пути. Существенным отличием детального равновесия от других циклических схем является то, что прекращение одного из переходов в прямом и обратном направлениях например при введении в систему отрицательного катализатора, не смещает равновесия в целом или прекращение перехода **A** в **B** не должно изменять равновесных концентраций **A**, **B** и **C**.

Из принципа микроскопической обратимости вытекают ограничения закономерностей кинетики и механизма химических реакций. Их несколько:

- если процесс протекает через некоторую последовательность стадий в прямом направлении, то обратный процесс в тех же условиях должен идти через аналогичную последовательность обращенных стадий;
- природа промежуточных соединений должна быть идентичной в прямой и обратной реакции, что логично следует из предыдущего положения;
- если скорость прямой реакции определяется скоростью некоторой стадии, то в этих условиях обратная реакция должна характеризоваться той же лимитирующей стадией;
- в гетерогенно-каталитических реакциях в аналогичных условиях процесс локализуется на одних и тех же активных центрах поверхности как в прямом, так и обратном направлении, поэтому конфигурация активных мест поверхности для прямой и обратной реакции остается одной и той же;
- адсорбция участвующих в реакции веществ при протекании ее в прямом и обратном направлении должна характеризоваться теми же закономерностями и величинами теплот адсорбции и адсорбционных коэффициентов, что и при обращении реакции.

Игнорирование принципа микроскопической обратимости обычно приводит к ошибочным предположениям и неверной трактовке результатов. Критерием возможности того или иного объяснения наблюдаемых кинетических закономерностей является согласие с требованиями термодинамики. Однако этого, разумеется, недостаточно, чтобы данное объяснение оказалось справедливым. Это можно проиллюстрировать на следующем примере. Пусть протекает реакция образования воды из водорода и кислорода, которую можно записать в виде химических реакций:



Для обоих случаев термодинамические константы равновесия, выраженные через парциальные, относительные, равновесные давления, будут равноценны, так же как и равновесные степени превращения:

$$K_1 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \equiv K_2 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}. \quad (1.12)$$

Однако с точки зрения кинетики процесса, справедливым и однозначным будет только одно выражение, строго соответствующее механизму процесса, т.е. отвечающее записи реакции в виде уравнения, когда стехиометрические коэффициенты имеют *целочисленные* значения.

Для реакции, отвечающей вышеприведенной схеме (1.П, а), в которой вещества **В** и **С** часто представляют собой изомеры, легко превращающиеся в друг друга при повышении температуры, относительные количества образующихся продуктов **В** и **С** будут зависеть только от разности энергий между исходным продуктом **А** и переходными состояниями **Г** и **Г**₁. В этом случае, независимо от энергетических уровней **В** и **С**, реакция подчиняется кинетическому контролю.

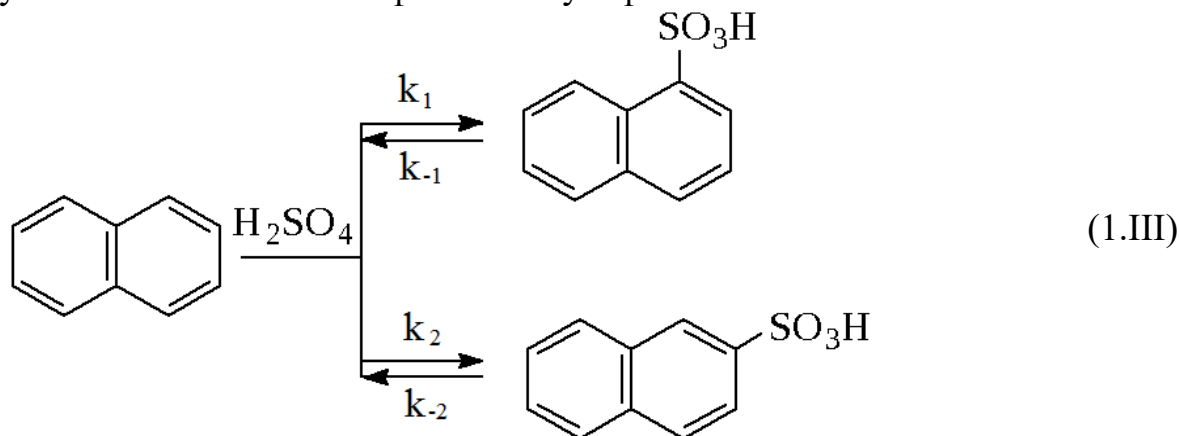
Напротив, если стадия превращения **В** в **С** обратима (1.П, **б**) и в системе устанавливается равновесие, то относительные количества веществ **В** и **С** в образовавшейся смеси будут определяться уровнями энергий этих веществ.

Таким образом, в первом случае говорят, что реакция кинетически, а во втором – термодинамически контролируема. Два указанных выше типа контроля за ходом реакции могут конкурировать между собой, поэтому их определение позволяет правильно выбрать условия и режим проведения процесса.

Примером может служить вышеприведенная ситуация с хранением бутена-1, а также реакция хлорирования бутадиена-1,3, в результате протекания которой возможно образование двух продуктов: 1,2-дихлор- и 1,4-дихлор-производных.

Первый изомер менее устойчив и при повышении температуры легко превращается во второй. Образование 1,2-дихлорида подчиняется кинетическому контролю, а 1,4-дихлорида – термодинамическому контролю. Вследствие этого для получения первого изомера процесс синтеза рекомендуется проводить быстро при оптимальной, но невысокой степени превращения исходного соединения. Для повышения селективности реакции по отношению ко второму изомеру процесс хлорирования следует проводить медленно с максимально возможной степенью превращения бутадиена-1,3. Для получения второго изомера повышение температуры синтеза благоприятно, в то время как для получения 1,2-дихлорида следует рекомендовать умеренные температуры, близкие к комнатным.

К другим примерам реакции, поддающейся кинетическому и термодинамическому контролю, относится процесс сульфирования нафталина. При этом образуется смесь двух структурных изомеров: нафталин-1 (реакция 1) и нафталин-2-сульфокислот (реакция 2). Кислота, образующаяся по реакции (1) термодинамически более стабильна. Примерно до 373 К реакция региоспецифична и образуется исключительно нафталин-2-сульфокислота:



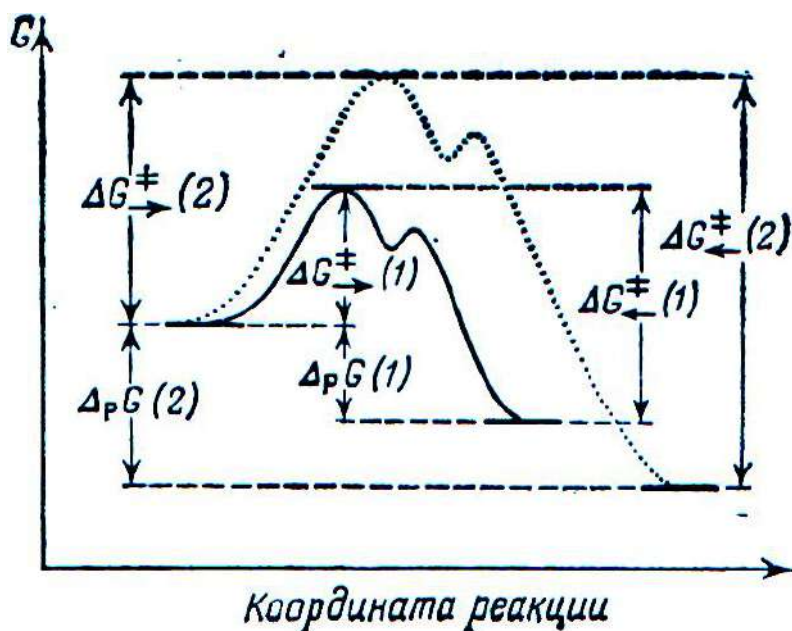


Рис.1.2. Кинетический и термодинамический контроль при двух конкурентных обратимых реакциях ($k_1 < k_2$, $k_{-1} < k_{-2}$, $K_1 < K_2$): сплошными линиями показаны данные для реакции 1 (1.Π); пунктирными – для реакции 2 (1.Π)

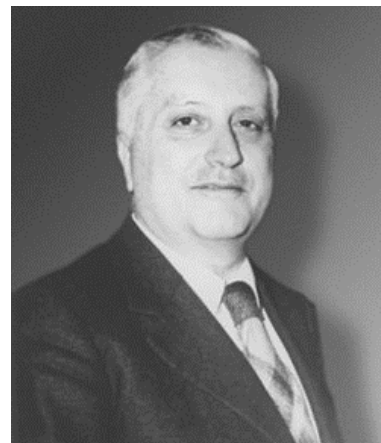
Отсюда следует, что поскольку быстрее образуется термодинамически менее устойчивый продукт реакции, имеет место кинетический контроль. При температуре 533 К реакция становится региоспецифичной, однако в этом варианте образуется только нафталин-2-сульфоокислота. Равновесия устанавливаются быстро, так как определяющим является то, что $k_{-1} > k_{-2}$, и тогда нафталин-1 превращается в исходные реагенты, которые далее образуют нафталин-2-сульфоокислоту.

Выход целевого продукта в этом случае определяется положением равновесия, и как следствие образуется более стабильный продукт реакции. Таким образом, при 533 К реакция становится термодинамически контролируемой: $k_1 > k_2$, так как $\Delta G^\#(I) < \Delta G^\#(II)$.

Параллельные реакции могут быть термодинамически контролируемы также и в том случае, если одна из конкурирующих реакций необратима. Однако если все конкурирующие реакции необратимы, то возможен лишь кинетический контроль. Знание механизма реакции позволяет выбрать такие условия ее проведения, например, по температуре, растворителю и пр., при которых процессы образования нежелательных продуктов в значительной степени подавлены, и, как следствие этого, выход целевого соединения может достигать максимально возможных значений.

Следует отметить такой факт, что в последнее время, благодаря фундаментальным работам брюссельской школы в области термодинамики необратимых процессов – Т. де Донде, И. Пригожина, – эти различия между термодинамикой и кинетикой начинают терять свои четкие очертания, что соответствует современному пониманию физико-химической реальности окружающего мира.

Пригожин Илья Романович (25 января 1917 г. – 28 мая 2003 г.) – бельгийский физик и физикохимик русского происхождения. В 1941 году окончил Брюссельский университет. В 1967 году в г.Остин им основан Центр по изучению сложных квантовых систем. Его работы посвящены неравновесной термодинамике и статистической механике необратимых процессов. Главное достижение заключалось в том, что было показано существование неравновесных термодинамических систем, которые при определённых условиях, поглощая вещество и энергию из окружающего пространства, могут совершать качественный скачок к усложнению. В 1977 году И.Р. Пригожин становится лауреатом Нобелевской премии по химии. В 1989 году король Бельгии пожаловал Пригожину титул виконта.



Как уже отмечалось, большинство химических превращений относится к *сложным реакциям*, протекающим через целый ряд *элементарных стадий* с участием исходных веществ и промежуточных продуктов.

К сложным реакциям относятся все гомогенно- и гетерогенно- гетерофазные процессы, включая также и гомогенно- и гетерогенно-каталитические реакции.



В лекционном курсе по физической химии достаточно подробно рассматриваются особенности кинетики последовательных (консекутивных), параллельных и обратимых реакций. Тем не менее, очень часто исследователю приходится сталкиваться с еще более сложными процессами – это автокаталитические, колебательные цепные и сопряженные реакции, фотохимические процессы, ферментативный катализ и пр.

Рассмотрим особенности кинетического описания каждого из перечисленных выше типов реакций.

2. Особые случаи сложных химических реакций*

2.1. Автокаталитические реакции

Автокаталитические реакции – класс химических реакций, в которых ускорение процесса происходит под воздействием одного из образующихся в ходе реакции продуктов.

Данный тип реакций относится к нестационарным процессам. Характерной особенностью автокаталитической реакции является то, что по мере образования продукта скорость реакции возрастает.

Необходимыми условиями протекания автокаталитической реакции являются:

- присутствие продукта реакции в исходной смеси, хотя бы в следовых количествах для ускорения превращения исходного вещества, в противном случае реакция вообще не будет протекать;
- по мере протекания реакции до определённого момента времени должно происходить ускорение процесса, а не его замедление, в отличие от всех других типов реакций.

Наиболее вероятно, что первым примером исследования автокаталитической реакции являлась реакция окисления щавелевой кислоты перманганатом в кислой среде, проведенного Ф. Гаркуром в Оксфорде в 1866 г. Данная реакция ускоряется одним из продуктов реакции – ионом Mn^{+2} .

Классическим примером автокаталитической реакции является гидролиз сложных эфиров органических кислот. Так, В.Ф. Оствальдом в 1883 г. было обнаружено, что гидролиз метилацетата заметно ускоряется образующейся уксусной кислотой, т.е. продуктом гидролиза.

Большую роль в изучении и понимании явления автокатализа сыграли также работы российского ученого Н.А. Меншуткина в 80-х гг. XIX в., посвященные изучению реакций разложения третичного амилацетата с образованием ацетанилида и уксусной кислоты.

Формально, при анализе автокаталитических реакций, в феноменологической кинетике их изображают системой из каталитической и некаталитической стадий:



В схеме (2.1) вещество **В** является одновременно исходным веществом и продуктом реакции.



* В подготовке материалов по данному разделу принимали участие студенты 4 курса бакалавриата направления 03.04.01 «Химия»: Морозова Н., Тарасюк И. Гончаренко А., Роднина Д., Егоркина В., Жданова Д., Калягин А., Мазанов А., Степанян С., Курсин М., Данилюк В, Камкина Т., Лушников А., Великанов А., Зятева Т., Ольнева Е., Климушин Д., Скворцов И., Плотникова Т.

Оствальд Вильгельм Фридрих (Wilhelm Friedrich Ostwald; 2 сентября 1853 г. – 4 апреля 1932 г.) – русский и немецкий физико-химик и философ-идеалист. В 1875 году он окончил Дерптский (Тартуский) университет, преподавал в нём в 1875÷1881 гг. С 1882 по 1887 годы профессор Рижского политехнического училища, а с 1887 по 1906 г. профессор Лейпцигского университета. Научные работы Оствальда посвящены развитию теории электролитической диссоциации, им установлен закон разбавления (1888 г.). Оствальд изучал также вопросы химической кинетики и катализа; разработал основы каталитического окисления аммиака. В 1909 году Оствальд стал лауреатом Нобелевской премии по химии «за изучение природы катализа и основополагающие исследования скоростей химических реакций». Оствальд считал единственной реальностью энергию, рассматривал материю как форму проявления энергии.



Рассмотрим решение прямой кинетической задачи для записанной выше автокаталитической реакции, протекающей в статической системе. Исходное дифференциальное уравнение имеет вид, обычный для реакций второго порядка:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_0 \cdot c_A + k_C \cdot c_A \cdot c_B, \quad (2.1)$$

где концентрацию продукта можно выразить через начальные концентрации:

$$c_B = c_B^0 + c_A^0 - c_A.$$

После интегрирования получаем решение для c_A , которое будет иметь вид:

$$c_A = \frac{c_A^0 \cdot [k_0 + k_C (c_A^0 + c_B^0)]}{(k_0 + k_C c_B^0) e^{[k_0 + k_C (c_A^0 + c_B^0)] \cdot \tau} + k_C c_A^0}. \quad (2.2)$$

Для c_B аналогично можно получить:

$$c_B = \frac{(c_A^0 + c_B^0) [k_0 + k_C \cdot c_B^0] e^{[k_0 + k_C (c_A^0 + c_B^0)] \cdot \tau} - k_0 \cdot c_A^0}{(k_0 + k_C \cdot c_B^0) e^{[k_0 + k_C (c_A^0 + c_B^0)] \cdot \tau} + k_C c_A^0}. \quad (2.3)$$

Из уравнения (2.3) следует, что при $\tau \rightarrow \infty$ концентрация вещества **В** будет асимптотически стремиться к сумме начальных концентраций c_A^0 и c_B^0 .

Накопление продукта **В** в статической системе, где происходит автокаталитическая реакция, иллюстрируют кинетические кривые, приведенные на рис.2.1.

Зависимость, приведенная на рис.2.1, характеризует накопление вещества **В** в статической системе, где протекает автокаталитическая реакция. Очевидно, что расходование компонента **А** будет описываться зеркально-симметричной кривой относительно продукта реакции **В**. Так как вещество **В** присутствует в

исходной смеси в малых концентрациях, поэтому можно принять, что $c_A^0 < c_B^0$. В этом случае точка перегиба на кинетической кривой будет соответствовать моменту времени:

$$\tau_{\text{пер}} = \frac{1}{k_0 + k_C(c_A^0 + c_B^0)} \ln \left(\frac{k_C c_A^0}{k_C c_B^0 + k_0} \right). \quad (2.4)$$

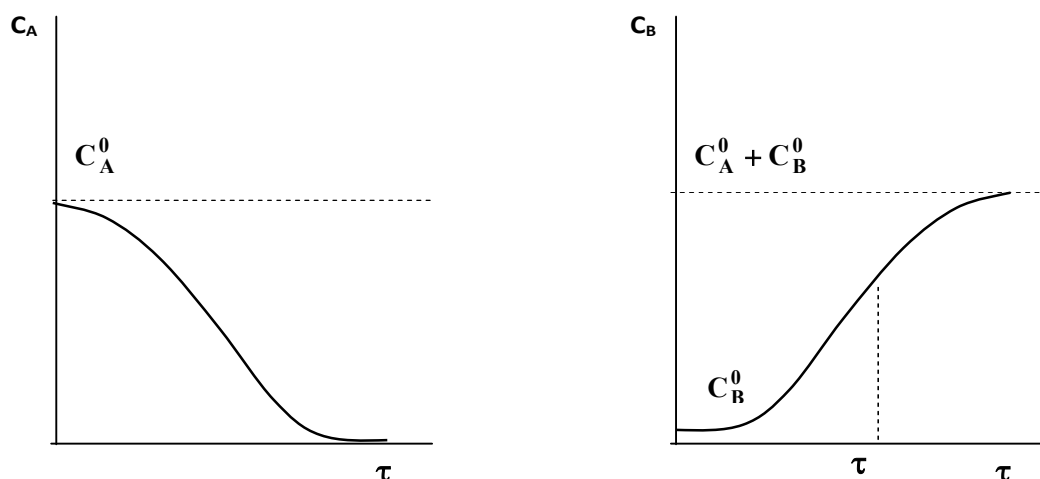


Рис. 2.1. Кинетические кривые, иллюстрирующие изменение концентраций **A** и **B** при протекании автокаталитической реакции

Тогда при известных начальных концентрациях, возможна оценка константы скорости реакции: в точке перегиба концентрации c_A и c_B одинаковы и имеют значения, равные половине начальной концентрации исходных компонентов.

Кинетическая кривая, описывающая автокаталитическую реакцию, имеет индукционный период, в течение которого концентрация компонента **B** остается постоянной и равной начальному значению – скорость реакции незначительна. Затем наблюдается *период самоускорения* – скорость реакции возрастает, а затем в результате естественного расходования компонентов скорость реакции снижается.

Для рассмотренного случая автокаталитической реакции, протекающей в статической системе, *стационарное состояние* которой достигается при достаточно большом времени реакции (при $\tau \rightarrow \infty$), что является единственным. При достижении данного состояния концентрации компонентов будут соответствовать стационарным и постоянным концентрациям, а именно, $\overline{c_A} = 0$ и $\overline{c_B} = c_A^0 + c_B^0$. В этом случае обе производные от концентраций как **A**, так и **B** по времени обращаются в нуль.

Однако в более сложных реакционных системах может существовать не одно, а несколько стационарных состояний. Наиболее часто встречается двухстадийная схема, которую называют *моделью Шлёгля*:



В модели Шлёгля предполагается, что первая стадия – обратимая, автокаталитическая, она бимолекулярна в обоих направлениях, вторая стадия – необратимая, мономолекулярная.

Рассмотрим протекание реакции не в закрытой, а в открытой системе, в которую постоянно подается компонент **A** так, что его концентрация остается величиной постоянной и является варьируемым параметром задачи. Конечный продукт **B** постоянно выводится из системы, поэтому в любой момент времени состав системы определяется постоянной концентрацией **A** и переменной – интермедиата **X**. Дифференциальное уравнение, характеризующее переменную концентрацию C_X будет иметь вид:

$$\frac{dc_X}{d\tau} = k'_1 \cdot c_X - k_{-1} \cdot c_X^2 - k_2 \cdot c_X = c_X (k'_1 - k_{-1} \cdot c_X - k_2), \quad (2.5)$$

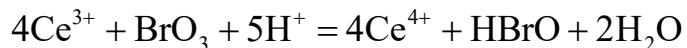
где $k'_1 = k_1 \cdot c_A$. В соответствии с вышеприведенным уравнением стационарное значение концентрации c_A при $\tau \rightarrow \infty$ можно найти из условия:

$$c_X (k'_1 - k_{-1} \cdot c_X - k_2) = 0. \quad (2.6)$$

Данное уравнение имеет два решения: первое «нулевое» $c_X^{(1)} = 0$ и второе, зависящее от величины критического параметра $k'_1 = k_1 \cdot c_A - c_X^{(2)} = (k'_1 - k_2)/k_{-1}$. Все величины правой части второго уравнения положительны, и так как концентрации также имеют положительные значения, то решение второго уравнения возможно не при всех значениях критического параметра $k'_1 = k_1 \cdot c_A$, а только при условиях: $k'_1 \geq k_2$ или $c_A \geq k_2/k_1$. Если последнее условие не выполняется, что отвечает очень быстрой второй стадии или очень малой скорости поступления реагента **A**, то при $\tau \rightarrow \infty$ реакционная система будет иметь только одно стационарное решение. В противоположном случае она может находиться в каком-либо одном из *двух возможных стационарных состояний*. Таким образом, в зависимости от произвольно варьируемой концентрации c_A , величина которой определяется скоростью ввода **A** в реакционную систему, в ней могут быть реализованы два разных режима с разными стационарными состояниями. Смена этих режимов происходит скачкообразно при значении $c_A = k_2/k_1$.

Рассмотренный пример является частным случаем сложных реакционных систем с множественными стационарными состояниями. Это специфическое свойство обнаруживается в многостадийных процессах как следствие автокаталитичности одной или нескольких элементарных стадий и является примером проявления обратной связи в химической кинетике. Кинетика автокаталитических реакций бывает похожей на цепные разветвленные реакции, что часто затрудняет их идентификацию, несмотря на их разную природу. Автокатализ также играет центральную роль в колебательных реакциях.

Примером автокаталитической реакции является окисление ионов церия в кислой среде в присутствии BrO_3 . Возможно использование и комплексов железа, придающих раствору яркую окраску. Реакцию можно записать следующим образом:



На рис.2.2 приведены кинетические кривые, иллюстрирующие изменение концентрации ионов церия во времени, а на рис.2.3 – фотографии, иллюстрирующие протекание автокаталитической реакции.

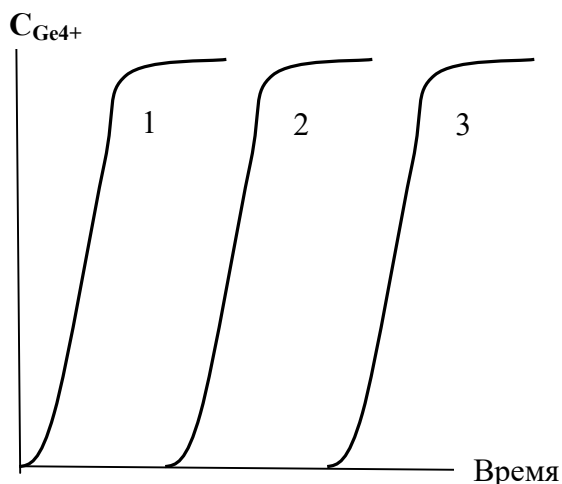


Рис.2.2. Кривые концентрации ионов церия в ходе автокаталитической реакции: 3 – добавка Br^- увеличивает лаг-фазу; 1 – введение серебра Ag^+ , связывающего Br^- , уменьшает ее; протекание реакции без добавок – 2



Примеры кинетического описания других схем автокаталитических реакций можно найти: В.М.Байрамов. Основы химической кинетики. М., Akademia. 2003. с.143–149.

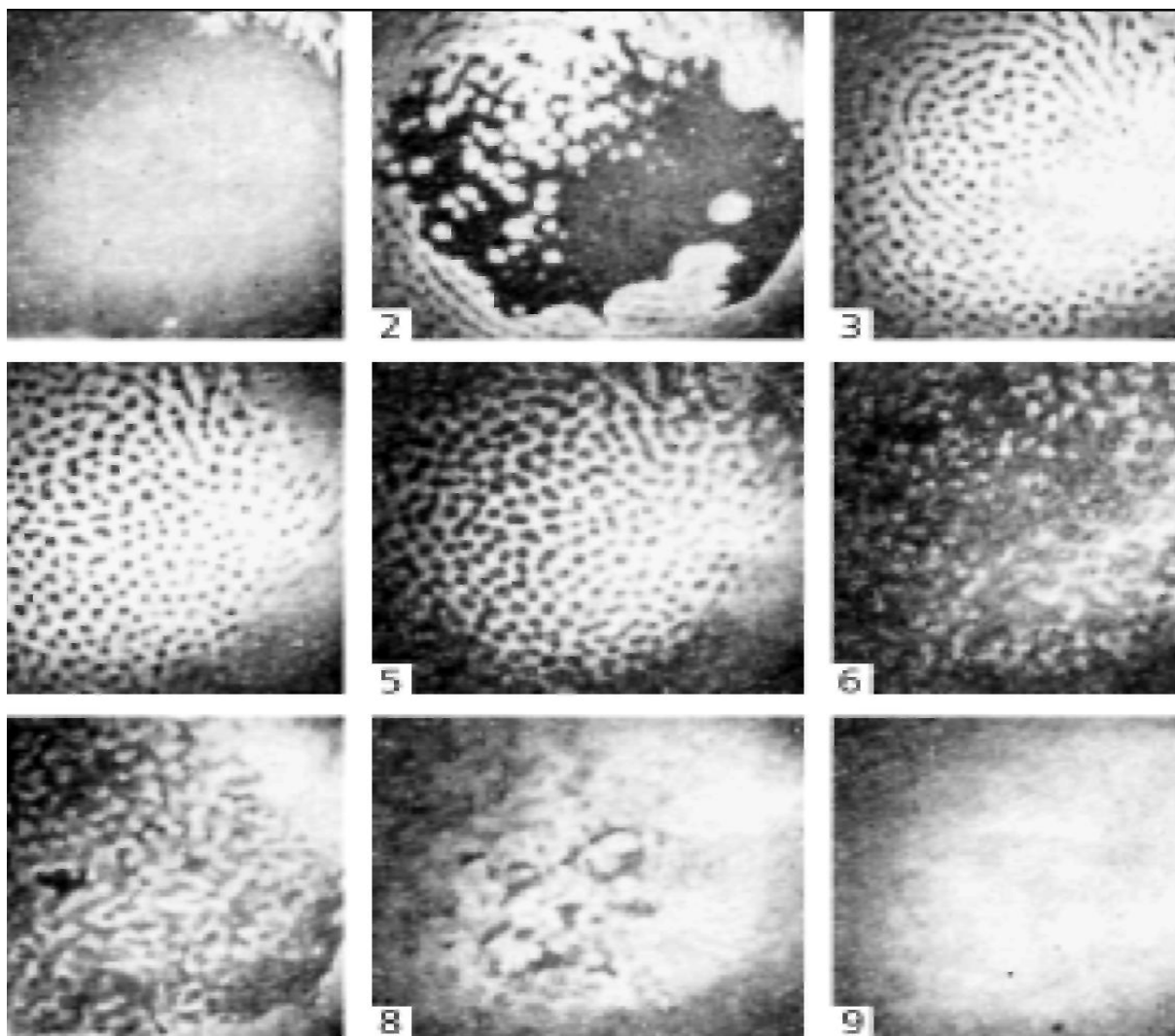


Рис. 2.3. Последовательные снимки автокаталитической реакции в чашке Петри. Цифры 1–9 соответствуют различным моментам времени с интервалом 2 мин. Видно, что к третьему кадру образуется отчетливая ячеистая структура, которая существует ограниченное время и к восьмому кадру полностью исчезает.

2.2. Колебательные реакции

Колебательные реакции – класс химических реакций, протекающих в колебательном режиме, при котором некоторые параметры реакции – цвет, концентрация, температура и др. изменяются периодически, образуя сложную пространственно-временную структуру реакционной среды.

В настоящее время под этим названием объединяется целый класс родственных химических систем, близких по механизму, но различающихся используемыми катализаторами. В качестве последних могут быть ионы переменной валентности (Ce^{3+} , Mn^{2+}), комплексы Fe^{2+} , Ru^{2+} , органические восстановители (малоновая кислота, броммалоновая кислота, лимонная кислота, яблочная кислота и др.) и окислители (броматы, иодаты и др.).

Немного истории. * Первую колебательную химическую реакцию, проявляющуюся в виде периодических вспышек при окислении паров фосфора, наблюдал Роберт Бойль в конце XVII века. Одна из первых публикаций по химическим колебаниям относится к 1828 году. В ней Т. Фехнер изложил результаты исследования колебаний электрохимической реакции. В 1833 году В. Гершель публикует подобное исследование колебаний каталитической гетерогенной реакции. Наиболее интересна публикация М. Розеншельда в 1834 году. Ее автор совершенно случайно заметил, что небольшая колба, содержащая немного фосфора, в темноте испускает довольно интенсивный свет. В самом факте свечения фосфора не было ничего удивительного, но то, что это свечение регулярно повторялось каждую седьмую секунду, было интересно.

Сорок лет спустя эти эксперименты с «мерцающей колбой» продолжил француз М. Жубер (1874 год). Ему удалось в пробирке наблюдать периодическое образование «светящихся облаков». Особенно яркая страница в истории химических колебаний связана с так называемыми «кольцами Лизеганга». В 1896 году немецкий химик Р. Лизеганг, экспериментируя с фотохимикатами, обнаружил, что если капнуть ляписом на стеклянную пластину, покрытую желатиной, содержащей хромпик, то продукт реакции, выпадая в осадок, располагается на пластинке концентрическими окружностями. Нашлись и практические применения этому явлению. В прикладном искусстве кольца Лизеганга использовались для украшения различных изделий с имитацией яшмы, малахита, агата и т. п.

Предсказания возможности колебаний в химических системах делались начиная с 1910 года на основе анализа системы дифференциальных уравнений в работах А. Лотки. Однако модели Лотки не описывали реальные химические системы. К тому же все попытки экспериментально обнаружить колебательные реакции долгое время не давали положительных результатов.

В 1955 году Илья Романович Пригожин показал, что в открытой системе химические колебания возможны около стационарного состояния, достаточно удаленного от термодинамического равновесия; колеблется только величина скорости производства энтропии, а ее знак всегда остается положительным. В работах И.Р. Пригожина и его сотрудников было показано, что колебательные химические реакции не только возможны, но и вероятны. Старая парадигма, утверждающая, что природа запрещает колебательные реакции, сменилась новой, в которой они рассматриваются как интересная и фундаментально важная область науки. С этих работ начался современный этап исследований колебательных химических реакций.

Постепенно сложилось убеждение, что колебания скорости реакции в гомогенных системах противоречат статистической физике. В самом деле, при огромном числе ($10^{12} \div 10^{20}$) реагирующих молекул вероятность того, что все они или их заметная часть окажутся лишь в одном из ряда возможных состоя-

* По данным дипломной работы И.В. Шлыкова «Исследование условий возникновения колебательного режима в процессе окислительного карбонилирования», Москва. МГУ. Кафедра ТТОС. 2006 г.

ний, практически равна нулю. В этом широко распространенном убеждении неверным было лишь применение равновесной термодинамики к заведомо неравновесной системе. Тем не менее, убеждение в возможности реализации периодических режимов в гомогенных системах становилось все более «очевидным». Д.А. Франк-Каменецкий наблюдал подобные режимы в процессах окисления углеводов, так называемые «холодные пламена», хотя он не был убежден в том, что наблюдаемые колебания осуществимы и в заведомо гомогенной системе.

В 1951 году Б.П. Белоусов, проводя исследования цикла Кребса и пытаясь найти его неорганический аналог, в результате одного из экспериментов, а именно окисления лимонной кислоты броматом калия в кислой среде в присутствии катализатора — ионов церия Ce^{+3} , обнаружил автоколебания.

Белоусов Борис Павлович (19 февраля 1893 г. – 12 июня 1970 г.) – советский химик и биофизик. Был вовлечен в революционную деятельность, в возрасте 12 лет арестован за изготовление бомб и был вынужден эмигрировать с семьей в Швейцарию. Прослушал полный курс химии в Цюрихском университете, но не смог выкупить диплом из-за отсутствия средств. В 1914 году возвращается в Россию и занимается работами в области военной химии. С 1923 года преподает химию в Высшей военно-химической школе, а потом в Академии химической защиты им. С. К. Тимошенко, а в 1938 году уходит в отставку в звании комбрига (генерал-майор). В последующие годы работает в закрытом медицинском институте. Как военный химик Белоусов занимался разработкой способов борьбы с отравляющими веществами. В 1980 году Б.П. Белоусову посмертно была присуждена Ленинская премия: «за обнаружение нового класса автоволновых процессов и исследование их в нарушении устойчивости возбудимых распределённых систем».



В этой чрезвычайно эффективной, легко воспроизводимой гомогенной периодической химической реакции наблюдались колебания цвета реагирующей смеси: «желтый – бесцветный» или «красный – синий» при добавлении железофенантролинового комплекса.

В реакции Белоусова–Жаботинского при взаимодействии ионов Ce^{4+} с малоновой кислотой происходит их восстановление:



Образующийся в ходе реакции Ce^{3+} должен затем вступить в реакцию с бромат-ионом:



В результате происходит стационарное распределение церия между степенями окисления. Однако реакция (2.IV) относится к автокаталитическим. В этом случае самоускоряющемуся протеканию реакции предшествует период индукции, то есть превращение начинается не сразу. Поэтому за время периода

индукции практически все ионы Ce^{4+} переходят в Ce^{3+} . При этом окраска раствора, обусловленная поглощением света в видимой области спектра комплексом Ce^{4+} с малоновой кислотой, исчезает. По завершении периода индукции происходит самоускоряющийся быстрый переход ионов Ce^{3+} в Ce^{4+} , и раствор окрашивается вновь.

Периодический характер процесса при условии, что в исходной системе содержится некоторое количество Ce^{4+} , можно объяснить следующим образом. В результате реакции (I) образуются бромид-ионы, замедляющие реакцию (II). Однако концентрация бромида в системе зависит от скорости реакции, в которой бромид расходуется за счет взаимодействия с броматом. Если концентрация бромид-ионов достаточно высока, то реакция (2.IV) прекращается, так как Ce^{4+} не регенерируется при окислении Ce^{3+} броматом, и каталитический цикл прерывается.

Когда концентрация Ce^{4+} , уменьшающаяся в результате реакции (2.III), достигает минимально возможного значения, концентрация Br^- начинает резко уменьшаться. Тогда реакция (2.III) заметно ускоряется и концентрация Ce^{4+} растет до некоторого значения, при котором концентрация бромид-ионов начинает быстро увеличиваться, замедляя тем самым реакцию (2.IV).

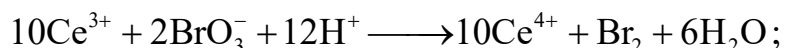
Затем весь цикл повторяется. Механизм реакции весьма сложен с химической точки зрения и содержит десятки промежуточных стадий.

Таким образом, необходимыми условиями, обеспечивающими возможность протекания колебательных реакций, являются следующие:

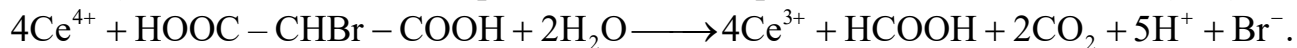
- скорость первой стадии должна заметно превышать скорость второй стадии;
- на второй стадии должно возникать соединение, тормозящее протекание первой стадии. Данное соединение носит название ингибитора.

Выделим основные стадии, которые определяют колебательный характер реакции, и проведем кинетическое описание процесса:

1) окисление трехвалентного церия броматом:



2) восстановление четырехвалентного церия малоновой кислотой (МК):



Продукты восстановления бромата, образующиеся на стадии 1, бромруют МК. Получающиеся бромпроизводные МК разрушаются с выделением Br_2 . Эта реакция происходит в хорошо перемешиваемой среде, в некоторой области начальных концентраций наблюдаются колебания концентраций, которые имеют период порядка минуты и продолжаются около часа. Например, при взаимодействии Ce^{4+} с малоновой кислотой в присутствии бромат-иона раствор периодически окрашивается то в вишнево-красный цвет, то становится бесцветным. Такие химические часы будут тикать до тех пор, пока в системе есть бромат и малоновая кислота. Схема механизма данной реакции, приведенная на рис. 2.4, получила название механизма Белоусова–Жаботинского.

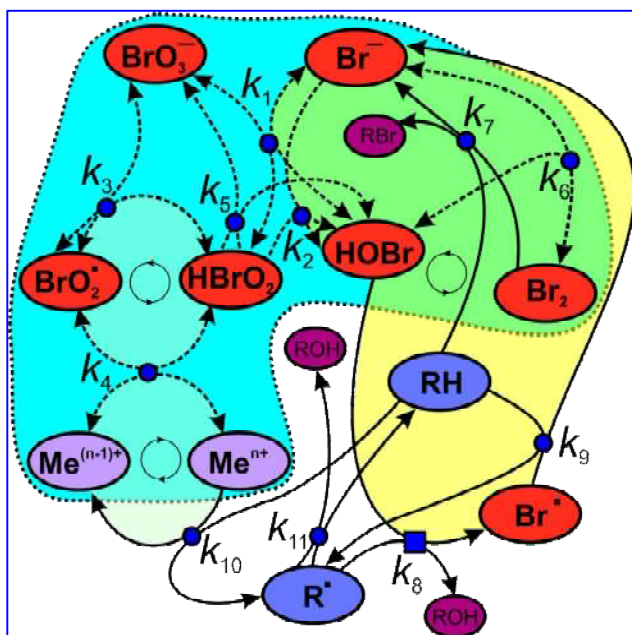


Рис. 2.4. Графическая схема механизма реакции Белоусова-Жаботинского

Временная периодичность может быть переведена и в пространственную. Капля реактива, нанесенная на подложку из желатина или агар-агара, за счет диффузии рисует великолепные кольца, а две капли создают настоящую интерференционную картину. Постепенно колебания затухают, поскольку система замкнута и в нее не поступают исходные вещества, необходимые для протекания реакции. Если реакцию проводить в длинной трубке, в ней можно наблюдать возникновение горизонтальных зон, соответствующих чередующимся областям высоких концентраций. Наконец, если реакция протекает в тонком пере-

мешиваемом слое, например, в чашке Петри, можно наблюдать различные типы волновой активности – концентрационные волны с цилиндрической симметрией, вращающиеся спиральные волны и пр.

На рис.2.5 приведены «портреты», отражающие динамику развития колебательного процесса.

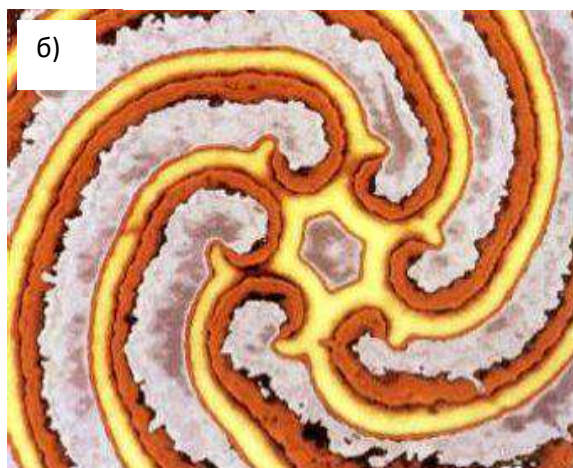
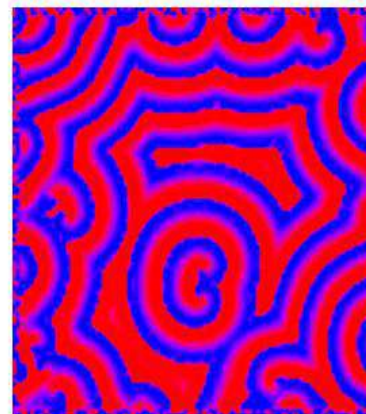
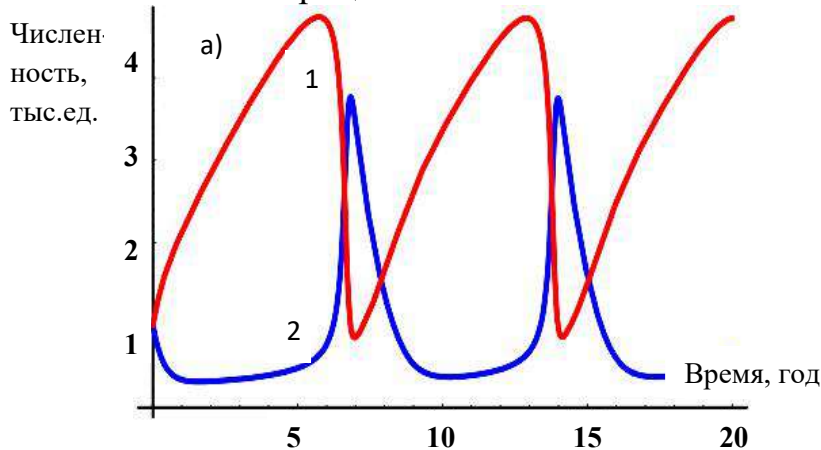


Рис. 2.5. Колебательная динамика модели «брюсселятора» и примеры «портретов» колебательных реакций.

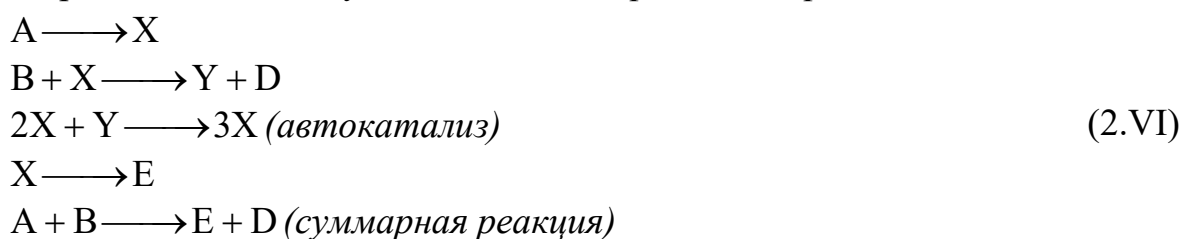
Первое объяснение механизма колебательной реакции было предложено А.М. Жаботинским и М.Д. Корзухиным в виде простой математической модели, которая отражала колебательное поведение. В дальнейшем описание механизма было расширено и уточнено, экспериментально наблюдаемые динамические режимы, в том числе учитывающие и хаотичность движения, были теоретически рассчитаны, и показано их соответствие эксперименту. Полный список элементарных стадий реакции очень сложен и составляет почти сотню реакций с десятками различных веществ и интермедиатов. До сих пор подробный механизм неизвестен, по этой причине не рассчитаны и константы скоростей отдельных реакций.

Для описания колебательных реакций предлагалось достаточно много моделей – модель Лотки (1910 г.) для описания гипотетической схемы последовательной реакции в потоке с одной автокаталитической стадией при постоянстве концентрации исходного вещества А:



В более поздней модели (1920 г.) Лотка рассматривал процесс, содержащий две автокаталитические стадии. Аналогичным способом Вольтерра (1926 г.) независимо от Лотки описывал поведение биологической системы «хищник – жертва»: (тунец-сардинка, рыси-зайцы). На рис. 2.5, а приведены результаты анализа численности рысей и зайцев, проведенного в Канаде по числу сданных охотниками шкур. Видна закономерная периодичность – примерно $9 \div 10$ лет максимальной численности животных, причем пик численности рысей наблюдается примерно на 1 год позже максимальной (1) численности зайцев (2). Конечно, в природе нельзя ожидать строгой закономерности.

Простейшая модель, имеющая колебательную динамику, была предложена И.Р. Пригожиным и получила название «брюсселятор»:



Механизм, предложенный Филдом и Нойесом, является одним из простейших и в то же время наиболее популярным при описании поведения реакций Белоусова-Жаботинского:



А, В – исходные реагенты, Р, Q – продукты, X, Y, Z – промежуточные соединения: HBrO_2 – бромистая кислота, Br^- – бромид-ион и Ce^{4+} .

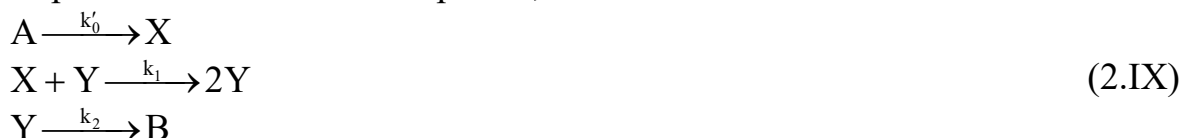
Модель, предложенная Филдом и Нойесом, получила название «орегонатора». Данная модель демонстрирует простейшие колебания, похожие на экспериментально наблюдаемые, однако она не способна описывать более сложные типы, например, сложнопериодические или хаотические колебания.

Другая модель Шоуалтера, Нойеса и Бар-Эли разрабатывалась для моделирования сложнопериодического и хаотического поведения колебательной реакции, получила название «расширенный орегонатор»:



где $A - \text{BrO}_3^-$; $X - \text{HBrO}_2$; $Y - \text{Br}^-$; $C - \text{Ce}^{3+}$; $Z' - \text{Ce}^{4+}$; $W - \text{BrO}_2^-$; $P - \text{HOBr}$

Кинетическое описание колебательной реакции. По бытующим в настоящее время представлениям для существования колебаний один из продуктов реакции должен быть автокатализатором, т.е. ускорять ход реакции, в которой он образуется. Исходное вещество будем добавлять в реагирующую среду, поскольку оно расходуется в реакции образования автокатализатора. Предположим, что расход автокатализатора происходит в результате его распада с образованием какого-либо продукта, в дальнейшем не участвующего в ходе реакции. Для простоты предположим, что в уравнении автокатализа взаимодействуют по одной молекуле каждого вещества, а скорость распада автокатализатора пропорциональна его концентрации, т.е.:



Заметим, что реальные химические реакции являются многостадийными, а приведённые ниже уравнения химической кинетики удобной математической моделью, позволяющей объяснить существование колебательных химических реакций.

Запишем уравнения математической модели химической кинетики, обозначив

$$Ak'_0 = k_0; \quad \frac{dx}{d\tau} = k_0 - k_1xy; \quad \frac{dy}{d\tau} = k_1xy - k_2y.$$

Система уравнений имеет стационарное решение:

$$x = k_2/k_1; \quad y = k_0/k_2. \quad (2.7)$$

Существует также решение $x = k_0 \cdot \tau$; $y = 0$, которое соответствует отсутствию химической реакции, в результате чего концентрация исходного вещества постоянно нарастает, а автокатализатор не образуется в связи с его отсутствием в начальный момент.

Линеаризованная система уравнений химической кинетики в окрестности точки $x = k_2/k_1$; $y = k_0/k_2$ может быть записана как

$$\frac{dx}{d\tau} = k_2 y - \frac{k_1 k_0}{k_2} x; \quad \frac{dy}{d\tau} = \frac{k_1 k_0}{k_2} x - k_2 y. \quad (2.8)$$

Данная система может быть сведена к линейному дифференциальному уравнению второго порядка: $d^2x/d\tau^2 + 2 \cdot dx/d\tau + w^2 \cdot x = 0$, являющемуся уравнением осциллятора.

При условии $k_1 \cdot k_0 < k_2^2$ решением уравнения будут затухающие гармонические колебания.

Модифицируем начальную систему уравнений химической кинетики таким образом, чтобы решением уравнения осциллятора были незатухающие периодические колебания. Проведённое компьютерное моделирование показало, что этого можно добиться, сделав коэффициент распада автокатализатора k_2 зависящим от концентрации автокатализатора в растворе.

Предположим для простоты, что k_2 имеет максимум в окрестности равновесной концентрации $x = k_2/k_1$; $y = k_0/k_2$, тогда система уравнений химической кинетики запишется в виде:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_0 - k_1 xy; \quad \frac{dy}{d\tau} = k_1 xy - k_2 \left[1 - k_3 \left(y - (k_0/k_2)^2 \right) \right] y. \quad (2.9)$$

Вид уравнения для автокатализатора позволяет предположить, что скорость распада автокатализатора при увеличении отклонения концентрации от равновесной будет уменьшаться относительно исходной модели, что может привести к незатухающим колебаниям концентрации. В данной модели, описывающей феномен незатухающих колебаний, коэффициент k_3 будет определять амплитуду колебаний.

В настоящее время кинетика колебательных реакций – бурно развивающаяся отрасль знаний, возникшая на стыке химии, биологии, медицины, физики, математики. Обнаружено, что хаотические режимы наблюдаются во многих областях биологии – в биохимии, биофизике, учении о биоритмах, при изучении динамики популяций, миграции организмов и т.д., экологии и в самом широком понимании этого понятия некоторых социальных процессах – изменение народонаселения, развитие экономики и пр. Детальное изучение взаимодействия колебаний, распространяющихся от двух пространственно удаленных центров, помогло разобраться в различных видах аритмий, возникающих в сердечной мышце. Во многих случаях сравнительно простые динамические химические системы со строго контролируруемыми концентрационными изменениями исходных и промежуточных химических веществ могут оказаться весьма подходящими функциональными моделями при изучении хаотических процессов в других областях знаний, например в таких, как «Наука о Земле и других планетах», «Физика твердого тела», «Ядерная физика и физика элементарных частиц», «Инженерная механика» и т.д.

Влияние физических и химических факторов на систему Белоусова–Жаботинского также занимает важное место в современных исследованиях. В

1974 году профессором химии и биологии Аризонского университета (США) Артуром Т. Уинфри были открыты пространственно-временные структуры в перемешиваемой системе Белоусова–Жаботинского, возникающие и существующие в виде различных двух- и трехмерных пространственных рисунков – концентрических колец, спиралей, волновых фронтов и т.п. (см. рис. 2.5).

С тех пор интерес к системам без перемешивания постоянно растет и в последнее время в большой мере не остается только академическим, но и указывает на перспективность исследований в данном направлении. Большинство широко исследованных колебательных химических реакций – это реакции Белоусова–Жаботинского. В этих реакциях органические субстраты окисляются броматными ионами в серной кислоте в присутствии металл-ионов катализатора. В 1987 году в лаборатории физической химии в университете Юнтедо в Японии были найдены органические субстраты, производящие двойную частоту колебаний реакции Белоусова–Жаботинского. В опытах с использованием одного из четырех органических субстратов, среди них метиловый эфир ацетоксусной кислоты и этиловый эфир 4-хлорацетоксусной кислоты, наблюдали эффект колебаний двойной частоты.

Еще одним новым направлением научных исследований является изучение особенностей самой реакции Белоусова–Жаботинского или сходных с ней – реакций Бриггса–Раушера, Брея–Либавски и т.п.

Например, ранее реакцию Б.П. Белоусова проводили в закрытом реакционном сосуде, поэтому из-за расходования реагентов – бромата и малоновой кислоты – колебания затухали. В проточном реакторе непрерывного перемешивания получили незатухающие колебания, что позволило изучать тонкие стороны механизма автоколебаний, в частности зависимость периода и амплитуды колебаний от интенсивности УФ-излучения. В таком реакторе был зарегистрирован режим прерывистой генерации (рис. 2.6).

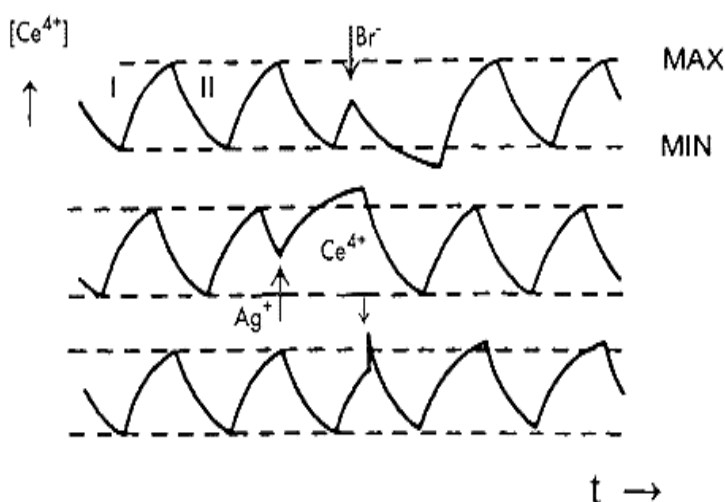


Рис. 2.6. Автоколебания концентрации Се и принудительная смена стадий I и II, вызываемая добавкой Br^- , Ag^+ и Ce^{4+}

В системе имеется некоторая концентрация Ce^{4+} . На стадии II образуется Br^- , который после взаимодействия с активными частицами реакции окисления Ce^{3+} исчезает из системы. При достаточно большой концентрации Br^- окисление полностью заторможено. Если концентрация

Ce^{4+} уменьшается и достигает минимума, резко падает концентрация Br^- . Окисление Ce^{3+} (I стадия) начинается с большой скоростью, и концентрация Ce^{4+} возрастает. Когда она достигает максимального значения, увеличивается кон-

центрация Br^- , что тормозит окисление Ce^{3+} . После этого цикл повторяется. Одновременно измеряя концентрацию йода спектрофотометрически и потенциал йод–серебряного электрода (концентрацию I^-), можно получить классическую картину разрывного предельного цикла в периодической реакции Брея, когда в системе концентрация I_2 служит медленной переменной, а концентрация I^- – быстрой. Используя спектрофотометрическую запись (Ce^{4+}) одновременно с записью потенциала бром–серебряного электрода (Br^-), можно увидеть достаточно сложные фазовые портреты.

В табл. 2.1 приведены некоторые примеры гомогенных колебательных окислительно-восстановительных каталитических процессов.

В ИХР РАН в 2001 г. были проведены экспериментальные исследования динамических свойств плазмы в условиях инициирования гетерогенных химических реакций. Было доказано, что химически реагирующая плазма при пониженном давлении проявляет колебательный динамический режим, который влияет на линейный выход продуктов. Можно полагать, что многие известные в настоящее время «гладкопротекающие» сложные реакции могут проходить при определенных концентрационных и температурных условиях в колебательном режиме.

Таблица 2.1

Примеры гомогенно-каталитических колебательных процессов

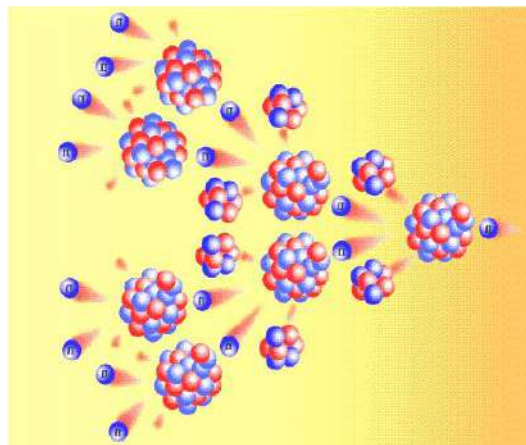
Наименование	Окислитель	Восстановитель	Катализатор
Броматные осцилляторы	HBrO_2	Карбоновые кислоты, кетоны фенолы, KMnO_4 NaH_2PO_2 ,	Ce(III,IV) ; Mn(II,III) ; $\text{Cu(II,III)}\text{L}^1$; $\text{Ni(II,III)}\text{L}^1$; $\text{Fe(II,III)}\text{L}^2, \text{L}^3$; $\text{Co(II,III)}\text{L}^2, \text{L}^3$; $\text{Ru(II,III)}\text{L}^2, \text{L}^3$; $\text{Cr(I,II)}\text{L}^3$; $\text{Os(I,II)}\text{L}^3$; $\text{Ag(I,II)}\text{L}^{3*}$
Броматные осцилляторы	HBrO_3	Фенолы, альдегиды	$\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1$; $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$
Иодатные осцилляторы	HIO_2 , H_2O_2	$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Mn(II)
Хлоритные осцилляторы	HClO_2	I^- $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$
Кислородные осцилляторы	O_2	Бензойная кислота	Co(III,IV)

L^1 - тетраазамакроциклический лиганд; L^2 – бипиридил; L^3 – фенантролин.

2.3. Цепные реакции

Цепные реакции – это сложные превращения исходных веществ в продукты, осуществляемые при регулярном чередовании нескольких реакций с участием активных центров и сохранении свободной валентности.

Активными центрами могут быть атомы и свободные радикалы с высокой реакционной способностью, а также ионы и возбужденные молекулы. Различают реакции с энергетическими цепями, протекающие с участием энергетически возбужденной молекулы (термин был введен М. Боденштейном в 1916 г.), а также реакции с материальными цепями, протекающие с участием атомов и свободных радикалов. Первая схема цепного процесса была предложена В. Нернстом в 1918 г. для описания реакции взаимодействия водорода с хлором с образованием хлороводородной кислоты.



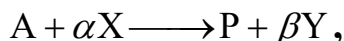
Боденштейн Макс Эрнст Август (Max Ernst August Bodenstein; 15 июля 1871 г. – 3 сентября 1942 г.) – немецкий химик и физик, известный по своим работам в области химической кинетики. В 1889 году поступил в Гейдельбергский университет, где изучал физическую и органическую химию. В 1893 году защитил докторскую диссертацию, а в 1904 году стал почётным профессором физики и химии в Лейпцигском университете. В 1908 году он перешёл в Ганноверский университет, где стал профессором и директором электрохимического института, но в 1923 году вернулся в Берлинский университет и возглавил физико-химический институт. В 1936 году был награждён медалью Августа Вильгельма Гофмана от Германского химического общества.



Каждая цепная реакция состоит из трех основных стадий:

- *зарождения* (инициирования) – стадия наиболее энергоемкая по сравнению с другими, которая приводит к образованию активных центров из валентно-насыщенных молекул;
- *развития* – может включать в себя реакции продолжения и разветвления цепи;
- *обрыва цепи* – элементарные стадии (реакции), приводящие к исчезновению свободной валентности. Обрыв цепи может происходить, особенно при низких давлениях, на стенках сосуда в результате адсорбции активных центров.

Любую цепную реакцию в общем виде можно записать как:



где **A** – реагент; **P** – продукт; **X**, **Y** – активные центры; **α** , **β** – целые числа, равные или больше нуля.

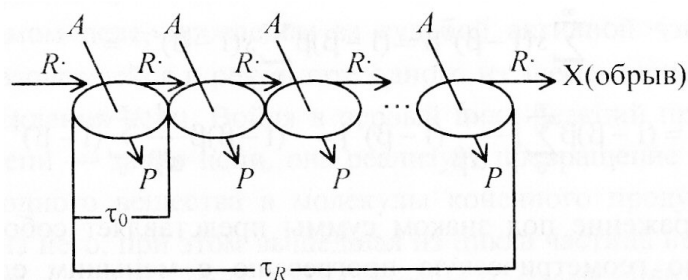


Рис. 2.7. Схема, иллюстрирующая различные стадии развития цепной реакции

Стадии реакции будут определяться соотношением значений α и β . В зависимости от значений α и β различают следующие стадии реакции:

$\alpha = 0, \beta \neq 0$ зарождение цепи;

$\alpha = \beta$ продолжение цепи;

$\alpha < \beta$ разветвление цепи;

$\alpha \neq 0, \beta \neq 0$ обрыв цепи.

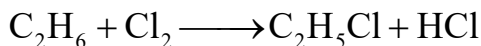
Неразветвлённые цепные реакции. Концепция неразветвлённых цепных реакций возникла в результате работ немецкого учёного М. Боденштейна, обнаружившего в 1913 г., что в ряде фотохимических реакций один поглощённый квант света вызывает превращение многих молекул. В частности, при образовании HCl из H_2 и Cl_2 в среднем на каждый поглощённый квант образуется до 1 000 000 молекул HCl . Поскольку один квант может активировать только одну молекулу, остальные вступают в реакцию без непосредственного воздействия света. Механизм этой реакции был предложен В. Нернстом в 1916 г. Современная теория реакций с неразветвлёнными цепями была создана и развита школой М. Боденштейна, а также трудами советских учёных.

В неразветвлённых цепных реакциях активные центры – свободные атомы и радикалы, способные легко, с малой энергией активации реагировать с исходными молекулами, порождая наряду с молекулой продукта также новый активный центр.

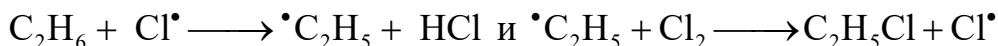
Неразветвлённые цепные реакции состоят из трех основных стадий: *зарождения, продолжения и обрыва* цепи. Классическим примером реакции этого типа является синтез HCl из водорода и хлора.

Для характеристики неразветвлённых цепных реакций используют понятие *звено и длина цепи*. *Звено цепи* – это совокупность последовательных элементарных реакций ее продолжения, которая приводит к регенерации активного центра, уже участвовавшего в реакции.

Так, для реакции:



звено цепи состоит из двух элементарных реакций:



Средняя длина цепи – это число полных звеньев, приходящихся в среднем на каждый активный центр, образовавшийся по реакции зарождения цепи. Скорость неразветвленной цепной реакции можно рассчитать по уравнению:

$$\nu = \nu_0 \cdot \bar{\nu} = \frac{\nu_0}{\beta}, \quad (2.10)$$

где ν – скорость неразветвленной реакции; ν_0 – скорость зарождения цепи; $\bar{\nu}$ – средняя длина цепи; β – вероятность обрыва на каждом звене.

Разветвлённые цепные реакции состоят из основных стадий: *зарождения, продолжения, разветвления, обрыва цепи*.

Примерами таких реакций могут служить реакции окисления кислородом фосфора, фосфина, водорода и т.д.

Скорость разветвленной цепной реакции можно рассчитать по уравнению:

$$v = l \cdot \nu_0 \cdot \tau, \quad (2.11)$$

где v – скорость разветвлённой реакции; l – удельная скорость реакции продолжения цепи; ν – средняя длина цепи; τ – время.

Примеры кинетических кривых для разветвленных и неразветвленных реакций приведены на рис. 2.7.

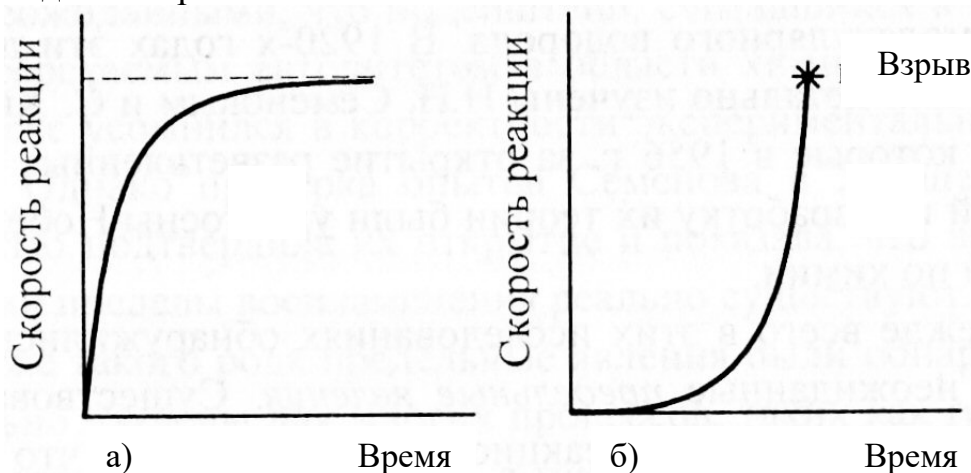


Рис.2.7. Зависимости скорости неразветвлённой (а) и разветвлённой (б) цепной реакции от времени

В разветвленных химических цепных реакциях в качестве активных центров могут выступать также возбуждённые молекулы, а в так называемых вырожденно-разветвлённых реакциях – нестабильные молекулы промежуточных веществ.

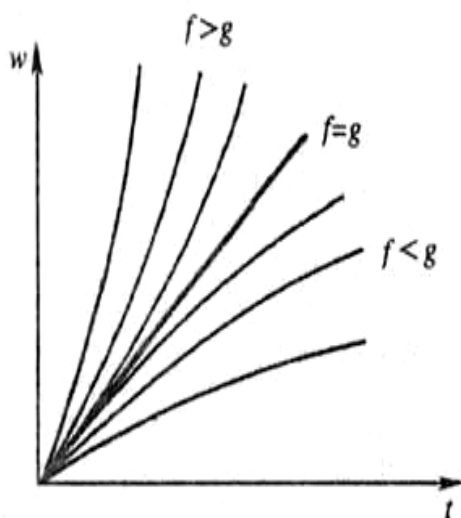


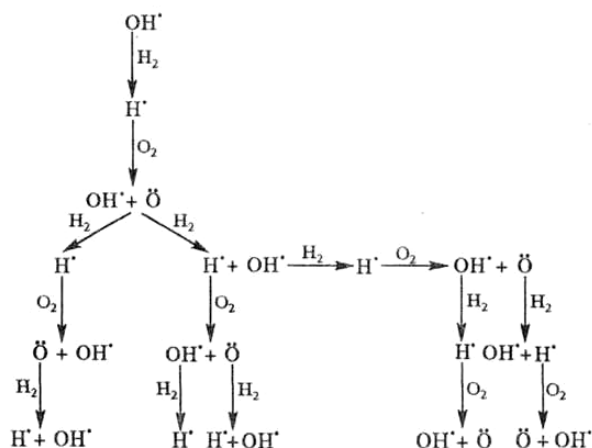
Рис. 2.8. Динамика разветвленного цепного процесса при различных соотношениях факторов обрыва и разветвления цепи (соответственно: g и f , $\phi = f - g$); w – скорость реакции, t – время.

Если концентрация активных частиц не принимает стационарного значения, а непрерывно нарастает, как и пропорциональная ей скорость цепной реакции, переходящей в самовоспламенение. Условие $g = f$, или $\phi = 0$ – граничное для перехода от стационарного режима разветвленно-цепного процесса к нестационарному, протекающему с самоускорением. Чем быстрее реакция, чем больше концентрация активных частиц, тем сильнее она ускоряется.

На рис. 2.8 приведены зависимости, отражающие динамику развития цепной реакции при различных соотношениях факторов обрыва – g и разветвления цепи – f . Переход

от стационарного к нестационарному протеканию цепной реакции может происходить как при увеличении f , так и при уменьшении g . Очевидно, что чем ближе условия к граничному $f = g$, тем меньшие изменения f или g могут привести к срыву и переходу реакции в режим самоускорения.

Приведенная ниже схема развития цепной реакции в условиях, если $f > g$,



наглядно иллюстрирует явление разветвления цепи.

Все известные разветвленно-цепные реакции являются экзотермическими, причем часть выделяемой энергии переходит в энергию активных частиц. Поэтому для разветвления цепи необходимо, чтобы тепловой эффект брутто-процесса значительно превосходил тепловой эффект наиболее энергоемкой из всех стадий разветвления.

Кинетика цепных реакций*

Среди сложных последовательно-параллельных реакций цепные реакции составляют особую группу. Своеобразие цепных реакций состоит в следующем. Если интермедиаты обычных сложных реакций, как правило, образуются и затем исчезают в следующих друг за другом элементарных стадиях, то в цепных реакциях исчезновение интермедиатов сопровождается воспроизведением частиц, себе подобных или других частиц с высокой реакционной способностью. Причем этот процесс воспроизведения может продолжаться длительное время.

В настоящее время цепные реакции находят широкое применение в технике. Чтобы оценить их практическое значение достаточно назвать только две отрасли – атомную энергетику и производство полимерных материалов. Теория цепных реакций разрабатывалась В. Нернстом, М. Боденштейном, С. Хиншелвудом и Н.Н. Семеновым. Ввиду огромного практического значения эта теория требует специального подробного рассмотрения. В рамках настоящего пособия ограничимся лишь элементарным изложением теории преимущественно на качественном уровне.

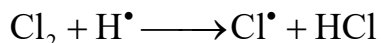
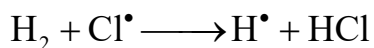
Впервые цепные фотоиницированные реакции наблюдал М. Боденштейн в 1913 г. Им было обнаружено, что поглощение всего одного фотона света в таких реакциях, как:



вызывает образование десятков и сотен тысяч молекул продуктов. Стадийные механизмы таких реакций были предложены в 1916 г. В. Нернстом:



* Материал изложен в соответствии с текстом пособия В.В. Буданова, О.В. Лефедовой «Химическая кинетика». ИГХТУ. 2011. 177 с.



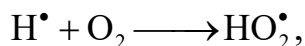
Как следует из схемы (2.X), промежуточными частицами в цепных реакциях являются радикалы. В данном случае H^\bullet и Cl^\bullet .

Таким образом, цепной будет реакция, в которой превращение исходных веществ в продукты происходит путем многократного чередования элементарных стадий с участием свободных радикалов или иных активных частиц.

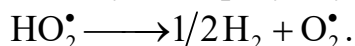
При изучении цепных реакций используют следующие основные понятия.

1. Свободные радикалы, атомы или возбужденные молекулы, участвующие в цепной реакции, называются *активными центрами* или переносчиками цепи. Вещества, понижающие скорость цепной реакции, называются *ингибиторами*.

Ингибиторы, взаимодействуя с активаторами, вызывают уничтожение свободных валентностей. Так, примесь молекулярного кислорода, взаимодействуя с активатором H^\bullet , вызывает образование радикала:



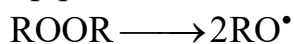
который, соударяясь со стенкой сосуда, образует устойчивые молекулы:



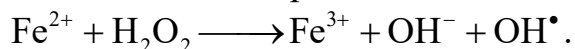
Резкое торможение реакции в присутствии ингибиторов является одним из наиболее важных признаков цепных реакций. Для проверки участия цепного механизма часто в качестве ингибитора применяют добавки акрилонитрила или метилметакрилата.

2. Цепная реакция протекает через следующие основные этапы.

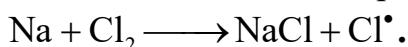
а) *Зарождение цепи (инициирование)* – образование активных центров из молекул, ионов или других неактивных частиц. Оно может происходить за счет возбуждения фотонами лучистой энергии как видимой, так и в ультракороткой, вплоть до рентгеновской области спектра. Зарождение цепей может быть обусловлено также столкновением молекул с электронами или другими элементарными частицами, воздействием ультразвуковых колебаний и т.д. Важным источником появления активных центров является химическая реакция: *гомолитический* разрыв связи, например расщепление перекисей:



или окислительно-восстановительный процесс:



Водный раствор $\text{Fe}(\text{II})$ и H_2O_2 называется реактивом Фентона. Он широко используется для инициирования возникновения частиц OH^\bullet в разнообразных реакциях. Наконец, зарождение цепи может быть вызвано путем введения в систему атомов. Например, начало реакции синтеза хлорида водорода может быть обеспечено не освещением, а добавлением паров натрия:



б) Вторым этапом является продолжение цепи, которое обусловлено взаимодействием активных центров с исходными веществами. При этом образуются продукты реакции и воспроизводятся новые активные центры. Продолжение

цепи возможно в силу сформированного Н.Н. Семеновым *принципа неуничтожимости* свободной валентности. Согласно этому принципу, число неспаренных электронов в продуктах реакции должно быть равно числу неспаренных электронов в частицах исходных веществ.

в) Цепная реакция, как и любая другая, может протекать до полного исчезновения молекул исходных веществ. Однако возможна остановка или торможение реакции за счет обрыва цепи. Последний может быть вызван взаимодействием между двумя активными центрами с образованием валентно-насыщенной молекулы (квадратичный обрыв цепи), взаимодействием активного центра с поверхностью (стенкой сосуда). Однако вероятность квадратичного обрыва цепи довольно мала, так как при рекомбинации атомов (свободных радикалов) выделяется энергия, достаточная для разрыва образующейся связи. Для стабилизации необходимо присутствие третьей частицы или стенки сосуда, которым передается избыточная энергия. Резкое торможение – вплоть до полной остановки – может вызвать введение в реакционную систему ингибиторов. В качестве последних могут применяться стабильные радикалы (NO^\bullet) или органические молекулы с ненасыщенными связями, например, аллиловый спирт $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ и др.

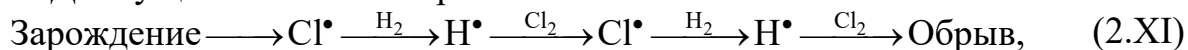
3. Основные характеристики цепных реакций.

а) *Звено цепи* – последовательность элементарных актов продолжения цепи, заканчивающихся на исходном типе активного центра, например:



Здесь исходный тип активного центра – Cl^\bullet .

б) *Длина цепи* – число циклов (звеньев) от момента зарождения цепи до ее обрыва. Длину цепи можно изобразить схемой:



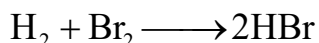
где $\text{Cl}^\bullet \xrightarrow{\text{H}_2} \text{H}^\bullet \xrightarrow{\text{Cl}_2}$ – повторяющееся звено цепи.

в) *Разветвление цепи* – образование нескольких активных центров из одного активного центра.

Цепные реакции делятся на простые и разветвленные.

Кинетика простых цепных реакций (неразветвленных) может быть с достаточной точностью описана с помощью метода квазистационарных концентраций. Для этого применяют обычную процедуру: решают алгебраические уравнения для всех переносчиков цепи. Из них определяют выражение стационарных концентраций всех активных частиц и затем, используя эти выражения, получают уравнение для скорости образования продукта реакции. Задача упрощается, когда можно пренебречь вкладами скорости инициирования и скорости обрыва цепи, такое упрощение возможно, когда средняя длина цепи (ν) достаточно велика ($\nu \geq 10$).

В качестве примера рассмотрим реакцию образования бромида водорода:



Механизм этой реакции можно представить следующей схемой:



Выразим скорость (r) изменения концентрации активных частиц Br^\bullet :

$$r_1 - r_2 + r_3 + r_4 - r_5 = 0. \tag{2.12}$$

Аналогично для атома водорода (H^\bullet)

$$r_2 - r_3 - r_4 = 0. \tag{2.13}$$

Вычитая из (2.12) уравнение (2.13), имеем

$$r_1 - r_5 = 0. \tag{2.14}$$

По закону действующих масс запишем

$$r_1 = k_1 \cdot c_{\text{Br}_2}; \quad r_5 = k_5 \cdot c_{\text{Br}^\bullet}^2. \tag{2.15}$$

После подстановки (2.15) в (2.14) получим

$$c_{\text{Br}^\bullet} = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} c_{\text{Br}_2}. \tag{2.16}$$

Выражая r_2 , r_3 и r_4 из уравнения (2.13) получаем

$$c_{\text{H}^\bullet} = \frac{k_2 c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}^\bullet}}{k_2 c_{\text{Br}_2} + k_4 c_{\text{HBr}}}. \tag{2.17}$$

Согласно схеме (2.XII) **HBr** не является переносчиком цепи, и скорость изменения его концентрации есть величина положительная

$$\frac{dc_{\text{HBr}}}{d\tau} = k_2 c_{\text{Br}^\bullet} c_{\text{H}_2} + k_3 c_{\text{H}^\bullet} c_{\text{Br}_2} - k_4 c_{\text{HBr}} c_{\text{H}^\bullet}. \tag{2.18}$$

Подставляя в (2.18) выражения квазистационарных концентраций частиц **H** и **Br** из уравнений (2.16) и (2.17), имеем

$$\frac{dc_{\text{HBr}}}{d\tau} = \frac{2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}_2}^{1/2}}{1 + \frac{k_4}{k_3} \frac{c_{\text{HBr}}}{c_{\text{Br}_2}}}. \tag{2.19}$$

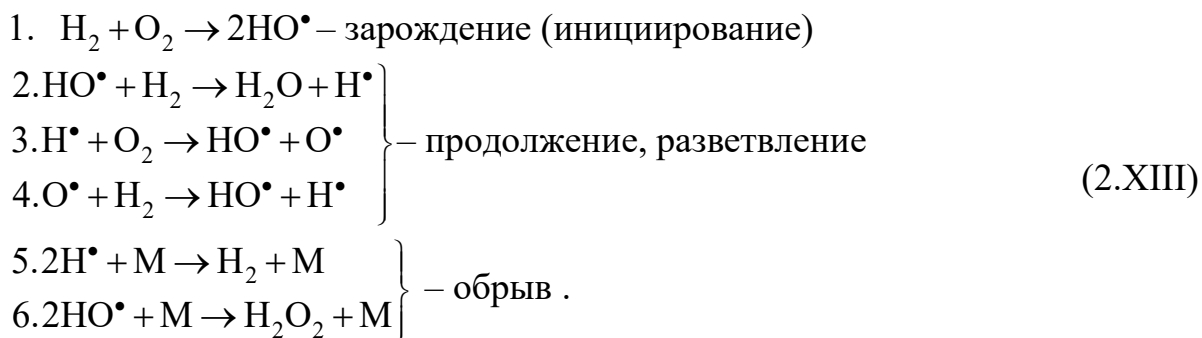
Данное уравнение согласуется с уравнением скорости реакции, полученным по опытным данным о зависимости скорости от текущих концентраций реагентов

$$\frac{dc_{\text{HBr}}}{d\tau} = \frac{k c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}_2}^{1/2}}{1 + k' \frac{c_{\text{HBr}}}{c_{\text{Br}_2}}}, \tag{2.20}$$

где **k** и **k'** – эмпирические константы, которые связаны с константами скоростей отдельных стадий: k_1 , k_2 , k_3 , k_4 и k_5 .

Разветвленные цепи реакции, как показывает опыт, часто протекают с *самоускорением* (в отсутствие ингибиторов). При этом концентрации активных

центров будут оставаться приблизительно постоянными в начале процесса, когда скорость разветвления не превышает скорость обрыва цепи. При достижении определенных, так называемых критических условий (концентрация, температура, давление) возможно лавинообразное нарастание концентрации активных центров, сопровождающееся цепным взрывом. Вероятность цепного взрыва зависит от соотношения скоростей разветвления и обрыва цепи. Поэтому возможны условия, в которых реакция протекает с постоянной скоростью. Перечисленные выше особенности протекания разветвленных цепных реакций сильно затрудняют математическое описание их кинетики и нередко ограничивают возможность применения метода квазистационарных концентраций. Поэтому прибегают к упрощенным кинетическим моделям. Одна из них вытекает из вероятностной теории цепных реакций. С элементами этой теории познакомимся на примере реакции взаимодействия водорода с кислородом. Горение водорода – первая реакция, на примере которой был изучен механизм цепного разветвленного процесса. Схема механизма включает 11 стадий, основные из которых:



Согласно теории вероятности, скорость разветвленной цепной реакции r выражается следующим уравнением

$$r = \frac{n_0}{\beta - \delta} \left(1 - e^{-\frac{\beta - \delta}{\tau} \cdot t} \right), \quad (2.21)$$

где n_0 – число активных центров (HO^\bullet), возникающих за единицу времени в единице объема по реакции 1 (скорость зарождения цепи), за счет действия внешнего источника; β – вероятность обрыва цепи (реакции 5 и 6), δ – вероятность разветвления цепи (реакция 4).

Разветвление цепи действует в направлении, обратном обрыву, удлиняя цепи и уменьшая вероятность обрыва до величины $\beta - \delta$. При наличии разветвления цепи $\beta - \delta = 1/\nu$, где ν – средняя длина цепи; τ – среднее время протекания одного звена цепи; t – время протекания всей реакции.

Анализ уравнения (2.19) показывает, что при протекании разветвленной цепной реакции возможно возникновение различных ситуаций. В простейшем случае можно допустить отсутствие разветвлений, то есть $\delta = 0$. Тогда уравнение (2.21) превращается в следующее:

$$r = \nu \cdot n_0 \left(1 - e^{-\frac{\beta}{\tau} \cdot t} \right). \quad (2.22)$$

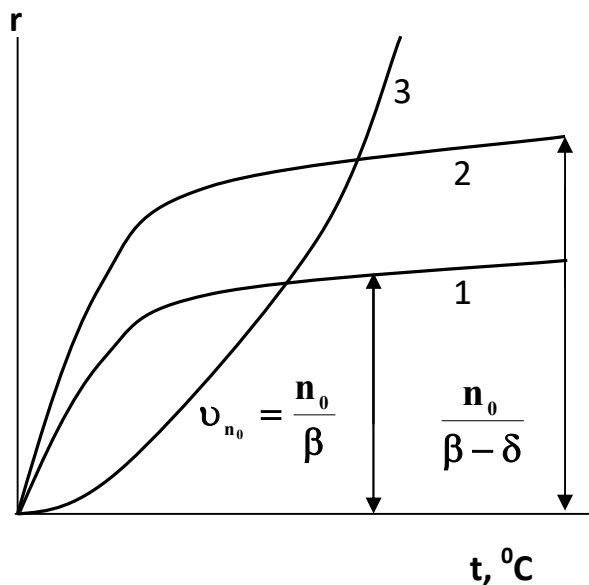


Рис. 2.8. Зависимость скорости цепной реакции от времени: 1 – отсутствие разветвления; 2 – вероятность разветвления меньше вероятности обрыва ($\delta < \beta$); 3 – вероятность разветвления больше вероятности обрыва ($\delta > \beta$)

Как показано на рис. 2.8, в этом случае скорость реакции монотонно увеличивается до предела, равного $v_{n_0} = n_0/\beta$ (кривая 1), иначе говоря, при $\tau \rightarrow \infty$ реакция будет протекать в стационарном режиме.

Если разветвление возможно, но вероятность обрыва больше вероятности разветвления ($0 < \delta < \beta$), согласно (2.21) переход реакции в стационарный режим возможен но скорость ее в этом режиме будет больше, чем в предыдущем случае:

$$r = \frac{n_0}{\beta - \delta}.$$

Совсем иная ситуация возникает, если вероятность разветвления окажется больше вероятности обрыва: $\delta > \beta$. Тогда формулу (2.21) можно переписать как:

$$r = \frac{n_0}{\delta - \beta} \left(e^{\frac{\delta - \beta}{\tau} t} - 1 \right) \approx A e^{\varphi t}, \quad (2.23)$$

где A и φ – положительные постоянные.

Согласно формуле (2.23) происходит экспоненциальный рост скорости с увеличением времени, приводящий к цепному взрыву (кривая 3).

Рассмотренные закономерности относятся к протеканию реакции при постоянной температуре. В реальных условиях реакция происходит в замкнутом пространстве и вследствие экзотермичности процесса сопровождается ростом температуры. Это приводит к еще большему возрастанию скорости и к переходу от цепного к тепловому взрыву. Основополагающие работы по созданию теории теплового взрыва были выполнены Я.Б. Зельдовичем, Н.Н. Семеновым и Д.А. Франк-Каменецким. Как показывает опыт и подтверждает теория, вероятность взрыва зависит не только от температуры, но и от давления. Причем взрывной характер реакция приобретает только в определенном интервале давления. Существуют нижний и верхний пределы воспламенения. При относительно низком давлении столкновения между частицами газа настолько редки,

что активные частицы (HO^\cdot и H^\cdot) свободно достигают стенок сосуда и дезактивируются (стадии 5 и 6, схема (2.XIII), что снижает скорость реакции. При высоком давлении возрастает вероятность тройных соударений, которые также приводят к обрыву цепи. Качественная зависимость пределов взрываемости (самовоспламенения) от температуры и давления показана на рис.2.9.

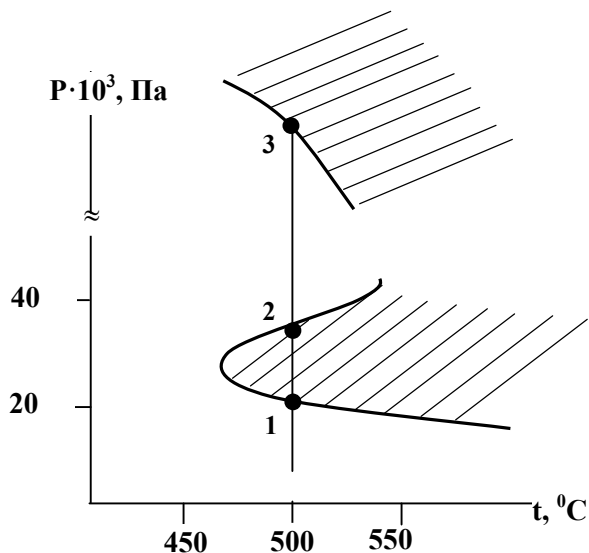


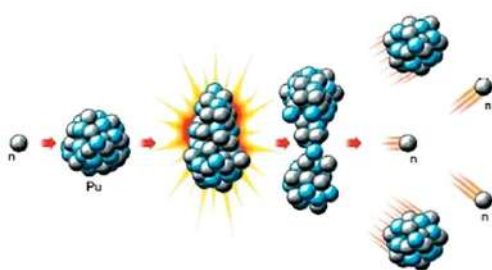
Рис. 2.9. Полуостров самовоспламенения для водородо-кислородной стехиометрической смеси

На рис. 2.9 точка 1 соответствует нижнему, а точка 2 – верхнему пределу взрываемости при температуре T_1^* . Для некоторых реакций возможно еще существование третьего предела взрываемости, который отмечен точкой 3. Точки, расположенные в заштрихованной зоне, соответствуют области взрыва. Так как давление и температура связаны уравнением состояния:

$$\frac{P}{R \cdot T} = \frac{\sum n}{V}, \quad (2.24)$$

можно заключить, что пределам самовоспламенения соответствуют и предельные суммарные концентрации всех частиц цепной реакции.

Одним из видов цепных реакций – являются *ядерные цепные реакции*. Существует несколько разновидностей ядерных реакций. Некоторые из них происходят на Земле в естественных условиях, например, под действием космических лучей и продуктов естественной радиоактивности, другие протекают в космосе, например, в недрах звёзд и Солнца, третьи — используются человеком для выработки электроэнергии, получения новых химических элементов и т. п.



2.4. Ядерные цепные реакции

Ядерные цепные реакции – это самоподдерживающиеся реакции, в которые последовательно вовлекается цепочка ядер. Это происходит тогда, когда один из продуктов ядерной реакции вступает в реакцию с другим ядром, продукт второй реакции реагирует со следующим ядром и т.д. Наиболее известным примером такой реакции является реакция деления, вызываемая нейтроном.

Область применения ядерных реакций очень обширна. В настоящее время ядерные реакции применяются в следующих областях деятельности челове-

* Ввиду того, что при малых давлениях обрыв цепи обусловлен в основном соударениями со стенкой, нижний предел воспламенения заметно зависит от материала и размеров реакционного сосуда.

чества: энергетика, военная сфера, синтез новых элементов, медицина, научные исследования.

Наименьшую массу делящегося вещества, при которой может протекать цепная ядерная реакция, называют критической массой. Для чистого урана (235), имеющего форму шара, критическая масса 50 кг ($R = 9$ см). Если применить замедлитель нейтронов и отражающую оболочку из бериллия, то критическая масса снижается до 250 г. Общая схема ядерного реактора и общий вид Чернобыльской АЭС после аварии приведены на рис.2.10 и 2.11.

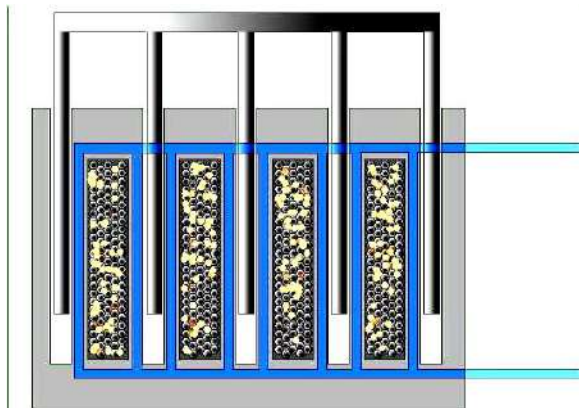


Рис. 2.10. Общая схема ядерного реактора. Запуск реактора – начало цепной реакции деления после загрузки топливных элементов, графитовые стержни удерживаются в положении для поддержания коэффициента размножения нейтронов на уровне 1.000



Рис. 2.11. Вид Чернобыльской АЭС после аварии

Как в общих чертах происходит цепная реакция и тепловыделение в ядерном реакторе?

Ядро урана под воздействием нейтрона делится на два осколочных ядра. При этом выделяются новые нейтроны. Они, в свою очередь, вызывают деление других ядер урана. Но не все нейтроны участвуют в цепной реакции. Некоторые из них поглощаются материалами конструкции реактора или выходят за пределы его активной зоны. Цепная реакция начинается только тогда, когда хотя бы один из образовавшихся нейтронов принимает участие в последующем процессе деления атомных ядер. Это условие характеризуется коэффициентом эффективности размножения $K_{эф}$, который определяется как отношение числа нейтронов данного поколения к числу нейтронов предыдущего поколения.

При значении $K_{эф}$, равном единице, в реакторе происходит самоподдерживающаяся цепная реакция деления постоянной интенсивности. Это состояние реактора называется критическим. При значении $K_{эф}$ меньше единицы процесс деления ядер урана будет затухающим, а состояние реактора будет называться *подкритичным*. При значении $K_{эф}$ больше единицы интенсивность цеп-

ной реакции и мощность реактора будут нарастать, а состояние реактора будет называться *надкритичным*. Скорость нарастания или спада цепной реакции деления характеризуется отклонением коэффициента размножения от единицы: чем больше это отклонение, тем выше скорость. Величину, характеризующую степень отклонения реактора от критического состояния – $K_{эф} = 1$, называют реактивностью. На реактивность реактора значительное влияние оказывают процессы, происходящие в активной зоне. Это влияние определяется коэффициентом реактивности. В ядерных реакторах влияние изменений температуры графита, урана или теплоносителя на реактивность аппарата и интенсивность цепной реакции определяется температурным коэффициентом реактивности по графиту, урану и теплоносителю. Соответственно влияние на реактивность реактора изменения паросодержания в активной зоне характеризуется паровым коэффициентом реактивности, изменения мощности реактора – мощностным коэффициентом реактивности, изменения давления в контуре циркуляции теплоносителя – барометрическим коэффициентом реактивности.

Величина и знак коэффициентов реактивности оказывают влияние на обеспечение безопасной эксплуатации реактора, на выбор характеристик системы регулирования реактора.

Как происходит в реакторе тепловыделение? Осколки атомных ядер, разлетаясь с большой скоростью, взаимодействуют с другими ядрами и тормозятся в своем движении. При потере кинетической энергии осколков и происходит выделение тепла.

Важнейшая область применения ядерных реакций – получение электрической энергии.

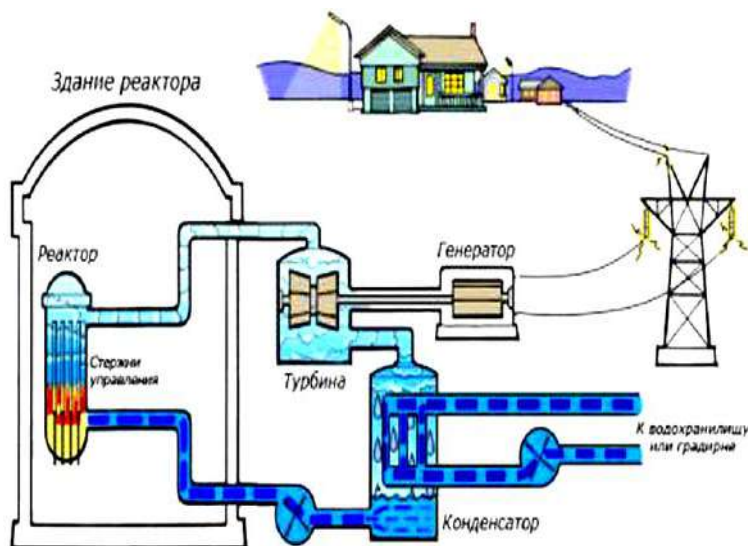


Рис.2.12. Общая схема получения электрической энергии

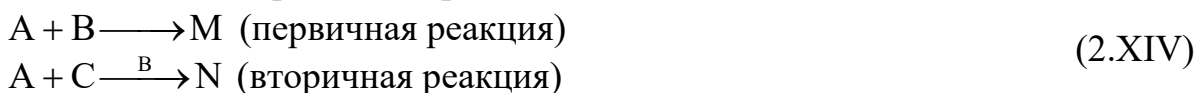
Научные исследования. Ядерные реакции широко применяются в научных работах в определенных сферах. Существуют целые научные города, занимающиеся научными исследованиями с использованием ядерных технологий, яркий пример этому г. Дубна, получивший официальный статус наукограда.

2.5. Сопряженные реакции*

Особое место среди сложных реакций занимают сопряженные реакции. Они могут протекать как в газовой, так и в жидкой фазе. Анализ механизма сопряженных реакций показывает, что они могут рассматриваться как переходное звено от обычных к каталитическим и цепным реакциям.

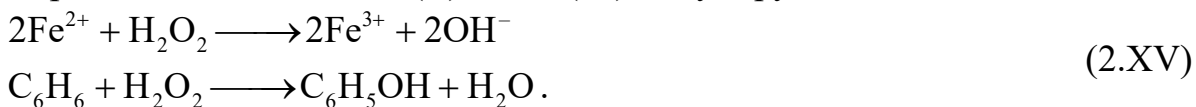
Сопряженными будут такие (обычно две) реакции, одна из которых, взятая в отдельности, практически не протекает, но резко ускоряется за счет протекания другой реакции. Термин «сопряженные реакции» введен Оствальдом еще в 1900 г. Систематическое исследование механизма этих реакций было произведено русским ученым Н.А. Шиловым.

В общем виде сопряженные реакции можно записать:

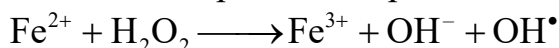


Вещество **A**, участвующее в обеих реакциях, называется актором, вещество **B**, присутствие которого в системе вызывает протекание вторичной реакции, называется индуктором, вещество **C** называется акцептором, поскольку воспринимает влияние индуктора и за счет этого становится реакционноспособным по отношению к актору **A**.

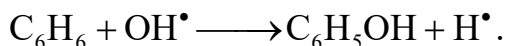
Особенно много примеров сопряженных реакций наблюдается среди окислительно-восстановительных взаимодействий в жидких растворах. Так, бензол в водном растворе не взаимодействует с пероксидом водорода, но в присутствии Fe^{2+} реакция окисления $\text{Fe}(\text{II})$ до $\text{Fe}(\text{III})$ индуцирует окисление бензола:



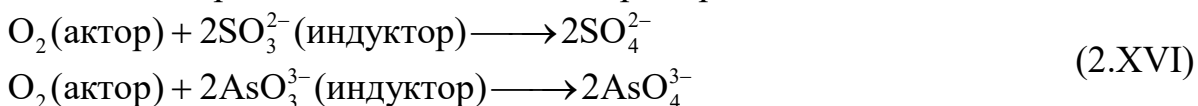
Механизм индуцирующего действия Fe^{2+} определяется образованием свободных радикалов OH^\cdot за счет протекания реакции:



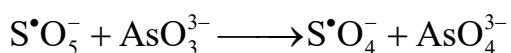
и последующего окисления бензола:



Нередко механизм индукции будет довольно сложным и включает в себя цепные и свободнорадикальные стадии. Например, в системе:



в качестве активного промежуточного продукта выступает ион-радикал $\text{S}^\cdot\text{O}_3^-$, который образуется при окислении SO_3^{2-} и затем, участвуя в цепной реакции, дает новый ион-радикал $\text{S}^\cdot\text{O}_5^-$. Последний окисляет мышьяковистую кислоту:



* Материал изложен в соответствии с текстом пособия В.В. Буданова, О.В. Лефедовой «Химическая кинетика». ИГХТУ. 2011. 177 с.

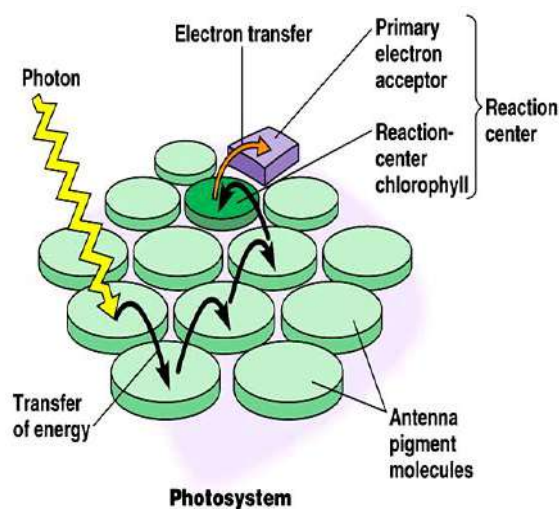
Количественной мерой химической индукции является фактор индукции Φ , представляющий собой отношение скорости расходования индуктора к скорости расходования акцептора:

$$\varphi = \frac{r_C}{r_B}. \quad (2.25)$$

Рассматривая сопряженные реакции, всегда надо иметь в виду принципиальное отличие индуктора от катализатора. По мере протекания сопряженных реакций концентрация индуктора убывает, в то время как концентрация катализатора остается постоянной, поскольку последний регенерируется в ходе каталитического процесса. Замечательной особенностью сопряженных реакций является возможность протекания за счет эффекта индуцирования термодинамически невыгодных процессов, таких, для которых $\Delta G_A > 0$. В данном случае высокая термодинамическая возможность индуцирующей реакции (а это, как правило, реакция окисления, для которой $\Delta G_I < 0$) компенсирует энергетические затраты на химические превращения акцептора в продукт реакции, так что в итоге $(\Delta G_I + \Delta G_A) < 0$, и сопряженный процесс становится термодинамически возможен. Такие случаи особенно характерны для биохимических процессов и, в частности, для важнейшего из них – синтеза белка. Поэтому, несмотря на значительные трудности обнаружения промежуточных реакционноспособных частиц, развитие теории сопряженных реакций является важной задачей химической кинетики и биохимии.

2.6. Фотохимические реакции

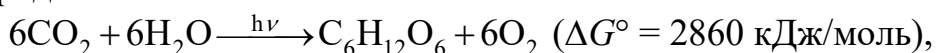
В фотохимии рассматриваются закономерности влияния электромагнитного излучения в видимом и ультрафиолетовом диапазонах спектра на реакционную способность химических систем. Общая реакционная способность химической системы характеризуется значениями стандартного сродства реакций $\Delta G^\circ(T)$ и стандартного сродства в процессе образования переходного состояния $\Delta G^{\circ\ddagger}(T)$. Значения $\Delta G^\circ(T)$ и $\Delta G^{\circ\ddagger}(T)$ изменяются с изменением температуры. При повышении температуры в системе изменяется кинетическая энергия поступательного и вращательного движений молекул и энергия колебательного движения ядер атомов. В области средних температур энергия движения электронов при изменении температуры практически остается постоянной. Чтобы перевести электроны на более высокие электронные энергетические уровни, надо нагреть систему до высоких температур, при которых многие реагенты разлагаются. При воздействии на химическую систему электромагнитного излучения с частотой видимого или ультрафиолетового



Copyright © Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings.

участков спектра изменяется энергия движения электронов. Поглощая квант энергии, электроны переходят с **ВЗМО** (высшая занятая молекулярная орбиталь) на **НСМО** (низшая свободная молекулярная орбиталь). Образуется возбужденная молекула, обладающая избыточной энергией. Распределение электронной плотности в возбужденных молекулах существенно отличается от распределения электронной плотности в исходных молекулах. Повышается энергия колебательного движения ядер. Физические и химические свойства возбужденных молекул отличаются от свойств молекул в невозбужденном состоянии. Появляется возможность получения новых веществ, синтез которых невозможен при термическом воздействии на систему.

Фотохимические процессы широко распространены в природе, например процесс фотосинтеза, характеризующийся положительным значением стандартного средства:



протекает под действием солнечной энергии в листьях растений. Благодаря ему осуществляется кругооборот кислорода и углерода в природе. Фотохимические процессы лежат в основе технологических процессов в кино-, фотопромышленности, в лазерной технике.

Все более широкое значение фотохимические реакции приобретают в различных процессах промышленного фотосинтеза – хлорирования, окисления, восстановления и др. Всякая фотохимическая реакция является сложным многостадийным процессом. Первичной стадией элементарной фотохимической реакции является взаимодействие молекулы с квантом электромагнитного излучения, в результате которого молекула переходит в электронно-возбужденное состояние:



Затем возбужденная молекула участвует в том или ином химическом или физическом процессе, например:

$\text{A}^* \longrightarrow \text{B}$ – реакция внутримолекулярного превращения A^* ;

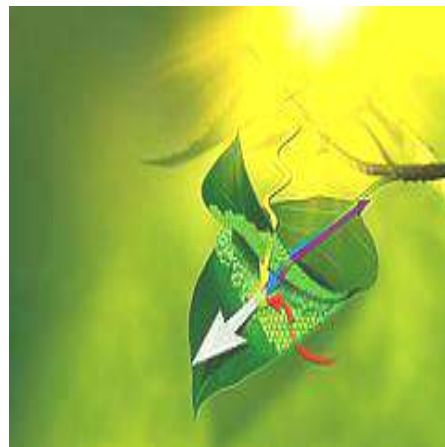
$\text{A}^* \longrightarrow \text{B} + \text{D}$ – реакция распада A^* на радикальные частицы **B** и **D**;

$\text{A}^* + \text{B} \longrightarrow \text{AB}$ – реакция взаимодействия с присутствующими в системе молекулами;

$\text{A}^* + \text{M} \longrightarrow \text{A} + \text{M}$ – дезактивация A^* в результате взаимодействия с другими молекулами или стенкой сосуда;

$\text{A}^* \longrightarrow \text{A} + h\nu$ – дезактивация A^* за счет излучения кванта энергии.

Первичная элементарная фотохимическая реакция может перейти в «темновой», термический процесс, протекающий без поглощения световой энергии, в котором участвуют продукты первичной фотохимической реакции и присутствующие в системе молекулы. Например, единичный элементарный акт фотохимической реакции: $\text{Cl}_2 + h\nu \longrightarrow 2\text{Cl}$ в присутствии водорода приводит



к возникновению теплового, цепного процесса, в результате которого образуются сотни тысяч молекул HCl .

Общие закономерности фотохимических реакций описываются следующими законами фотохимии.

Законы фотохимии. Закон Гротгуса-Дрепера, часто называемый первым законом фотохимии: *только поглощаемое средой световое излучение может произвести её химическое изменение*. Это условие необходимое, но не достаточное для того, чтобы осуществлялась фотохимическая реакция. Многие химические системы поглощают световую энергию без каких-либо химических изменений.

В 1912 г. Эйнштейн сформулировал закон фотохимической эквивалентности: *каждый поглощенный квант света в первичном акте способен активировать только одну молекулу*. Этот закон часто называют вторым законом фотохимии.

В 1904 г. Вант-Гофф установил количественную зависимость между скоростью фотохимической реакции и количеством поглощенной энергии: *количество химически измененного вещества пропорционально количеству поглощенной световой энергии*. Количество пропускаемой системой световой энергии может быть определено по закону Ламберта-Бугера-Бера:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon c l}, \quad (2.25)$$

откуда количество поглощенной световой энергии слоем раствора длиной l с поперечным сечением 1 см^2 будет равно

$$I_0 - I = I_0 - I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} = I_0 (1 - e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}). \quad (2.26)$$

Скорость фотохимической реакции пропорциональна количеству поглощенной световой энергии:

$$-\frac{dc}{d\tau} = k' \cdot I_0 \cdot (1 - e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}), \quad (2.27)$$

где k' – коэффициент пропорциональности. При $\varepsilon c l \ll 1$

$$-\frac{dc}{d\tau} = k' \cdot I_0, \quad (2.28)$$

реакция протекает по нулевому порядку. При $\varepsilon c l \gg 1$, $e^{-\varepsilon c l} \approx 1 - \varepsilon c l$, тогда

$$-\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c, \quad (2.29)$$

и реакция протекает по уравнению первого порядка с константой скорости

$$k = k' \cdot \varepsilon \cdot l \cdot I_0. \quad (2.30)$$

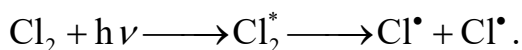
Важными характеристиками фотохимической реакции являются квантовый выход первичной фотохимической реакции и полный квантовый выход фотохимического процесса. Квантовый выход первичной фотохимической реакции γ_1 есть отношение числа прореагировавших возбужденных молекул в первичной фотохимической реакции к числу поглощенных квантов. Видимо, γ_1 не может быть больше единицы. Полный квантовый выход фотохимического процесса γ есть отношение числа образовавшихся в результате процесса молекул к числу поглощенных квантов. Полный квантовый выход фотохимического

процесса может быть меньше и много больше единицы. Так, в результате взаимодействия H_2 с Cl_2 полный квантовый выход достигает 10^5 молекул HCl на один поглощенный квант ($\lambda = 400$ нм). Полный квантовый выход в реакциях, протекающих в растворах, обычно меньше единицы. Так, полный квантовый выход фотохимической реакции разложения щавелевой кислоты в водном растворе равен $4 \cdot 10^{-3}$. Низкие значения квантовых выходов реакций в растворах обуславливаются высокими скоростями дезактивации возбужденных молекул и рекомбинацией радикальных частиц, образовавшихся в результате распада молекул.

Элементарный акт фотохимической реакции. Под элементарным актом первичной фотохимической реакции понимают процесс взаимодействия молекулы A с квантом энергии $h\nu$ и последующим химическим превращением A^* в продукты реакции, например:



или



В элементарном акте фотохимической реакции можно выделить две стадии. На первой стадии в результате взаимодействия молекулы с квантом энергии молекула переходит в возбужденное состояние. Энергия электромагнитного излучения трансформируется в энергию движения электронов. Электроны переходят на более высокие энергетические уровни. Особенности таких переводов определяются законами квантовой механики – принцип Франка-Кондона. Эта стадия протекает с большими скоростями. Она завершается приблизительно за 10^{-15} с. После поглощения (абсорбции) кванта энергии электромагнитных колебаний возбужденная молекула A^* может распасться на радикалы, превратиться в изомерную молекулу A' или прореагировать с другими молекулами, находящимися в системе. Но возможны и другие, физические процессы, в результате которых возбужденная молекула в той или иной форме теряет избыток энергии и переходит в невозбужденное исходное состояние. Если обозначить скорость активации молекул через r_1 скорость дезактивации – через r_2 и скорость химической реакции – через r , то скорость изменения концентрации активных молекул в системе $-dc^*/d\tau$ будет равна

$$-\frac{dc^*}{d\tau} = r_1 - r_2 - r. \quad (2.31)$$

Учитывая, что концентрация активных молекул относительно мала, воспользовавшись методом стационарных концентраций, можем написать

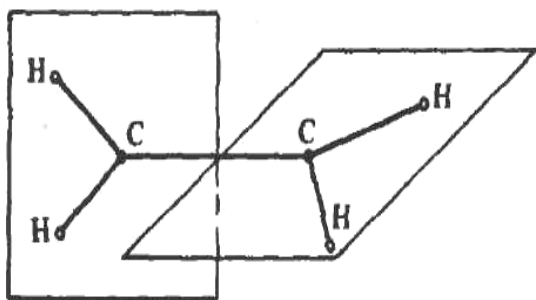
$$r_1 - r_2 - r \approx 0, \quad (2.32)$$

откуда

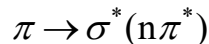
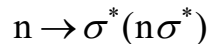
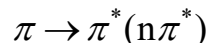
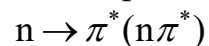
$$r_1 - r_2 = r. \quad (2.33)$$

Следовательно, процессы абсорбции света и дезактивации возбужденных молекул будут в существенной степени влиять на скорость фотохимической реакции. Рассмотрим некоторые особенности процессов активации и дезактивации молекул в фотохимическом процессе.

При возбуждении молекулы электроны переходят с **ВЗМО** на **НСМО**. В фотохимических реакциях главным образом наблюдаются переходы типа:



Структура молекулы C_2H_4 в возбужденном состоянии – $\pi-\pi^*$ -переход



В качестве n -электронов несвязывающих орбиталей могут выступать неподеленные пары p -электронов и d -электроны атомов. Наиболее вероятными являются такие переходы, при которых соблюдаются условия пространственного перекрывания и соответствия орбиталей.

На рис.2.12 представлена схема возможных переходов при возбуждении и дезактивации молекулы.

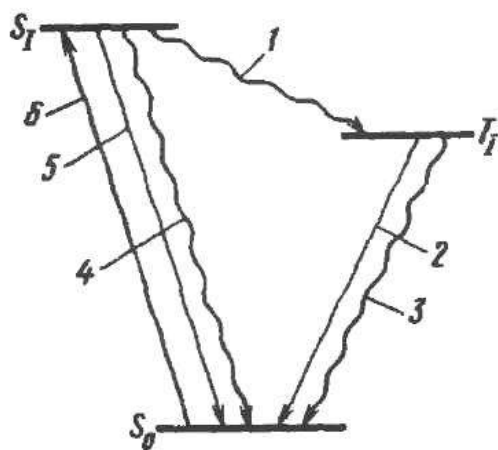


Рис. 2.12. Уровни энергии органической молекулы и возможные энергетические переходы: 1 – интеркомбинационная конверсия; 2 – фосфоресценция; 3 – безызлучательный переход (интеркомбинационная конверсия); 4 – безызлучательный переход; 5 – флуоресценция (излучательный переход); 6 – возбуждение – $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы

Вероятность химического превращения или распада A^* будет определяться временем жизни и свойствами молекулы A^* в возбужденном состоянии. Последнее может быть синглетным ($S = 0$) или триплетным ($S = 1$). Время жизни молекулы в возбужденном состоянии изменяется в широких пределах, что отражают значения, приведенные в табл. 2.2:

Таблица 2.2

Типы переходов и время жизни молекул, находящихся в синглетном и триплетном состояниях

Тип перехода	Время жизни синглетного состояния S_1 , с	Время жизни триплетного состояния T_1 , с
$n \rightarrow \pi^* (n\pi^*)$	10^{-6}	10^{-3}
$\pi \rightarrow \pi^* (\pi\pi^*)$	$10^{-7} \div 10^{-9}$	1

Возбужденные молекулы могут вступать в химическую реакцию как в синглетном, так и в триплетном состояниях. Но хотя энергия синглетного со-

стояния выше энергии триплетного состояния, более вероятны реакции с участием A^* в триплетном состоянии, так как время жизни триплетного состояния на $7\div 9$ порядков больше, чем время жизни синглетного состояния. Свойства молекул в возбужденном состоянии существенно отличаются от свойств молекул в невозбужденном состоянии. Избыток энергии в возбужденных молекулах по порядку величины отвечает энергии химических связей или превышает её.

Например, избыточные энергии молекул формальдегида, бензола и нафталина в синглетном $E(S_1)$ и триплетном $E(T_1)$ состояниях имеют значения, которые приведены в таблице 2.3:

Таблица 2.3.

Значения избыточных энергий некоторых молекул, находящихся в синглетном и триплетном состояниях.

Состояние	Молекула		
	Формальдегид	Бензол	Нафталин
$E(S_1)$	838	577	415
$E(T_1)$	302	354	255

При переходе электронов с ВЗМО на НСМО в возбужденной молекуле появляются две частично заполненные МО, что приводит к снятию запрета реакции по правилу орбитальной симметрии. Изменение распределения электронной плотности в молекуле может сопровождаться изменением геометрической структуры молекул, например, как это показано выше для молекулы C_2H_4 . Оно может привести к изменению прочности отдельных связей, дипольных моментов и поляризации молекул. Так, например, константы диссоциации *n*-крезола и 1-нафтола в исходном (S_0) и возбужденных состояниях (S_1 и T_1) характеризуются данными, приведенными в табл. 2.4:

Таблица 2.4

Константы диссоциации *n*-крезола и 1-нафтола, находящихся в исходном и возбужденных состояниях.

Соединение	$pK_a(S_0)$	$pK_a(S_1)$	$pK_a(T_1)$
<i>n</i> -Крезол	10,3	4,1 ÷ 5,7	8,6
1-Нафтол	9,2	2	—

Характерно, что дипольные моменты 4-нитроанилина и 4-амино-4-нитродифенила возрастают при переходе из S_0 в S_1 -состояние в $2\div 3$ раза.

Кинетика фотохимической реакции. Для описания общей скорости фотохимической реакции воспользуемся основными положениями формальной кинетики.

Примем, что скорость образования возбужденных молекул равна

$$r_1 = k'_1 \varepsilon \cdot l \cdot c_A \cdot I_0 ; \quad (2.34)$$

скорость дезактивации A^* за счет излучательных переходов

$$r_2 = k_2 c_{A^*} ; \quad (2.35)$$

скорость дезактивации за счет безызлучательных переходов с превращением энергии в тепловые формы движения

$$r_3 = k_3 c_{A^*}; \quad (2.36)$$

и скорость химической реакции

$$r_4 = k_4 c_{A^*}. \quad (2.37)$$

Тогда уравнение (2.37) можно записать в виде

$$-\frac{dc_{A^*}}{d\tau} = k_1 \cdot \varepsilon \cdot l \cdot c_A \cdot I_0 - (k_2 + k_3 + k_4) c_{A^*}. \quad (2.38)$$

Применяя метод стационарных концентраций, полагая $-dc_{A^*}/d\tau \approx 0$, получаем

$$c_{A^*} = \frac{k_1 \cdot \varepsilon \cdot l \cdot c_A \cdot I_0}{k_2 + k_3 + k_4} \quad (2.39)$$

и

$$r_4 = \frac{k_1 \cdot k_4 \cdot \varepsilon \cdot l \cdot c_A \cdot I_0}{k_2 + k_3 + k_4}. \quad (2.40)$$

Квантовый выход первичной фотохимической реакции равен

$$\gamma_1 = \frac{k_4}{k_2 + k_3 + k_4}, \quad (2.41)$$

если A^* взаимодействует с B , уравнения (2.40) и (2.41) запишем в форме:

$$r_4 = \frac{k_1 k_4 \cdot \varepsilon \cdot l \cdot c_A \cdot c_B \cdot I_0}{k_2 + k_3 + k_4 c_B}, \quad (2.42)$$

$$\gamma_1 = \frac{k_4 c_B}{k_2 + k_3 + k_4 c_B}. \quad (2.43)$$

Согласно уравнениям (2.41) и (2.43), γ_1 не может быть больше единицы. При $k_2 + k_3 \ll k_4 \cdot c_B$ $r_4 = k_1 \cdot \varepsilon \cdot l \cdot c_A \cdot I_0$, где k_1 – коэффициент пропорциональности, не зависящий от T . В этих случаях энергия активации первичной фотохимической реакции равна нулю. Если первичная фотохимическая реакция завершается каким-либо вторичным «темновым» процессом, то энергия активации процесса в целом будет больше нуля.

ФОТОХИМИЧЕСКИЙ туман (смог)

Фотохимический туман представляет собой многокомпонентную смесь газов и аэрозольных частиц первичного и вторичного происхождения. В состав основных компонентов смога входят озон, оксиды азота и серы, многочисленные органические соединения перекисной природы, называемые в совокупности фотооксидантами.



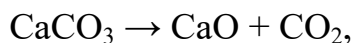
3. Гетерогенные процессы

Реакции, происходящие с участием одного или нескольких твердых тел, относятся к гетерогенным реакциям. Область химии гетерогенных реакций чрезвычайно широка.

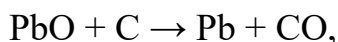
В природе гетерогенные реакции входят в комплекс процессов, приводящих к образованию осадочных пород и выветриванию. В химической технологии гетерогенные реакции газа с жидкостью (окисление воздухом, кислородом, озоном, хлорирование и др.) обычно проводят при интенсивном перемешивании специальными механическими устройствами или самим газом (в так называемом барботажном реакторе).

Реакции термического разложения составляют основу фотографического процесса, реакции между газами или жидкостями и твердыми веществами – основу обжига, восстановления и окисления металлов, горения, производства твердых катализаторов, выщелачивания, экстракции и др. Часто сочетаются гетерогенные реакции в трех- и многофазных системах, например хлорирование твердых оксидов металлов газообразным хлором в присутствии твердого углеродсодержащего восстановителя. Важная область использования гетерогенных реакций – получение тонких поверхностных слоев и покрытий при взаимодействии твердого тела с жидкостью. При низких температурах диффузия в глубь твердого материала протекает медленно, что позволяет получать стабильные тонкие поверхностные слои, а в отдельных случаях – двумерные фазы, толщина которых по порядку величины близка к параметру кристаллической решетки. Иногда стабильные поверхностные слои образуются самопроизвольно; таковы защитные оксидные пленки на металлах, препятствующие дальнейшему окислению.

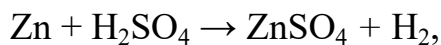
Типичные гетерогенные реакции: термическое разложение солей с образованием газообразных и твердых продуктов, например:



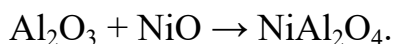
восстановление оксидов металлов водородом или углеродом:



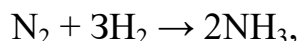
растворение металлов в кислотах:



взаимодействие твердых реагентов:



В особый класс выделяют гетерогенно-каталитические реакции, протекающие на поверхности катализатора, при этом реагенты и продукты могут и не находиться в разных фазах. Например, для реакции:



протекающей на поверхности железного катализатора, реагенты и продукт реакции находятся в газовой фазе и образуют гомогенную систему.

Особенности гетерогенных реакций обусловлены участием в них конденсированных фаз. Это затрудняет перемешивание и транспорт реагентов и продуктов; возможна активация молекул реагентов на поверхности раздела фаз. Кинетика любой гетерогенной реакции определяется как скоростью самого химического превращения, так и процессами переноса – диффузией, необходимыми для восполнения реагирующих веществ и удаления из реакционной зоны продуктов реакции. В отсутствие диффузионных затруднений, скорость гетерогенной реакции пропорциональна размерам реакционной зоны. Удельная скорость реакции, рассчитанная на единицу поверхности или объема реакционной зоны, не изменяется во времени. Для простых, одностадийных реакций она может быть определена, как отмечалось выше на основе *закона действующих масс*. Этот закон не выполняется, если диффузия веществ протекает медленнее, чем химическая реакция; в этом случае наблюдаемая скорость гетерогенной реакции описывается уравнениями диффузионной кинетики.

При гетерогенных реакциях с участием одного или нескольких твердых реагентов часто образуются твердофазные продукты. Такие реакции, как правило, локализованы на поверхности раздела фаз или в поверхностном слое и обычно протекают нестационарно. Они характеризуются периодом индукции, в течение которого возникают зародыши или ядра новой фазы. Их образование связано с перестройкой атомной структуры твердого реагента и требует затраты энергии. Поэтому такие гетерогенные реакции чувствительны ко всем нарушениям структуры, облегчающим образование зародышей. Гетерогенные реакции могут быть активированы термическими, радиационными, механическими и другими воздействиями, увеличивающими концентрацию дефектов, и, в первую очередь, плотность дислокаций. Кинетическое уравнение реакции в этом случае отражает изменение во времени не только концентраций реагирующих веществ, но и поверхности раздела твердых фаз реагента и продукта. По мере роста зародышей поверхность раздела увеличивается. Таким образом, скорость реакции сначала возрастает, затем проходит через максимум и снижается вследствие соприкосновения растущих зародышей и образования сплошного слоя твердого продукта.

В качестве гетерогенных реакций следует также рассматривать реакции горения однородных по составу газовых смесей, в такой системе гетерогенность обусловлена тем, что реагенты и продукты находятся по разные стороны от фронта пламени. Если продукты реакции образуют фазу, отличную от фазы реакционной смеси, то их появление может не оказывать влияния на гомогенный процесс. Такие случаи наблюдаются в жидких гомогенных средах, когда продукты удаляются в виде газа или твердого осадка. Однако это возможно

только в том случае, когда поверхность, образующаяся между новой фазой и фазой реакционной смеси, не влияет на ход процесса. Например, когда на поверхности не происходит новых реакций, отличных от реакции в гомогенной фазе. Необходимо отметить, что некоторые химические процессы могут включать в качестве одного из этапов гетерогенную стадию, например, зарождение и обрыв цепи на стенках сосуда в цепных реакциях, в то время как реакция продолжения цепи осуществляется только в гомогенной фазе.

С другой стороны, если реагенты обладают даже незначительной границей раздела в каждой из имеющихся в системе фаз, то реакция в каждой фазе может быть гомогенной при условии, что поддерживается равновесный состав смеси. Если даже ограничиться строго гетерогенными реакциями, т.е. такими, в которых реагирующие соединения находятся в различных фазах, то и в этом случае число типов реакций велико в соответствии с числом различных фаз, фигурирующих в каждой из двух сторон химического превращения.

3.1. Общие закономерности гетерогенных реакций

Химическое превращение в гетерогенных системах не может происходить в любой точке пространства, как, например, в случае реакций, протекающих в гомогенной системе, в которых химический акт может происходить в результате случайных столкновений между реагирующими частицами. Молекулярные превращения должны осуществляться на контакте между фазами. Во всех гетерогенных превращениях существует реакционная зона, как правило, малой толщины, разделяющая две области пространства, занятые веществами различного состава и с различными свойствами. В общем, под зоной можно понимать фронт реакции в соответствии с только что данным определением. Именно фронт реакции характеризует гетерогенные процессы с кинетической точки зрения. Действительно, фронт реакции отчетливо проявляется только при гетерогенном превращении, даже если реагенты и продукты находятся в газообразной форме. Напротив, некоторые реакции, протекающие с участием нескольких частично смешивающихся между собой фаз, могут быть гомогенными с кинетической точки зрения.

Возникновение фронта реакции обусловлено различными причинами, которые можно объединить в две группы. В некоторых случаях образование фронта реакции вызвано относительной медленностью процесса диффузии. Вследствие этого, например, устанавливается фронт пламени при горении некоторых газовых смесей: смешение и глубина этого фронта зависят от диффузии ионов или радикалов, инициирующих реакцию. Если представить себе, что скорость диффузии бесконечно велика, то реакция произойдет сразу во всем объеме газа. С другой стороны, чем медленнее происходит диффузия, тем тоньше зона реакции и тем медленнее она перемещается (впрочем, и другие факторы, такие, к примеру, как теплообмен, могут играть здесь определенную роль). В других случаях существование фронта реакции обусловлено чисто химическими причинами: большой реакционной способностью атомов или молекул, находящихся на поверхности твердого реагента или на поверхности разде-

ла двух имеющихся фаз. Так, в частности, обстоит дело с переходами между двумя аллотропными формами твердого вещества. Известно, что процесс происходит в основном на границе раздела двух фаз. Если фронт реакции вызван химическим процессом, локализованным на поверхности раздела двух фаз, то можно достаточно точно говорить о существовании реакционной поверхности раздела. Следовательно, гетерогенные реакции характеризуются как процессом химического превращения, происходящего в пределах реакционной зоны или на реакционной поверхности раздела, если последняя существует, так и различными процессами переноса вещества, необходимыми для восполнения расхода реагирующих частиц и для удаления продуктов. Это свойственно всем гетерогенным реакциям, в которых существует различие между разными частями реакционной системы.

Если ограничиваться рассмотрением строго гетерогенных реакций, в которых участвуют вещества, находящиеся в термодинамически различных фазах, то можно утверждать, что фронт реакции обязательно сводится к относительно узкой зоне, поскольку диффузия молекул вещества из одной фазы в другую невозможна. В этом случае говорят о реакционной поверхности раздела, а не о зоне реакции. К гетерогенным реакциям чаще всего относятся реакции, в которых участвует одно или несколько твердых веществ в качестве реагента, продукта или катализатора.

Кинетика гетерогенных реакций

Общая скорость гетерогенного превращения всегда есть функция скоростей двух процессов: химической реакции и диффузии. Следовательно, возможны реакции, протекающие согласно этим двум предельным случаям. С одной стороны, имеются процессы, скорость которых ограничена в основном скоростью химической реакции на поверхности раздела. В качестве почти идеального примера можно привести аллотропные превращения, для реализации которых диффузия не нужна. С другой стороны, существуют процессы, скорость которых лимитируется скоростью диффузии. Это преимущественно те процессы, для протекания которых необходим перенос вещества через слой твердой фазы, как, например, в реакциях окисления или в реакциях между твердыми веществами. Большинство процессов по своему характеру являются промежуточными между этими двумя предельными случаями: скорости химических реакций сравнимы со скоростями процессов диффузии. В общем случае подвод вещества к поверхности границы раздела фаз может осуществляться за счет конвекции и диффузии. Конвекцией называется перемещение всей среды в целом. Конвекция может происходить из-за разной плотности раствора в объеме и в приповерхностном слое, что вызывается либо различной концентрацией, либо температурой раствора. Диффузией называется процесс самопроизвольного перемещения молекул вещества в неподвижной среде под влиянием градиента концентрации, приводящий к равномерному заполнению всего объема фазы. При диффузии вещество перемещается во времени и пространстве, поэтому концентрация будет являться функцией времени и координаты.

Характерные особенности гетерогенных реакций

Гетерогенные процессы имеют ряд особенностей:

– Они включают не только химические реакции, но ряд стадий иной природы: адсорбцию, десорбцию, растворение, кристаллизацию, диффузию. В связи с этим, при описании кинетики гетерогенных реакций необходимо учитывать эти стадии.

– Локализация реакции происходит в одном из структурных элементов системы – на границе раздела фаз или в объеме раствора. В отдельных более сложных случаях одни реакции протекают на поверхности, а другие в объеме.

– В реакции принимают участие как минимум две фазы, одна из которых должна быть конденсированной.

При кинетическом описании гетерогенных реакций используют положения межфазного равновесия и массопереноса. Для идеальных систем межфазное равновесие для систем жидкость-жидкость и газ-жидкость соответственно описывается уравнением:

$$c_{i,2} = \gamma \cdot c_{i,1} \text{ и } \tilde{p}_{i,2} = E_i \cdot c_{i,1} ; \quad (3.1)$$

где γ – безразмерный коэффициент распределения; E – коэффициент Генри, индексы 1 и 2 относятся к фазам; i – к веществу.

Таким образом, гетерогенные реакции включают стадии различной природы, локализованы на поверхности раздела фаз или в объеме фазы и представляют собой обычно нестационарные процессы. Кинетическая задача сводится к описанию эволюции системы во времени.

Общая скорость гетерогенного превращения всегда есть функция скоростей двух процессов: химической реакции и диффузии. Следовательно, возможны реакции, протекающие согласно этим двум предельным случаям. С одной стороны, имеются процессы, скорость которых ограничена в основном скоростью химической реакции на поверхности раздела. В качестве почти идеального примера можно привести аллотропные превращения, для реализации которых диффузия не нужна. С другой стороны, существуют процессы, скорость которых лимитируется скоростью диффузии. Это преимущественно те процессы, для протекания которых необходим перенос вещества через слой твердой фазы, как, например, в реакциях окисления или в реакциях между твердыми веществами. Большинство процессов по своему характеру являются промежуточными между этими двумя предельными случаями: скорости химических реакций сравнимы со скоростями процессов диффузии.

В общем случае подвод вещества к поверхности границы раздела фаз может осуществляться за счет конвекции и диффузии. *Конвекцией* называется перемещение всей среды в целом. Конвекция может происходить из-за разной плотности раствора в объеме и в приповерхностном слое, что вызывается либо различной концентрацией, либо температурой раствора.

Диффузией называется процесс самопроизвольного перемещения моле-

кул вещества в неподвижной среде по механизму броуновских случайных скачков под влиянием градиента концентрации, приводящего к равномерному заполнению всего объема фазы.

При диффузии вещество перемещается во времени и пространстве, поэтому концентрация будет являться функцией времени и координаты. В химической кинетике и химической физике встречаются два типа диффузионных задач. Первый этап связан с макроскопической диффузией, т.е. перемещением вещества на макроскопические расстояния. Такие задачи описывает массоперенос в реакторах, диффузия газов в исследуемом материале и т.д., закономерности диффузии и соответствующие диффузионные уравнения применимы к этим задачам почти без ограничений. Задачи второго типа можно назвать микроскопическими задачами. К этим задачам относятся проблемы перемещения, взаимной ориентации и столкновения индивидуальных частиц – молекул, ионов, радикалов. Диффузионное приближение при решении этих задач является не вполне корректным. Действительно, на расстояниях, соизмеримых с размерами молекул, строго говоря, нельзя рассматривать среду как изотропный и бесструктурный континуум, в котором перемещается молекула. Шарообразная форма молекулы также не отвечает действительному положению дел.

Таким образом, диффузионное приближение при рассмотрении индивидуальных актов столкновения молекул является сильным упрощением. Широкое применение такого упрощения связано с разработанностью и достаточной простотой методов описания диффузии. Плодотворность такого подхода для качественного объяснения наблюдаемых в эксперименте закономерностей заключается в возможности простыми методами получить количественные оценки, не расходящиеся с экспериментом по порядку величины. Как уже отмечалось, диффузионные процессы в газовой фазе имеет смысл рассматривать, если только расстояния больше величины свободного пробега, а времена – много больше времени между столкновениями. В жидкой и в твердой фазах указанные выше условия выполняются автоматически, поскольку в этих условиях движущиеся молекулы непрерывно находятся в контакте с молекулами среды.

На рис. 3.1, а, б схематически показаны механизмы перемещения примесной молекулы замещения и примесной молекулы внедрения в кристаллической решетке. Самодиффузия, т.е. диффузия молекул, из которых состоит сама кристаллическая матрица, протекает с помощью дефектов – рис. 3.1, в, г иллюстрирует *вакансию и дефект Френкеля*, перемещению которых обязан процесс самодиффузии в твердых материалах.

Дефект Френкеля – это вакансия, образовавшаяся в результате перемещения атома в междоузельное положение. Кроме точечных дефектов, приведенных на рис. 3.1, большой вклад в процесс самодиффузии вносит также перемещение протяженных дефектов – дислокаций. Следует отметить, что с термодинамической точки зрения идеальных кристаллических решеток не существует, а любой дефект повышает энергию кристалла, т.е. образование дефекта есть энергетически невыгодный процесс. Согласно распределению Максвелла-Больцмана, заселение энергетически невыгодных состояний происходит при

любой температуре. Таким образом, даже в совершенных кристаллах всегда существует некоторая равновесная концентрация дефектов, и всегда протекают процессы диффузионного перемещения молекул. Механизм процесса самодиффузии в молекулах жидкости подобен диффузии в кристаллах, поскольку подавляющее большинство молекул находится в квазикристаллической клетке окружающих частиц.

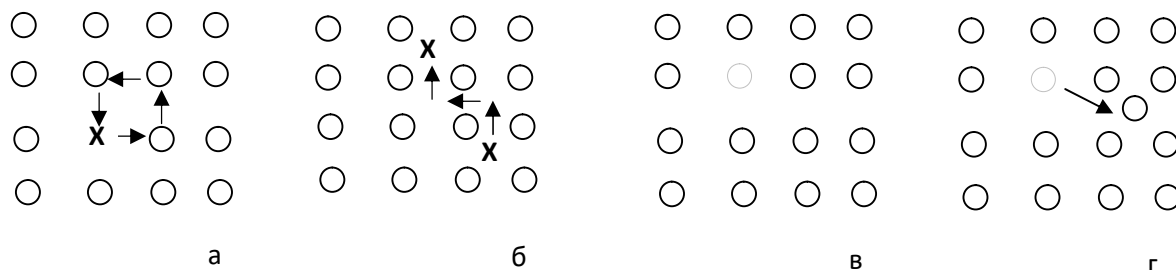


Рис. 3.1. Механизмы диффузионного перемещения в конденсированной фазе примеси: замещения (а) и внедрения (б), точечные дефекты в кристалле – вакансии (в) и дефект Френкеля (г)

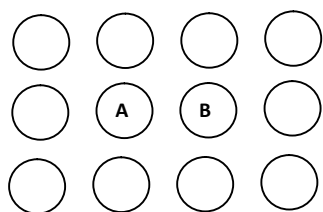


Рис. 3.2. Схема клеточного эффекта

На рис. 3.2 изображена схема, характеризующая клеточный эффект. Значительное время ожидания следующего скачка может использоваться молекулами для протекания реакции. Результатом клеточного эффекта является существенное изменение направления в скорости химической реакции в конденсированной фазе по сравнению с газовой фазой. Так, квантовый выход распада молекул хлора в ходе его облучения светом в газовой фазе близок к единице. Это означает, что при

поглощении света молекула переходит в неустойчивое диссоциативное возбужденное состояние и с единичной вероятностью распадается на два атома. Совершенно другая картина наблюдается при фотолизе хлора в конденсированной фазе. Возбужденное состояние молекулы хлора остается диссоциативным. Однако после распада молекулы образующиеся атомы хлора остаются рядом с друг другом в соседних узлах квазикристаллической решетки. Окружающие молекулы матрицы не позволяют им немедленно покинуть место своего рождения. За время ожидания диффузионного скачка атомы размещают имеющуюся у них избыточную энергию на тепловое движение молекул среды и получают возможность вновь образовать устойчивую молекулу хлора в основном состоянии, т.е. рекомбинировать. В результате квантовый выход диссоциации хлора в жидкости и твердой фазе уменьшается на два-три порядка.

Клеточный эффект может существенным образом сказаться на направлении химического превращения. Например, в ходе облучения светом азометана в газовой фазе протекает реакция его фотодиссоциации. В жидкой фазе с квантовым выходом $\approx 0,5$ протекает реакция *транс-цис*-фотоизомеризации и с квантовым выходом $\approx 0,15$ – внутриклеточная реакция с образованием этана и молекулы азота.

Диффузионные закономерности могут быть использованы не только для описания процесса физического перемещения молекул. Например, перемещения протонов в кристаллах воды и других веществ, образующих водородные связи. Необычно высокая электропроводность таких кристаллов объясняется эстафетным переносом протона от одной молекулы к другой по направлению водородной связи. Детальные расчеты и эксперименты показали, что подвижность протонов в таких средах объясняется наличием квазичастиц – солитонов. На рис.3.3 изображена цепочка молекул воды, связанных водородными связями. Перенос протона по цепочке водородных связей качественно обозначен стрелками. В паре молекул воды с правой стороны этой цепочки протон находится у левой молекулы воды, а с левой стороны цепочки – у правой молекулы воды.

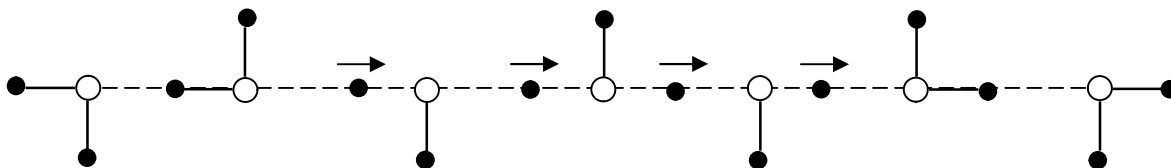


Рис. 3.3. Цепочка молекул воды, связанных водородными связями

В остальных точках цепочки соответствующие протоны находятся в некотором промежуточном состоянии, так что степень переноса протона плавно изменяется вдоль всей цепочки. Таким образом, система протонов образует волну – *солитон*. Такая волна, перемещаясь по кристаллу, демонстрирует свойства, подобные свойствам реальных частиц. Солитон имеет эффективную массу и, следовательно, несет импульс. Размеры солитона определяются характерной длиной волны. Эффективная скорость перемещения солитона и вероятность его рассеяния на дефектах решетки кристалла определяют эффективный коэффициент диффузии солитонов.

Солитон – не единственная квазичастица, известная в физике. Распространение колебательного возбуждения по кристаллу описывается с помощью введения квазичастицы «фонон». Электронное возбуждение в кристаллах может перемещаться, образуя синглетные и триплетные «экситоны». Известны также «поляритоны», «магноны» и т.п. Перемещение этих квазичастиц в некоторых случаях также происходит в соответствии с законами диффузии и описывается диффузионными уравнениями.

3.2. Роль процессов массопереноса в гетерогенных реакциях

Процессы диффузионного перемещения вещества описываются диффузионными уравнениями Фика.

Законы Фика. Рассмотрим процессы диффузии, протекающие в одном направлении – к плоскости поверхности раздела фаз, в сосуде цилиндрической формы в направлении оси цилиндра. Данный тип диффузии наиболее часто встречается в гетерогенных процессах.

Фик Адольф Евгений (Adolf Eugen Fick; 3 сентября 1829 – 21 августа 1901г.) – немецкий физик и физиолог. Фик начал свою работу в изучении математики и физики, прежде чем обрёл склонность к медицине. В 1851 году он получил докторскую степень Марбургского университета в области медицины. В 1855 году он представил закон диффузии Фика. В 1870 году он был первым, кто измерил сердечный выброс, используя то, что сейчас называется принципом Фика. Фику удалось дважды опубликовать свой закон диффузии, так как он применяется в равной степени в физиологии и в физике. Его работа привела к разработке прямого метода Фика для измерения сердечного выброса.



На рис.3.4 заштрихованная область, это область, занимаемая твердым телом, помещенным в раствор; δ – слой раствора, непосредственно прилегающий к поверхности раздела фаз или диффузионный слой. В данном слое выравнивание концентраций происходит только за счет процесса диффузии. В остальной части реакционного пространства выравнивание концентраций может происходить не только диффузионным путем, но и за счет перемешивания, конвекции.

В приповерхностном слое на толщине δ концентрация вещества изменяется от c_s до c . При диффузии концентрация и градиент концентрации являются функцией расстояния и времени. Скоростью диффузии называется количество вещества, перенесенное в единицу времени через единицу площади поперечного сечения среды, в которой происходит диффузия. Это количество вещества также называют диффузионным потоком j . Количество вещества dm , проходящее при диффузии через площадь S за время dt , пропорционально произведению площади, времени и градиента концентрации.

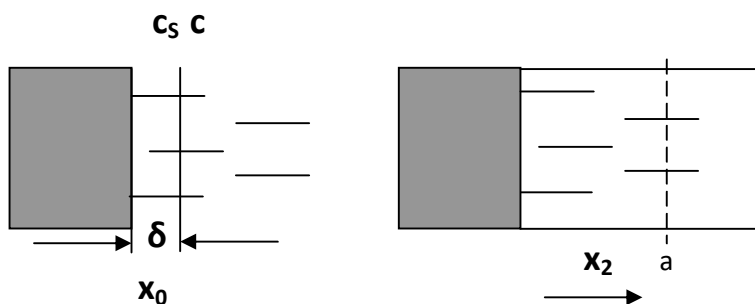


Рис. 3.4. Изменение градиента концентрации и градиента концентрации по толщине слоя и во времени

Коэффициент пропорциональности D носит название *коэффициента диффузии* и представляет собой количество вещества, проходящее в единицу времени через единицу площади при градиенте концентрации, равном 1. Размерность коэффициента диффузии ($\text{см}^2/\text{с}$). Так как концентрация диффузионного вещества уменьшается по направлению диффузионного потока, то градиент концентрации имеет отрицательное значение, т.е. dm пропорционально (dc/dx) , и тогда количество вещества, проходящее при диффузии, равно

$$dm = j \cdot S \cdot \tau = -D \cdot S \cdot d\tau \cdot dc/dx. \quad (3.2)$$

Уравнение (3.2) называется первым законом Фика (1855 г.) и связывает величину диффузионного потока j с величиной градиента концентрации dc/dx . Из уравнения (3.2) следует, что величина диффузионного потока равна

$$V_d = j = \frac{dm}{S d\tau} = -D \frac{dc}{dx}. \quad (3.3)$$

Коэффициент диффузии в изотропных средах является скалярной величиной. Однако если рассматривать анизотропные материалы (кристаллы, растянутые полимеры, биологические мембраны и т.п.), то необходимо учесть, что диффузионные перемещения по различным направлениям такого материала протекают с различной скоростью.

Для определения скорости диффузии необходимо знать зависимость между концентрацией, временем и расстоянием или линейной координатой диффузии. Данная зависимость выражается вторым законом Фика, который базируется на следующих рассуждениях.

Рассмотрим диффузию вещества в направлении оси x в трубке с площадью поперечного сечения $S = 1 \text{ см}^2$. Вырежем в трубке две площади S_1 и S_2 , находящиеся на расстоянии dx (рис.3.5).

В единицу времени через площадку S_1 пройдет m_1 вещества. Часть вещества может остаться в объеме $S_1 \cdot dx$, вследствие чего через площадку S_2 пройдет меньшее количество вещества m_2 . Разность диффузионных потоков приведет к тому, что в единицу времени в объеме $S \cdot dx$ накопится $(m_1 - m_2)$ вещества.

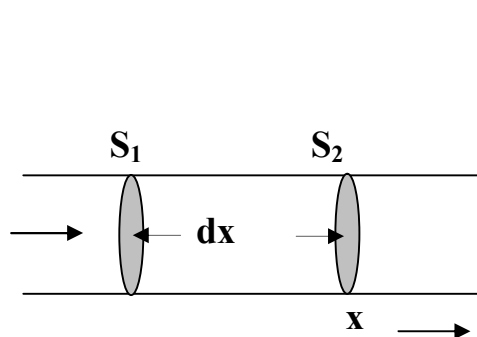


Рис. 3.5. Диффузия вещества вдоль оси x в трубке с поперечным сечением, равным 1

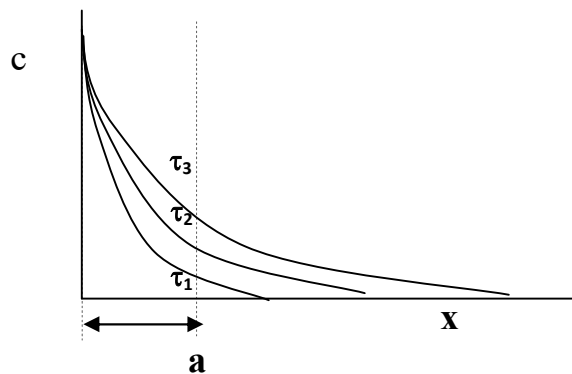


Рис. 3.6. Изменение концентрации в различные периоды времени при односторонней диффузии

В результате этого концентрация в объеме dx изменится на величину dc . Увеличение количества вещества в объеме dx за время $d\tau$ будет равно $dc \cdot dx$. В единицу времени увеличение количества вещества в объеме dx будет равно $dc \cdot dx/d\tau$. Следовательно,

$$m_1 - m_2 = \frac{dc}{d\tau} dx. \quad (3.4)$$

С учетом уравнения (3.3) можно записать

$$m_1 - m_2 = -D \frac{\partial}{\partial x} c + D \frac{\partial}{\partial x} \left(c + \frac{dc}{dx} dx \right) = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx. \quad (3.5)$$

Сопоставление уравнений (3.4) и (3.5) дает уравнение (3.6):

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=a} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_{x=a}. \quad (3.6)$$

Следует учесть, что концентрация и, следовательно, градиент концентрации меняются в зависимости от времени и расстояния. Поэтому уравнение (3.6) справедливо для любого, но постоянного сечения, находящегося на расстоянии $x = a$ от диффузионной границы. Уравнение (3.6) называется вторым законом Фика, который показывает зависимость скорости изменения концентрации в слое от градиента концентрации в данном слое $(dc/dx)_{x=a}$:

$$V_x = \left(\frac{\partial c}{\partial \tau}\right)_{x=a}. \quad (3.7)$$

На рис. 3.6 показан один из возможных случаев изменения концентрации в различные периоды времени τ_1, τ_2, τ_3 при односторонней диффузии в одном измерении из бесконечного источника. Положение ординаты на рис. 3.6 совпадает с границей «раствор-растворитель» – точка X_2 на рис. 3.5. Отрезок a на оси абсцисс (рис. 3.6) отвечает сечению растворителя или раствора, находящемуся на расстоянии a от границы начала диффузии. Величина $(\partial^2 c / \partial \tau^2)_{x=a}$ характеризует изменение градиента концентрации в слое в момент времени τ .

Изменение концентрации в слое, находящемся на расстоянии a (рис. 3.6) от начальной точки v диффузии, во времени представлено на рис. 3.7. Для расчета V_d и V_x необходимо знать вид функциональной зависимости $c = f(x, \tau)$, связанной с конкретными условиями протекания процесса диффузии, определяющими начальные и граничные условия решения дифференциального уравнения (3.6), которое является параболическим дифференциальным уравнением типа уравнения Фурье. При его решении приходится сталкиваться с двумя различными типами диффузионных процессов: а) *стационарное состояние диффузионного потока*; б) *нестационарное состояние диффузионного потока*.

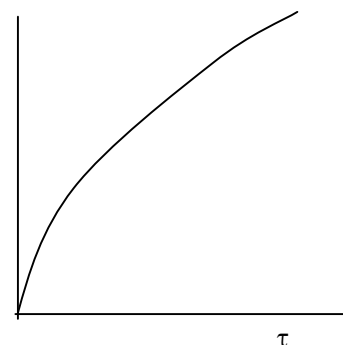


Рис. 3.7. Вид функциональной зависимости $c=f(x, \tau)$

Рассмотрим подходы к описанию процессов, протекающих в условиях стационарной и нестационарной диффузии.

Кинетика процессов в условиях стационарности диффузионного потока

Гетерогенные процессы при стационарной конвективной диффузии осуществляются в перемешиваемых растворах. Согласно законам гидродинамики поток жидкости вблизи поверхности твердого тела тормозится, причем слой жидкости молекулярных размеров, прилегающий к поверхности, прочно удерживается на ней и не перемещается относительно нее (рис.3.8, а).

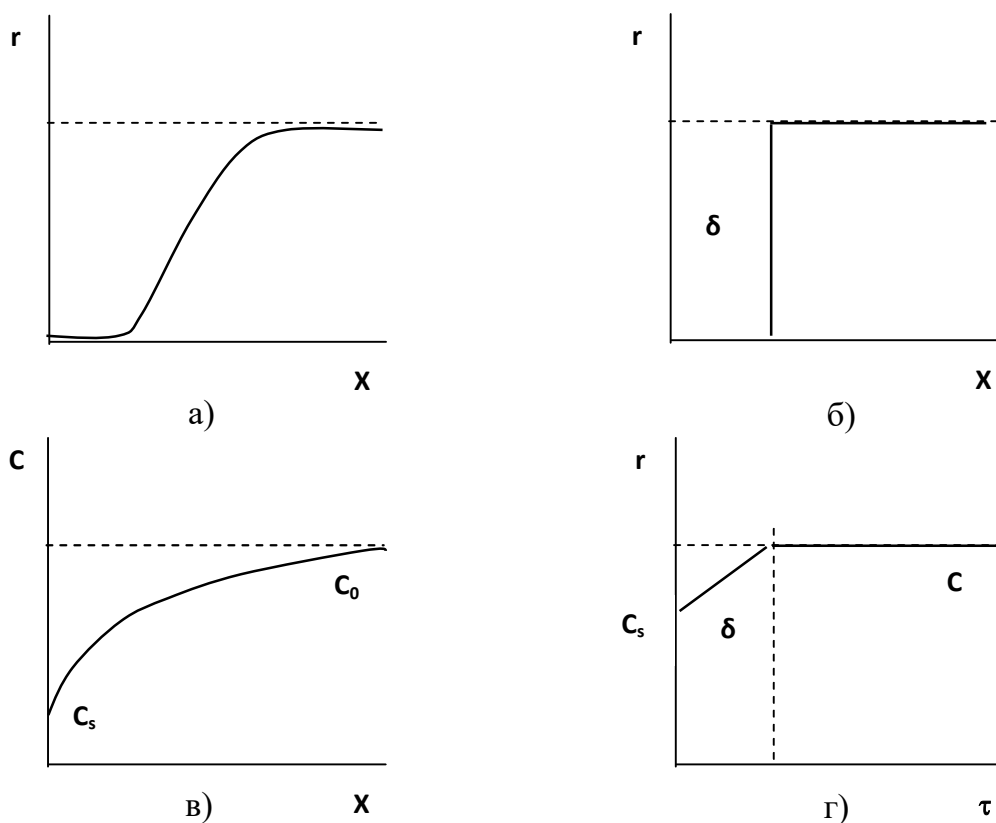


Рис. 3.8. Изменение скорости потока раствора (а, б), текущего вдоль поверхности и концентрации реагентов в растворе (в, г) с расстоянием от реакционной поверхности твердого тела при протекании гетерогенной реакции, лимитируемой процессом стационарной конвективной диффузии

Если раствор перемещается относительно реагирующей поверхности твердого тела, то реагент доставляется из раствора к ней за счет конвекции и диффузии – конвективная диффузия. Математические выражения для скорости гетерогенных процессов при стационарной конвективной диффузии получаются обычно очень сложными. Поэтому рассмотрим приближенную теорию конвективной стационарной диффузии по Нернсту.

Предположим, что вблизи поверхности твердой фазы имеется гипотетический неподвижный слой толщиной в несколько тысяч молекулярных размеров, так называемый эффективный диффузионный слой толщиной δ , через который доставка вещества к поверхности осуществляется только за счет диффузии, а внутри слоя δ конвекция отсутствует (рис. 3.8, б). Концентрация вещества в эффективном диффузионном слое на границе с раствором равна концентрации c в объеме раствора, внутри диффузионного слоя концентрация вещества падает до некоторой величины c_s . Эффективная толщина диффузионного слоя не имеет физического смысла и представляет собой эмпирический коэффициент.

Стационарное состояние диффузионного потока характеризуется тем, что в элементе объема dx (рис. 3.5) в единицу времени количество вещества остается постоянным. При стационарном потоке распределение концентраций диффундирующего вещества в направлении диффузионного потока остается постоянным.

В различных точках объема количество вещества различно, т.е. $dc/dx \neq 0$, так как в противном случае диффузионный процесс не шел бы. При стационарном состоянии процесса концентрация в каждом элементе объема остается постоянной во времени, т.е.

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=a} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_{x=a} = 0. \quad (3.8)$$

При граничных условиях: $c = c_s$ при $x = 0$ для любого τ , $c = c_1$ при $x = \delta$ для любого τ .

Из уравнения (3.8) следует, что $\partial c / \partial x = A$ и $c = A \cdot x + B$, где A и B постоянные интегрирования. Приняв $x = 0$, найдем $B = c_s$, тогда

$$c = \frac{c_s - c_1}{\delta} x + c_1. \text{ и } \frac{c - c_1}{c_s - c_1} = \frac{x}{\delta} \quad (3.9)$$

или

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c_s - c_1}{\delta} = \text{const.} \quad (3.10)$$

Из уравнений (3.9), (3.10) следует, что при стационарном состоянии потока для любого момента времени концентрация диффундирующего вещества есть линейная функция расстояния.

На рис.3.9, б показано распределение концентрации в диффузионном слое толщиной δ при стационарном состоянии потока. Для строгого выполнения стационарности необходимо, чтобы концентрация на границах диффузионного слоя была постоянной. Строго это условие выполняется чрезвычайно редко, например, для случая, схематично изображенного на рис. 3.9, а.

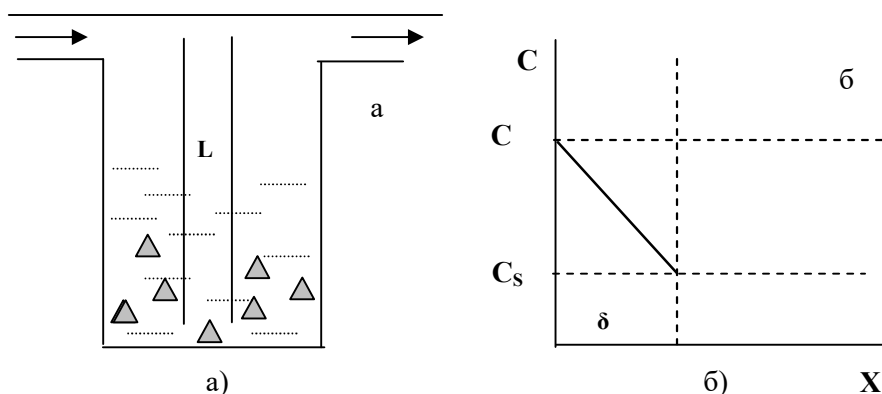


Рис. 3.9. Модель реактора идеального вытеснения с гетерогенной фазой (а), распределение концентрации в диффузионном слое толщиной δ в стационарном потоке (б)

На рис. 3.9, а трубка L , открытая с двух концов, помещенная в сосуд с насыщенным раствором соли. Через отводы в верхней части сосуда непрерывно протекает растворитель, и после истечения некоторого времени в трубке L устанавливается стационарный диффузионный поток. Концентрация растворенного вещества линейно уменьшается с высотой от концентрации насыщения до нуля и не меняется во времени. Близкими к стационарным, например, являются

процессы растворения кристаллов в большом количестве растворителя при интенсивном перемешивании, растворение металлов в кислотах, электролитическое выделение металлов. При интенсивном перемешивании концентрацию вещества в объеме можно принять или приближенно равной нулю (при растворении кристаллов, если концентрация насыщения достаточно велика), или постоянной в объеме, а у поверхности равной нулю (растворение металлов). Скорость диффузии при стационарном потоке, отнесенная к 1 см^2 поверхности, согласно уравнениям (3.3), (3.10) равна

$$V_d = -D \frac{dc}{dx} = D \frac{c - c_s}{\delta} \quad (3.11)$$

или с учетом поверхности

$$V_d = -DS \frac{dc}{dx} = DS \frac{c - c_s}{\delta}. \quad (3.12)$$

Уравнение вида (3.12) было получено А.Н. Шукаревым экспериментально для процесса растворения. Знак минус в уравнении указывает на то, что процесс диффузии направлен в сторону понижения концентрации.

Определим значение экспериментально определяемой константы скорости реакции, если диффузия является скоростью определяющей – лимитирующей стадией процесса. Примем, что c – концентрация вещества в объеме V литров раствора, c_s – концентрация вещества у поверхности твердой фазы (рис. 3.9). За время $d\tau$ через диффузионный слой пройдет dm вещества, тогда изменение концентрации в растворе объемом V будет равно: $dc = dm/V$. Скорость реакции, определяемая экспериментально по убыли концентрации вещества в растворе, будет равна

$$V_{\text{эк}} = -\frac{dc}{d\tau} = \frac{dm}{V \cdot d\tau} = \frac{V_d}{V}. \quad (3.13)$$

Для необратимой реакции концентрация вещества у поверхности раздела $c_s = 0$, как, например, это имеет место для концентрации ионов водорода при растворении металлов в кислотах. Тогда

$$V_{\text{эк}} = \frac{V_d}{V} = \frac{DS}{V \cdot \delta \cdot c}. \quad (3.14)$$

Если скорость стационарного процесса определяется скоростью диффузии, то реакция всегда будет идти по первому порядку независимо от его истинного значения, а экспериментальная константа скорости будет равна

$$\beta = \frac{D}{\delta} \text{ и } k_3 = \frac{DS}{\delta V} = \frac{\beta S}{V}. \quad (3.15)$$

Согласно выражению (3.15), экспериментальная константа скорости является величиной, зависящей от величины поверхности раздела фаз S , объема раствора V , толщины диффузионного слоя δ . Толщина диффузионного слоя в значительной степени может изменяться с изменением скорости перемешива-

ния, стремясь к некоторой постоянной величине – неподвижный пристенный слой, не поддающийся непосредственному экспериментальному определению.

Увеличение экспериментальной константы скорости в зависимости от перемешивания является свидетельством диффузионного характера процесса. Отсутствие изменения экспериментальной константы скорости процесса при увеличении интенсивности перемешивания жидкости не является еще окончательным доказательством чисто кинетического характера процесса. Толщина диффузионного слоя может быть порядка $0,01 \div 0,05$ мм и меньше, и для заметного изменения ее размера требуется достижение очень больших скоростей перемещения жидкости. Кроме того, уменьшение толщины диффузионного слоя, как показывает опыт, замедляется с возрастанием скорости перемешивания.

Удельная поверхность контакта фаз существенно зависит от гидродинамического режима в аппарате, т.е. от интенсивности перемешивания. Так, в аппарате с мешалкой, снабженном отражательными перегородками, препятствующими вращению жидкости в целом, поверхность контакта фаз при прочих равных условиях пропорциональна числу оборотов мешалки в третьей степени.

В барботажных аппаратах поверхность зависит от линейной скорости газа в свободном сечении колонны: при небольшом ее значении поверхность контакта растет примерно пропорционально линейной скорости, а затем резко замедляется. Из этого очевидно, что и объемная скорость массопередачи зависит от гидродинамических условий в аппарате, определяющих возможность интенсификации процессов.

Экспериментально наблюдаемые скорости многих процессов определяются скоростью стационарного диффузионного потока и подчиняются уравнениям (3.13), (3.14). Например, скорость растворения в воде бензойной кислоты, хлористого свинца, уксуснокислого серебра и ряда других кристаллов может быть выражена уравнением:

$$dc/d\tau = \beta S(c_n - c), \quad (3.16)$$

где c_n – концентрация насыщения; β – константа внешнего массопереноса, имеющая близкие значения для различных веществ при одних и тех же скоростях перемешивания.

Для процессов, лимитируемых диффузией, характерны низкие значения энергии активации – $8 \div 20$ кДж/моль, температурный коэффициент диффузии находится в пределах $1,1 \div 1,5$, причем, чем меньше коэффициент диффузии, тем больше его температурный коэффициент. Полагая, что толщина диффузионного слоя не зависит от температуры, для температурного коэффициента константы скорости реакции получим

$$\frac{d \ln k_0}{d\tau} = \frac{d \ln D}{d\tau} = \frac{E_a}{RT^2}. \quad (3.17)$$

Согласно уравнению (3.17), при $T = 300$ К с учетом: $D_{T+10}/D_T = 1,5$ энергия активации процесса равна 30 кДж/моль.

Рассмотрим кинетические зависимости для случая, когда константы скоростей диффузии и химического превращения соизмеримы. Количество веще-

ства, доставляемого 1 см² поверхности в единицу времени за счет диффузии равно

$$m = D(c - c_s)/\delta = \beta(c - c_s), \quad (3.18)$$

где β – константа диффузии; δ – толщина диффузионного слоя.

Если принять, что реакция на поверхности протекает по первому порядку, то скорость химического превращения на поверхности будет определяться как $dc_s/d\tau = kc_s$, но величина c_s экспериментально неопределима. При условии равенства скоростей диффузии и химического превращения будем иметь

$$\beta(c - c_s) = kc_s \text{ или } \beta c - \beta c_s = kc_s, \quad (3.19)$$

тогда $c_s = \frac{\beta c}{\beta + k}$.

Удельная скорость реакции, или скорость, отнесенная к единичной поверхности, может быть рассчитана по уравнению (3.20):

$$r_{уд} = \frac{k\beta c}{\beta + k} = k_{эф} c. \quad (3.20)$$

Если $\beta \ll k$, $r_{уд} = kc$ – реакция протекает в кинетической области, если $\beta \gg k$, $r_{уд} = \beta c$ – реакция протекает во внешнедиффузионной области, и ее скорость определяется подводом вещества к поверхности, уменьшение скорости будет определяться внешнедиффузионным торможением, если $\beta \approx k$ – реакция протекает в переходной области, и скорость суммарного процесса зависит от скоростей обеих рассматриваемых стадий. Во внешнедиффузионной области реакция любого порядка будет подчиняться кинетическому уравнению первого порядка, так как в этой области $r_{уд} = \beta c$. Константа внешнего массопереноса слабо зависит от температуры, от линейной скорости газового потока и уменьшения размеров частиц, скорости перемешивания, аэрации. С ростом температуры, вследствие увеличения скорости химического превращения, диффузионное торможение будет усиливаться. Уравнение $r_{уд} = \beta c$ называют *внешнедиффузионной областью*, а соответствующее снижение скорости – *внешнедиффузионным торможением*. Скорость подвода вещества к границе раздела фаз растет с уменьшением толщины диффузионного слоя δ . Толщина диффузионного слоя уменьшается с ростом интенсивности перемешивания. Аппарат внешней диффузии используют в случае, когда диффузия происходит при отсутствии химической реакции на всем пути диффузии, т.е. реакция осуществляется лишь в конце пути.

В уравнении (3.20) фигурирует эффективная константа или общий коэффициент массопередачи, включающий константу внешнего массопереноса β и кинетическую константу скорости k .

Не исключен вариант, когда в перемешиваемой жидкости неподвижный слой отсутствует и осуществляется процесс конвективной диффузии (рис.3.8, в, г). В связи с этим для теоретического расчета доставляемого вещества необходимо учитывать не только диффузию, но и конвекцию. В теории конвективной

диффузии понятие эффективной толщины диффузионного слоя имеет физический смысл и представляет собой комбинацию физико-химических величин: D , n , δ , η и пр.

В литературе можно найти выражения для расчета скорости стационарных гетерогенных процессов, лимитируемых конвективной диффузией, а также для струи, набегающей на край пластины, для потока жидкости внутри цилиндрической трубки и т.п.

Кинетика процессов в условиях нестационарности диффузионного потока

Для нестационарного состояния диффузионного потока вид зависимости скорости диффузии от градиента концентрации может быть различным и зависеть от условий протекания диффузионных процессов. Рассмотрим различные случаи нестационарных диффузионных процессов: а) диффузия из раствора с постоянной концентрацией в бесконечно большой объем растворителя; б) диффузия из бесконечно большого объема раствора в бесконечно большой объем растворителя. Первый случай реализуется, например, в процессах растворения кристаллов в отсутствие перемешивания, т.е. имеем в достаточно большом объеме растворителя постоянную концентрацию раствора у поверхности кристаллов – насыщенный раствор; другими примерами могут быть также диффузия из насыщенного раствора в растворитель, диффузия кислорода воздуха в раствор или в металлы при процессах образования окарины; диффузия воды в твердые тела и пр. Для этих случаев граничными условиями будут: $c = c_s$ при $x < 0$ для всех τ , $c = 0$ при $x > 0$ для τ_0 , $c = f(x, \tau)$ для $x > 0$ и $\tau > 0$.

Решение уравнения Фика для этого случая имеет вид:

$$c = c_0 \left(1 - 2I/\sqrt{\pi} \right), \quad (3.21)$$

где c_0 – концентрация вещества в растворе; c – концентрация вещества в растворителе на расстоянии x от диффузионной границы к моменту времени τ ; I – интеграл вероятности.

$$I = \int_0^I e^{-I^2} dy, \text{ причем } I^2 = \frac{x^2}{4D\tau}. \quad (3.22)$$

Интеграл вероятности может быть разложен в ряд, и тогда

$$c = c_0 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{x}{\sqrt{4D\tau}} - \frac{x^3}{1! \cdot 3 \cdot (\sqrt{4D\tau})^3} + \dots \right) \right]. \quad (3.23)$$

Из уравнения (3.23) можно найти выражения для скорости диффузии r_d , скорости изменения концентрации в слое r_x и скорости перемещения слоя заданной концентрации r_c :

$$r_c = \frac{dx}{d\tau} c. \quad (3.24)$$

На рис. 3.10 показаны расстояния x_i , характеризующие достижение заданного значения концентрации c .

Скорость перемещения слоя заданной концентрации характеризует изменение во времени величины расстояния от диффузионной границы, на которой концентрация достигает заданного значения концентрации c .

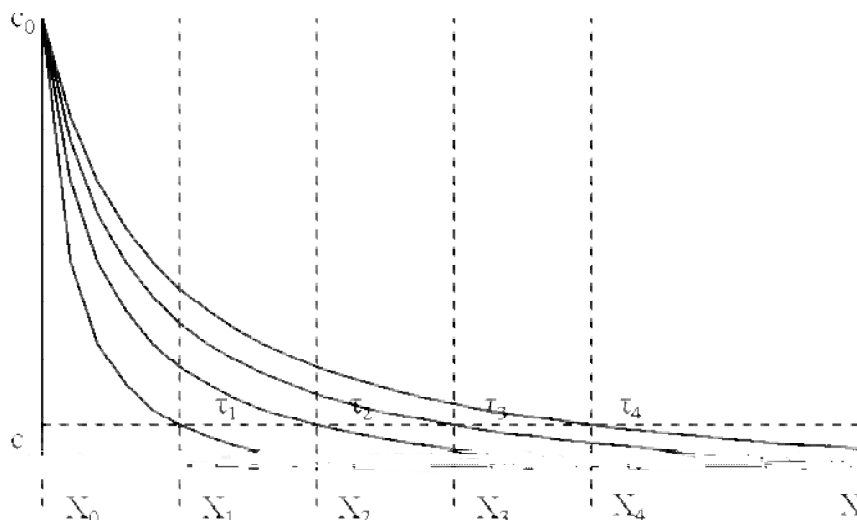


Рис. 3.10. Расстояния x_1, x_2, x_3, x_4 , на которых по прошествии времени $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ концентрация диффундирующего вещества достигает заданного значения c

Ограничиваясь в уравнении (3.23) только первым членом разложения, получим

$$r_d = \frac{c_0 D}{\sqrt{\pi D \tau}}. \quad (3.25)$$

Количество вещества Q , прошедшее за время τ через 1 см^2 поверхности раздела, можно найти взяв интеграл от выражения (3.24) в пределах от 0 до τ .

$$Q = \int_0^\tau \frac{c_0 D d\tau}{\sqrt{\pi D \tau}} = 2c_0 \sqrt{\frac{D \tau}{\pi}}. \quad (3.26)$$

Используя уравнение (3.25) и ограничиваясь первым членом уравнения, получим

$$c = c_0 - \frac{2c_0 x}{\sqrt{4\pi D \tau}}. \quad (3.27)$$

Найдем

$$r_v = \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{c_0 x}{\tau \sqrt{4\pi D \tau}} = \frac{c_0 - c}{2\tau}. \quad (3.28)$$

Коэффициент диффузии в жидкостях может быть рассчитан по уравнению Стокса-Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R}, \quad (3.29)$$

где k – константа Больцмана; R – газовая постоянная; T – температура; η – вязкость.

Таким образом, скорость гетерогенных процессов зависит от размеров и состояния поверхности раздела фаз, а также от скорости их относительного движения. Как правило, гетерогенные процессы протекают в несколько стадий.

Кроме основного процесса, протекающего на поверхности раздела фаз, обязательно протекают стадии подвода к этой поверхности исходных веществ и отвода от неё продуктов реакции. Так как эти стадии протекают последовательно, скорость суммарного процесса определяется наиболее медленной стадией. Если определяющей является стадия химической реакции на поверхности раздела фаз, то гетерогенный процесс описывается законами химической кинетики и, значит, протекает в кинетической области. Если определяющей наиболее медленной стадией является подвод и отвод веществ, то гетерогенный процесс описывается законами диффузии, т.е. он протекает в диффузионной области.

В практическом отношении очень существенно, что кинетика гетерогенных процессов зависит от способа их проведения. Так, испарение воды в воздух в замкнутом сосуде или испарение воды в потоке проходящего под ней воздуха различаются тем, что в последнем случае одна из фаз непрерывно перемещается относительно другой.

Иначе происходят процессы в условиях, при которых обе фазы непрерывно обновляются и перемещаются одна относительно другой. Например, в условиях ректификационной колонны или доменной печи скорость процесса увеличивается, если обе фазы непрерывно обновляются и перемещаются относительно друг друга.

В настоящее время в промышленности – химической, фармацевтической, металлургической и др. – получил распространение метод проведения процесса во взвешенном («кипящем») слое. При этом методе взаимодействующий газ подается снизу сквозь слой мелкозернистого материала с такой скоростью, что частицы переходят во взвешенное состояние. Находясь в непрерывном движении, они обеспечивают постоянное перемешивание фаз и высокую интенсивность процесса.

3.3. Внутридиффузионное торможение

При протекании гетерогенных процессов в системе газ – твердое тело или жидкость – твердое тело, тело часто имеет пористую структуру с развитой внутренней поверхностью. Для достижения участков внутренней поверхности реагенты должны продиффундировать к ней сквозь поры. Если скорость диффузии в порах соизмерима со скоростью химической реакции на стенках пор, то говорят, что процесс протекает во *внутридиффузионной области*, которая характеризуется своими особенностями. В этой области протекания процесса скорость подвода реагентов к поверхности твердого тела превышает скорость реакции. Поэтому концентрация на поверхности c_s не отличается от концентрации в объеме. Однако внутренние участки активной поверхности могут не принимать участия в реакции благодаря замедленности диффузии реагентов внутрь пор. Для этой области существенно то, что при изменении скорости реакции меняется глубина работающего слоя.

Задача о кинетике реакций во внутридиффузионной области была впервые решена Л.Д. Зельдовичем. В наиболее простом случае задачу о диффузии в бесконечный слой пористого тела можно рассматривать как квазинепрерывную

среду, характеризующуюся эффективным коэффициентом диффузии $D_{эф}$. Рассмотрим только краткие выводы, которые следуют из решения этой задачи. Эффективная константа скорости реакции равна

$$k_{эф} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} D_{эф} k, \quad (3.30)$$

где n – порядок реакции; k – удельная константа скорости реакции.

Глубина L проникновения реакции внутрь пористого тела зависит от эффективного коэффициента диффузии, константы скорости реакции и удельной поверхности:

$$L \propto \sqrt{\frac{D_{эф}}{k \delta_v}}, \quad (3.31)$$

где δ_v – удельная поверхность единицы объема пористого тела.

Наблюдаемая скорость реакции оказывается пропорциональной квадратному корню из истинной константы скорости. Как уже отмечалось, коэффициент диффузии слабо зависит от температуры: для жидких и газовых сред он увеличивается с ростом температуры на 10 °С примерно на 20 %. Характер зависимости D от температуры приближенно описывается уравнением $D = D_0 \cdot e^{-E_d/RT}$, аналогичным уравнению Аррениуса. Величина энергии активации

диффузионного процесса E_d обычно не превышает 5÷20 кДж/моль, что меньше энергии активации большинства химических реакций. По этой причине температура намного слабее влияет на скорость диффузионных процессов, чем химических, и при повышении температуры гетерогенная реакция может перейти из кинетической области в диффузионную. Влияние температуры на константу скорости гетерогенной реакции иллюстрирует кривая, приведенная на рис. 3.11.



Рис. 3.11. Зависимость константы скорости от температуры для гетерогенной реакции в линейных координатах уравнения Аррениуса

При протекании процесса во внутريدиффузионной области кажущаяся энергия активации вдвое меньше энергии активации в кинетической области, а порядок реакции – средний между истинным, или ее порядком в кинетической области, и первым.

Зависимость, приведенная на рис. 3.11, отражает две основные области протекания реакции – кинетическую и диффузионную. Однако зависимость может быть более сложной, имеющей 4 участка, и носит название *кривой Я.Б. Зельдовича*. Подобные зависимости особенно характерны для гетерогенно-каталитических реакций.

Для данных реакций можно выделить пять основных областей:

– *внешидиффузионная* – скорость процесса в целом определяется скоростью диффузии реагентов из потока к внешней поверхности зерна катализатора или скоростью диффузии продуктов от нее в поток;

– *внутридиффузионная* – скорость процесса лимитируется диффузией реагентов от внешней поверхности зерна катализатора к внутренней его поверхности, или, наоборот, для продукта реакции;

– *внешикинетическая* – лимитируемая самой химической реакцией на внешней поверхности зерна катализатора. Это возможно, если ее скорость значительно превосходит скорость внутренней диффузии, но значительно меньше скорости внешней диффузии;

– *внутрикинетическая* – скорость процесса определяется скоростью химической реакции, причем последняя протекает и на внутренней поверхности зерна катализатора, что возможно, когда химическая реакция идет значительно медленнее и внешней и внутренней диффузии;

– *сорбционная* – скорость определяется адсорбцией реагента или десорбцией продукта.

Строгие границы между областями отсутствуют, они перекрываются переходными областями, в которых сочетаются закономерности для разных областей.

Гетерогенные реакции с образованием новой фазы. Стадии: адсорбция, химическая реакция, образование центров и фронта реакции

При рассмотрении кинетики гетерогенных процессов предполагалось, что между взаимодействующими фазами имеется поверхность раздела и при этом не происходит образование новой фазы. Во многих практически встречающихся процессах так и бывает, например, при испарении жидкости или твердого вещества из насыщенного раствора на имеющихся уже кристаллах этого вещества, конденсации пара на поверхности данной жидкости. Однако в ряде случаев в гетерогенных процессах образуются новые конденсированные фазы. При этом новая фаза сначала появляется в виде небольших кристаллов или капелек – зародышей, которые обладают избыточным запасом энергии и поэтому в дальнейшем самопроизвольно объединяются.

Образование зародышей новой фазы происходит в результате флуктуаций, т.е. самопроизвольного отклонения от равновесного распределения молекул. Это имеет место, например, при выделении растворенного вещества из пересыщенного раствора, конденсации жидкости из пересыщенного пара в его объеме или кипении жидкости (образование пузырьков пара внутри объема жидкости), протекании соответствующих химических реакций. Во всех этих случаях новая фаза возникает первоначально в виде частиц очень малого размера, что может вносить значительное усложнение в ход процесса. Теория процессов, связанных с образованием новых фаз, разработана Гиббсом, Френкелем, Даниловым, Фольмером и др. Рассмотрим кратко кинетику кристаллизации жидкостей. В теории кристаллизации считается, что скорость образования кристаллических зародышей зависит от вероятности W их образования путем

флуктуаций и скорости доставки u молекул вещества внутри жидкости к поверхности зародыша:

$$r = k_1 W \cdot u, \quad (3.32)$$

где k_1 коэффициент пропорциональности, а величины W и u выражаются уравнениями:

$$W = k_2 e^{-\frac{A}{RT}}; \quad u = k_3 e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (3.33)$$

Зародышеобразование является начальной стадией формирования дисперсных фаз в гомогенных системах. Зародыши возникают в пересыщенных парах или растворах самопроизвольно вследствие химических или межмолекулярных взаимодействий компонентов гомогенных фаз. Основной особенностью процесса являются термодинамические затруднения в возникновении и росте частиц новой фазы, вызванные избыточной поверхностной энергией зародышей. Поэтому закономерности зародышеобразования и формирования гетерогенных фаз заданной степени дисперсности непосредственно связаны с величиной и энергией межфазной поверхности.

Рассмотрим термодинамические закономерности образования зародышей в процессе конденсации жидкости из пересыщенного пара.

В общем случае изменение энергии Гиббса процесса конденсации $\Delta_r G$ может быть рассчитано из соотношения:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^f + \Delta_r G^s, \quad (3.34)$$

где $\Delta_r G^f$ – изменение энергии Гиббса при образовании фазы жидкости; $\Delta_r G^s$ – изменение энергии Гиббса, вызванное избыточной энергией поверхности зародыша.

Величину $\Delta_r G^f$ при образовании зародыша объемом V_s можно найти через химические потенциалы жидкости $\mu_{ж}$ и пересыщенного пара $\mu_{п}$:

$$\Delta_r G^f = n_s (\mu_{ж} - \mu_{п}) = \frac{V_s}{V_M} (\mu_{ж} - \mu_{п}), \quad (3.35)$$

где n_s – число молей вещества в зародыше; V_M – мольный объем жидкости.

Разность химических потенциалов уравнения (3.35) представляет собой работу по изотермическому переносу моля вещества из состояния жидкости с давлением насыщенных паров при данной температуре P_s в паровую фазу с давлением P . Тогда уравнение (3.35) можно преобразовать к виду:

$$\Delta_r G^f = \frac{V_s}{V_M} RT \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) = \frac{V_s}{V_M} RT \ln \gamma_i, \quad (3.36)$$

где γ_i – степень пересыщения, численно равная отношению давления пересыщенного пара к давлению насыщенных паров жидкости при данной температуре.

Расчет избыточной энергии поверхности зародыша $\Delta_r G^s$ проводят на основании уравнений равновесия поверхностного слоя с объемными фазами:

$$\Delta_r G^s = \sigma \cdot s, \quad (3.37)$$

где s – поверхность зародыша.

С учетом (3.36), (3.37) выражение для расчета изменения энергии Гиббса в процессе конденсации $\Delta_r G$ можно записать в виде:

$$\Delta_r G = \frac{V_3}{V_M} RT \ln(\gamma_{\pi}) + \sigma s. \quad (3.38)$$

При правильной сферической форме образующегося зародыша уравнение (3.38) легко преобразуется в выражение:

$$\Delta_r G = \frac{4\pi r^3}{3V_M} RT \ln \gamma_{\pi} + 4\pi r^2 \sigma. \quad (3.39)$$

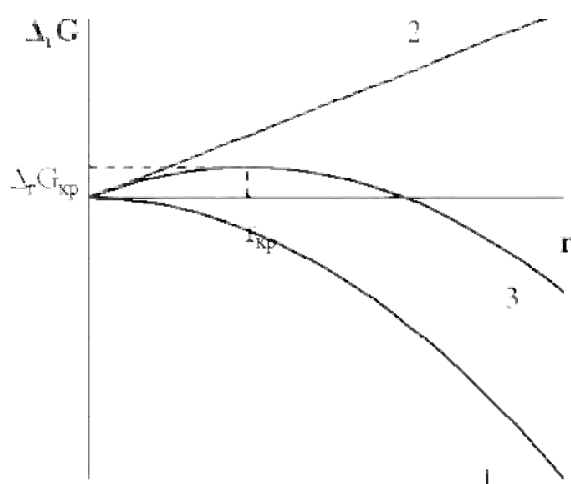


Рис. 3.12. Зависимости изменения энергии Гиббса $\Delta_r G$ объемной фазы 1, величины поверхности 2 и системы 3 от размера зародыша r при конденсации

Проведем анализ уравнений (3.38) и (3.39). Избыточная энергия поверхности зародыша $\Delta_r G^s$ имеет только положительные значения и возрастает пропорционально квадрату радиуса зародыша. Это иллюстрирует кривая 2 на рис. 3.12. Поэтому знак $\Delta_r G$ будет определяться изменением энергии Гиббса

при образовании фазы жидкости $\Delta_r G^f$.

В ненасыщенном паре при $P < P_s$ и $\gamma_{\pi} < 1$ фаза жидкости не может возникнуть самопроизвольно, т.к. величины $\Delta_r G^f$ и изменения энергии Гиббса конденсации независимо от условий проведения процесса будут положительными. Этот случай отвечает условию устойчивости гомогенных газовых фаз и истинных растворов. В пересыщенном паре при $P > P_s$ и $\gamma_{\pi} > 1$ величина $\Delta_r G^f$ определяет отрицательные значения изменения энергии Гиббса. Поэтому *пересыщение объемной фазы служит необходимым условием* возможности самопроизвольности процесса конденсации. В пересыщенных средах изменение энергии Гиббса образования фазы жидкости снижается пропорционально кубу радиуса зародыша.

При определенных значениях радиуса достигается соотношение (3.40) и в системе преимущественно протекает самопроизвольный рост образовавшихся зародышей. Зависимость изменения энергии Гиббса процесса конденсации от радиуса зародыша иллюстрирует кривая 3 на рис.3.12:

$$\left| \frac{V_3}{V_M} RT \ln \gamma_{\pi} \right| > \sigma s. \quad (3.40)$$

Рассмотрим зависимость изменения энергии Гиббса в процессе конденсации от радиуса зародыша более подробно. Первая и вторая производные $\Delta_r G$ по r могут быть найдены из уравнения (3.41)

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial r} \right)_T = -\frac{4\pi r^2}{3V_M} RT \ln \gamma_i + 8\pi r \sigma, \quad (3.41)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta_r G}{\partial r^2} \right)_T = -\frac{8\pi r}{V_M} RT \ln \gamma_i + 8\pi \sigma. \quad (3.42)$$

Из выражения (3.42) следует, что энергия Гиббса процесса конденсации экстремально зависит от радиуса зародыша. Из условия экстремума легко получить соотношение (3.43), связывающее степень пересыщения γ_n с радиусом, соответствующим максимуму изменения энергии Гиббса процесса конденсации $r_{кр}$, или *критическим размером зародыша*:

$$\ln \gamma_n = \frac{2V_M \sigma}{RT} \frac{1}{r_{кр}}. \quad (3.43)$$

В точке экстремума вторая производная отрицательна:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta_r G}{\partial r^2} \right)_T = -\frac{8\pi r}{V_M} RT \ln \left(\frac{2V_M \sigma}{RT \cdot r_{кр}} \right) + 8\pi \sigma = -8\pi \sigma, \quad (3.44)$$

поэтому экстремум на зависимости $\Delta_r G$ от r соответствует максимуму. Таким образом, уравнения (3.41)–(3.44) количественно обосновывают вид зависимости изменения энергии Гиббса процесса конденсации от радиуса зародыша.

Проведенный термодинамический анализ показывает, что конденсация жидкости из пересыщенного пара протекает по следующему механизму. При степенях пересыщения гомогенной фазы ниже дисперсности, отвечающей критическому радиусу $r_{кр}$, в системе постоянно протекает самопроизвольное образование и исчезновение зародышей новой фазы. Поэтому пересыщенный пар или раствор можно рассматривать как гетерогенно–дисперсную систему, в которой присутствуют множество лабильных зародышей переменных размеров ниже критического. При степенях пересыщения, отвечающих (3.43), вероятность образования и исчезновения зародышей становится одинаковой, что и определяет начало конденсации. Дальнейшее повышение степени пересыщения вызывает самопроизвольный рост возникших зародышей, что сопровождается снижением энергии Гиббса, прекращением процесса образования новых зародышей и формированием гетерогенной системы определенной дисперсности. Подобный механизм зародышеобразования является общим для различных типов дисперсных систем.

Выразив критическую степень пересыщения (3.43) из уравнения (3.44), можно найти критическую энергию зародышеобразования $\Delta_r G_{кр}$:

$$\Delta_r G_{кр} = -\frac{4\pi r_{кр}^3}{3V_M} RT \left(\frac{2V_M \sigma}{RT \cdot r_{кр}} \right) + 4\pi \sigma r_{кр}^2 = \frac{4\pi r_{кр}^2 \sigma}{3}. \quad (3.45)$$

Согласно выражению (3.45), $\Delta_r G_{кр}$ равно одной трети избыточной поверхностной энергии зародыша критического размера, что было обосновано еще Гиббсом. Аналогично можно получить уравнение для расчета численных значений критической энергии зародышеобразования:

$$\Delta_r G_{\text{кр}} = -\frac{16\pi V_M^2 \sigma^3}{3(RT \ln \gamma_{\text{п}})^2}. \quad (3.46)$$

Уравнения (3.39) и (3.46) позволяют найти величины энергии Гиббса образования и критический размер зародыша жидкости. Так, при формировании капель воды при 273 К и степени пересыщения, равной 4, в зародыше критического размера, равного 0,8 нм, содержится около 90 молекул воды. Полученные уравнения также показывают, что энергия образования и критический размер зародыша определяются в основном степенью пересыщения. Чем выше степень пересыщения, тем ниже изменение энергии Гиббса зародышеобразования и меньше размеры возникающих зародышей.

Доказано, что уравнения (3.36) и (3.46) могут быть применимы и для процессов зародышеобразования твердой фазы. Однако в этом случае расчет критической энергии образования зародышей затруднен, так как микрокристаллы чаще всего имеют несферическую форму, а экспериментальное определение поверхностной энергии твердой фазы весьма сложно.

Дальнейший рост образовавшегося зародыша с формированием частиц дисперсной фазы описывает статистическая теория Беккера и Деринга, которая базируется на молекулярно-кинетической теории газов.

Согласно положениям данной теории, поток вещества I к поверхности в процессе роста зародыша может быть найден из уравнения:

$$I = \frac{Z}{n_{\text{кр}}} \left(\frac{\Delta_r G_{\text{кр}}}{3\pi RT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{\Delta_r G_{\text{кр}}}{RT} \right), \quad (3.47)$$

где Z – частота соударений молекул в паровой фазе; $n_{\text{кр}}$ – число молекул в зародыше критического размера.

Выразив Z из молекулярно-кинетической теории и используя выражение (3.45) для расчета критического изменения энергии Гиббса в процессе образования зародыша, можно получить основное кинетическое уравнение:

$$I = 2n^2 \delta^2 \left(\frac{RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{16\pi V_M^2 \sigma^3}{3(RT \ln \gamma_{\text{п}})^2} \right), \quad (3.48)$$

где n – число молекул пара в единице объема; δ и M – эффективное сечение молекулы и молекулярная масса конденсирующегося вещества.

Согласно уравнениям (3.47) и (3.48), энергия поверхности и степень пересыщения гомогенной фазы, из которой происходит конденсация, непосредственно связаны со скоростями роста образовавшихся зародышей.

Теория зародышеобразования имеет достаточно разнообразное практическое применение. Закономерности образования и роста зародышей при конденсационном образовании новых фаз лежат в основе кинетики гетерогенных процессов, теории кристаллизации, служат основой для разработки методов получения лиофобных дисперсных систем. Процессы конденсации используются на практике при получении высокодисперсных порошков, аэрозолей, эмульсий и т.д. В некоторых случаях, например, в технологиях производства стекла, разви-

тие зародышеобразования является нежелательным и снижает качество производимого материала. Однако, несмотря на разнообразие процессов конденсации, закономерности образования и роста зародышей зависят от свойств и избыточной энергии образующейся межфазной поверхности, что позволяет утверждать об определяющей роли поверхностных явлений в процессах конденсационного образования новых фаз.

3.4. Кинетическое описание гетерогенных процессов на примере растворения газов

Растворение газа в жидкости, которое не всегда сопровождается химической реакцией, тем не менее, очень удобно в качестве простейшей модели гетерогенного процесса.

Пусть даны газовая фаза в виде сплошного объема V_g или системы пузырьков, жидкая фаза V_j и поверхность раздела фаз S . В газовой фазе концентрация газа A задана как c_g , текущая концентрация газа в жидкости c_j , задача состоит в том, чтобы описать кинетику растворения газа, т.е. описать поведение системы во времени.

Можно выделить следующие основные стадии:

- диффузия газа A к поверхности раздела фаз;
- адсорбция газа A на поверхности границы раздела фаз $r_{ад}$;
- растворение адсорбированного газа A и его диффузия от границы раздела в объем жидкой фазы $r_{раств}$.

Примем, что перемешивание очень интенсивное и концентрация газа у границы раздела фаз и в объеме раствора мало отличаются. Таким образом, диффузия не будет влиять на закономерности процесса, и можно рассматривать совокупность более простых стадий – адсорбции, десорбции и растворения. Во всех перечисленных стадиях присутствует граница раздела фаз S , участие которой выражается через $n_{пов}$ – число частиц на единице поверхности при полном ее заполнении.

Запишем уравнение баланса для единичной поверхности раздела фаз.

Удельная скорость адсорбции газа $r_{ад}$ пропорциональна концентрации c_g и доле поверхности, свободной от адсорбированных молекул $1-\theta$.

$$\frac{dn_g}{Sd\tau} = r_{ад} = k_{ад} c_g (1-\theta) n_{пов}. \quad (3.49)$$

Поток молекул, десорбирующихся в газовую фазу составит

$$\frac{dn_g}{Sd\tau} = r_{дес} = k_{дес} \theta \cdot n_{пов}. \quad (3.50)$$

Если концентрация газа A в растворе далека от насыщения, удельная скорость растворения будет пропорциональна разности между концентрацией в адсорбционном слое и в растворе с поправкой на отношение плотностей. Таким образом, удельную скорость стадии растворения можно записать в виде:

$$r_p = k_p (\theta - c_j / n_j) n_{пов}, \quad (3.51)$$

где n_j – число всех частиц в единице объема жидкой фазы.

Концентрация газа **A** в газовой фазе c_r легко измерима, определение $c_{ж}$ – затруднительно, а θ – невозможно.

Дадим кинетическое описание системы для наиболее трудного случая, когда известно только c_r .

Из баланса материальных потоков можно найти изменение концентрации адсорбированного газа **A** во времени:

$$\frac{n_{\text{пов}} \cdot d\theta}{d\tau} = k_{\text{ад}} c_r n_{\text{пов}} (1 - \theta) - k_{\text{дес}} n_{\text{пов}} \cdot \theta - k_p (\theta - c_{ж}/n_{ж}) n_{\text{пов}}, \quad (3.52)$$

$$\frac{d\theta}{d\tau} = k_{\text{ад}} \cdot c_r + k_p \cdot c_{ж}/n_{ж} - (k_{\text{ад}} \cdot c_r + k_{\text{дес}} + k_p) \theta. \quad (3.53)$$

В уравнение (3.53) входит концентрация газа **A** в растворе $c_{ж}$, которая по смыслу задачи является интегралом от потока газа **A** в жидкость за время опыта, принимая, что при $\tau = 0$ $\theta = 0$, с учетом уравнения (3.51) можно записать:

$$\frac{dc_{ж}}{d\tau} = \frac{r_p S}{V_{ж}} = \frac{k_p \cdot n_{\text{пов}} S}{V_{ж}} \left(\theta - \frac{c_{ж}}{n_{ж}} \right). \quad (3.54)$$

Система приведенных дифференциальных уравнений может быть решена методом Лапласа:

$$\theta = k_{\text{ад}} c_r \left[\frac{K_p}{\nu_1 \nu_2} - \frac{K_p - \nu_1}{\nu_1 (\nu_1 - \nu_2)} e^{-\nu_1 \tau} - \frac{\nu_2 - K_p}{\nu_2 (\nu_2 - \nu_1)} e^{-\nu_2 \tau} \right], \quad (3.55)$$

$$c_{ж} = k_{\text{ад}} c_r K_p n_{ж} \left[\frac{1}{\nu_1 \nu_2} - \frac{e^{-\nu_1 \tau}}{\nu_1 (\nu_1 - \nu_2)} + \frac{e^{-\nu_2 \tau}}{\nu_2 (\nu_2 - \nu_1)} \right], \quad (3.56)$$

$$\nu_1 = \frac{1}{2} \left[k_{\text{ад}} c_r + k_{\text{дес}} + K_p - \sqrt{(k_{\text{ад}} c_r + k_{\text{дес}} + K_p)^2 - 4(k_{\text{ад}} c_r + k_{\text{дес}} + K_p)} \right], \quad (3.57)$$

$$\nu_2 = \frac{1}{2} \left[k_{\text{ад}} c_r + k_{\text{дес}} + K_p + \sqrt{(k_{\text{ад}} c_r + k_{\text{дес}} + K_p)^2 - 4(k_{\text{ад}} c_r + k_{\text{дес}} + K_p)} \right], \quad (3.58)$$

где

$$K_p = \frac{k_p n_{\Gamma}^0 S}{n_{ж}^0 V_{ж}}. \quad (3.59)$$

Предполагается, что концентрация газа не зависит от времени, т.е. система открыта по газу и одинакова в любой точке у поверхности раздела фаз. Если система закрыта по газу, то решение уравнений должно включать и исходное уравнение (3.49). Разность уравнений (3.50) и (3.49) описывает кинетику изменения концентрации **A** в газовой фазе. Зная степень заполнения границы раздела фаз θ , подставляя значение в уравнение (3.54) и проведя дифференцирование можно получить

$$\frac{dc_{ж}}{d\tau} = k_{\text{ад}} K_p n_{ж} c_r \left(\frac{e^{-\nu_1 \tau} - e^{-\nu_2 \tau}}{\nu_2 - \nu_1} \right). \quad (3.60)$$

Уравнения (3.56) и (3.60) являются решением поставленной задачи, т. е. дают кинетическое описание состояния гетерогенной системы.

Закономерности изменения состояния системы определяются значениями двух характеристических времен: $\tau_1 = 1/\nu_1$ и $\tau_2 = 1/\nu_2$. Первое – характеристическое время эволюции системы при квазистационарном протекании процесса, второе – время установления квазистационарного режима.

При условии, что в уравнение (3.56) включено только первое слагаемое – $1/(\nu_1\nu_2)$, оно будет описывать эволюцию системы в стационарном режиме. При условии, что в уравнение (3.56) включены два слагаемых, а именно $1/(\nu_1\nu_2) - e^{-\nu_1\tau}/(\nu_1(\nu_1 - \nu_2))$, оно будет описывать закономерности эволюции системы в квазистационарном режиме, уравнение с учетом всех трех слагаемых: $1/(\nu_1\nu_2) - e^{-\nu_1\tau}/(\nu_1(\nu_1 - \nu_2)) + e^{-\nu_2\tau}/(\nu_2(\nu_2 - \nu_1))$ – будет характерно для описания процесса растворения газа в жидкости в нестационарных условиях. Таким образом, величины, равные $e^{-\nu_2\tau}/(\nu_2 \cdot (\nu_2 - \nu_1)) - e^{-\nu_1\tau}/(\nu_1 \cdot (\nu_1 - \nu_2))$ и $e^{-\nu_2\tau}/(\nu_2(\nu_2 - \nu_1))$, характеризуют отклонения состояния системы от стационарного и квазистационарного режимов соответственно.

Квазистационарный режим может быть достигнут лишь при выполнении условия $\nu_1 \ll \nu_2$ или: $K_p \ll k_{ад} \cdot c_r + k_{дес}$. Тогда для установившегося процесса концентрация адсорбированного газа Λ относительно стадий адсорбции-десорбции, будет близка к равновесной, поскольку стадии адсорбции и десорбции более быстрые, чем переход адсорбированных частиц в раствор.

Таким образом, в начальный нестационарный период процесса поглощаемый газ расходуется в основном на увеличение концентрации его в адсорбционном слое. Одновременно с относительно малой скоростью идет его накопление в растворе, поскольку концентрация адсорбированного газа Λ относительно мала. Кинетика растворения газа описывается уравнениями (3.56) и (3.60). Затем концентрация адсорбированного газа Λ возрастает почти до равновесной, наблюдаемая скорость растворения определяется скоростью перехода адсорбированного газа Λ в раствор – в этом случае процесс в целом квазистационарен, и для описания можно использовать уравнение (3.52) без последнего слагаемого $e^{-\nu_2\tau}/(\nu_2(\nu_2 - \nu_1))$. Процесс можно считать квазистационарным по достижении времени порядка $1/\nu_2$.

Изменение концентрации газа в жидкости и скорости его растворения во времени иллюстрируют зависимости, приведенные на рис.3.13 и рис.3.14.

Согласно данным, приведенным на рис.3.13 и рис.3.14, скорость растворения в начале процесса весьма мала, затем она быстро возрастает, почти до максимального значения, и медленно снижается по мере увеличения концентрации растворяемого газа. Если условие квазистационарности выполнено, то процесс можно считать установившимся.

На рис. 3.13 первая область соответствует заполнению адсорбционного слоя – *нестационарный процесс*, вторая область – растворение газа в жидкости – *квазистационарный процесс*, третья область – донасыщение жидкости газом до значения предела растворимости – *стационарный процесс*.

При практическом проведении процесса нестационарность можно убрать увеличением скорости перемешивания или увеличением скорости аэрации газа в жидкости.

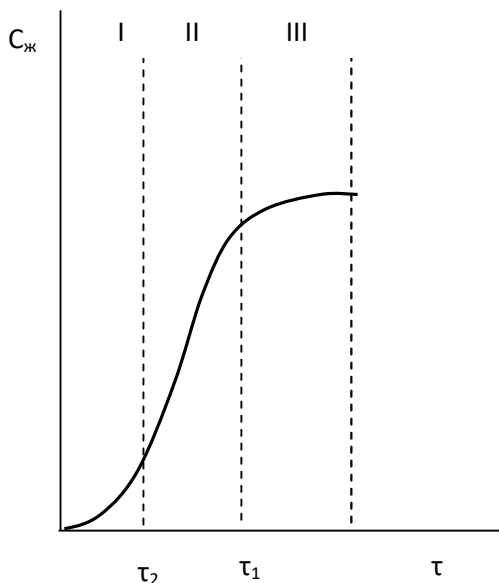


Рис. 3.13. Изменение концентрации газа А в жидкости с течением времени

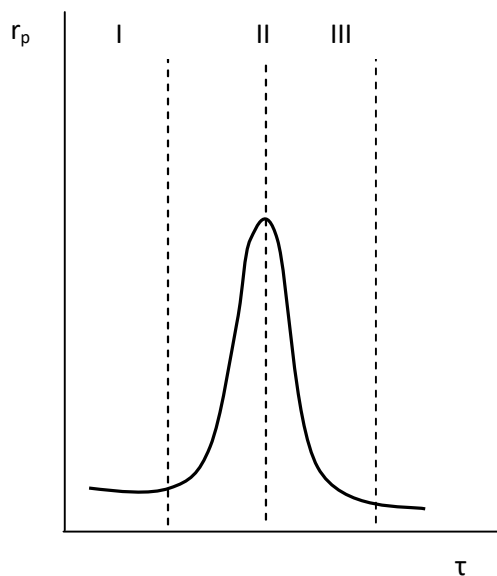


Рис. 3.14. Изменение скорости растворения газа А в жидкости с течением времени

3.5. Растворение твердого вещества в жидкости

Варианты кинетического описания гетерогенных процессов удобно рассмотреть на примере растворения различных красителей. В практическом отношении процесс растворения красителей является одной из основных стадий общего процесса крашения материалов.

Цель кинетического описания заключается в создании модели растворения красителя и получении кинетических уравнений, позволяющих по экспериментальным данным определить основные кинетические и термодинамические параметры этого процесса. В любом случае растворение красителя включает сольватацию поверхностных молекул красителя, разрушение межмолекулярных связей в кристалле и переход сольватированных молекул в раствор.

Процесс может быть активированным и протекать через поверхностные активированные комплексы, включающие поверхностные молекулы красителя и молекулы растворителя.

Скорость перехода молекулы с поверхности в раствор пропорциональна величине поверхности красителя S_k м² и количеству молекул красителя на единице поверхности Z моль/м²:

$$r = kZS_k, \quad (3.61)$$

где r – скорость растворения, моль/с; k – константа скорости, с⁻¹; Z – число молекул, составляющих центры поверхности, с которых происходит растворение, моль/м².

Константа скорости растворения красителя зависит от температуры по уравнению Аррениуса. Энергия активации этого процесса включает в себя теплоты сольватации поверхности красителя и зависит от его химического состава и природы растворителя.

Ниже рассмотрены примеры нескольких простейших моделей процессов растворения на примере красителей.

Кинетика растворения прямого красителя в форме непористого диска

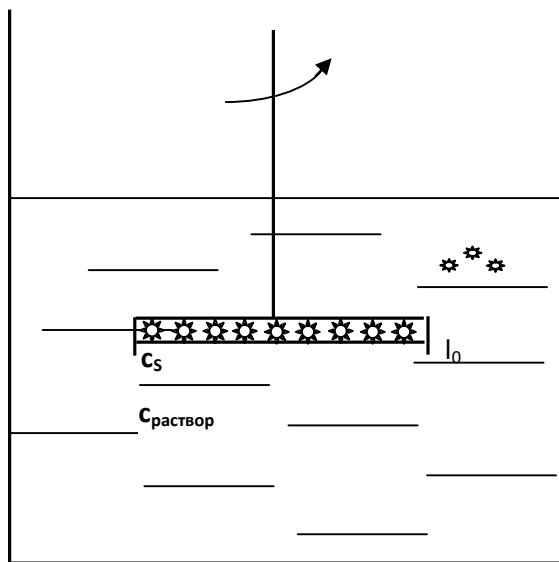


Рис. 3.15. Растворение красителя, запрессованного в виде «таблетки»

Растворимость прямых красителей в водных растворах достаточно высока, поэтому процесс можно считать односторонним. Рассмотрим модель, которая предполагает, что краситель имеет форму «таблетки» толщиной l_0 и поверхностью S_k . Растворение красителя происходит только с одной плоскости, вторая плоскость и торцы «таблетки» защищены от растворения. «Таблетка» помещена в держатель, который вращается в воде или водосодержащем растворителе вокруг оси, перпендикулярной плоскости поверхности S_k , (рис. 3.15).

Если масса красителя в момент времени $\tau = 0$ равна m_0 , а при $\tau = \tau$ равна m , то соответствующие массы красителя можно выразить с учетом его плотности ρ_k с учетом уравнений (3.62), а количество вещества n_0 и n по уравнениям (3.63):

$$m_0 = l_0 \rho_k S_k \text{ и } m = l \cdot \rho_k \cdot S_k; \quad (3.62)$$

$$n_0 = \frac{l_0 \rho_k S_k}{M} \text{ и } n = \frac{l \cdot \rho_k \cdot S_k}{M}. \quad (3.63)$$

Количество молей красителя x , перешедшее в раствор, будет равно разности n_0 и n . Скорость растворения выразим через изменение количества твердого красителя во времени:

$$r = -\frac{dx}{d\tau} = -\frac{dn}{d\tau} = -\frac{S_k \rho_k}{M} \frac{dl}{d\tau}. \quad (3.64)$$

С другой стороны,

$$\frac{x}{V_{\text{ж}}} = -\frac{n_0 - n}{V_{\text{ж}}} = c_k, \quad (3.65)$$

где c_k – концентрация красителя в растворе в данный момент времени, моль/м³, V – объем раствора, м³.

При полном растворении красителя, при условии $n = n_0$ и

$$-\frac{dn}{d\tau} = V \frac{dc}{d\tau}, \quad (3.66)$$

учитывая (3.61) и (3.64), можно записать, что

$$-\frac{dl}{d\tau} = kZ \frac{M}{\rho_k}. \quad (3.67)$$

После интегрирования (3.67) будем иметь

$$l = l_0 - kZ \frac{M}{\rho_k} \tau. \quad (3.68)$$

Уравнение (3.68) свидетельствует о том, что при растворении толщина диска уменьшается линейно с течением времени.

При $\tau = l_0 \rho_k / (kZM)$ толщина диска станет равной нулю, т.е. весь диск растворится.

Так как

$$\frac{dc_k}{d\tau} = -\frac{dn}{d\tau} \frac{1}{V}, \quad (3.69)$$

то с учетом (3.67) получим

$$\frac{dc_k}{d\tau} = \frac{kZS_k}{V}. \quad (3.70)$$

После интегрирования уравнения (3.70) будем иметь

$$c_k = \frac{kZS_k}{V} \tau + \text{const}. \quad (3.71)$$

При $\tau = l_0 \rho_k / (kZM)$ концентрация красителя в растворе достигает максимального значения

$$c_k = \frac{l_0 S_k \rho_k}{MV} = \frac{n_0}{V_{\text{ж}}}. \quad (3.72)$$

Таким образом, максимальная концентрация красителя в растворе растет прямо пропорционально времени, а тангенс угла наклона прямой можно выразить соотношением (3.73)

$$\text{tg} \alpha = \frac{c_k}{\tau} = \frac{kS_k Z}{V}. \quad (3.73)$$

Уравнение (3.73) позволяет рассчитать из опытных данных значение $k \cdot Z$, если известна величина поверхности растворения S_k .

Величина поверхности красителя S_k может быть и не равна геометрической поверхности диска S_r из-за наличия в красителе трещин, выступов и т.п., поэтому

$$S_k = S_r \cdot f, \quad (3.74)$$

где f – фактор шероховатости поверхности, $f \geq 1$ и может изменяться в широких пределах.

Кинетика растворения дисперсного красителя в форме непористого диска с учетом обратимости на стадии растворения и диффузионного торможения

Рассматриваемая модель отвечает практическому решению задачи, изображенной на рис. 3.15.

В отличие от прямых красителей, растворимость дисперсных красителей ограничена. В связи с этим одновременно с растворением будет протекать и обратный процесс – «осаждение» молекул красителя из раствора на твердую поверхность, т.е. кристаллизация. Кристаллизация красителя из раствора будет протекать на центрах Z' , наиболее прочно связанных с поверхностью. Скорость осаждения будет прямо пропорциональна числу таких центров и концентрации красителя в растворе c_k , а также величине поверхности S_k . Тогда скорости растворения и кристаллизации красителя на поверхности непористого диска можно записать в виде уравнений (3.75) и (3.76):

$$r_s = k_1 Z S_k, \quad (3.75)$$

$$r_k = k_{-1} Z' c_k S_k, \quad (3.76)$$

где k_1, k_{-1} – константы скорости растворения и кристаллизации соответственно, c^{-1} и $м^3/моль \cdot с$; Z, Z' – центры, с которых происходит растворение и на которых кристаллизуется краситель соответственно, $моль/м^2$; S_k – площадь поверхности диска.

Суммарная скорость процесса может быть записана в виде:

$$r = k_1 Z S_k - k_{-1} Z' c_k S_k. \quad (3.77)$$

Когда концентрация красителя в растворе достигнет предела растворимости c_n $моль/м^3$, скорости растворения и кристаллизации станут равными

$$k_1 Z S_k = k_{-1} Z' c_k S_k \quad (3.78)$$

или

$$c_n = \frac{k_1 Z}{k_{-1} Z'}, \quad r = \frac{k_1 Z S_k}{c_i} (c_i - c). \quad (3.79)$$

С учетом (3.78) уравнение (3.77) запишем в виде (3.79). При недостаточной интенсивности вращения держателя растворение красителя будет сопровождаться переносом вещества от твердой поверхности в раствор через диффузионный слой – δ , толщина которого зависит от скорости вращения диска. При этом концентрация красителя у поверхности будет равна пределу растворимости или c_n , а на расстоянии, равном толщине диффузионного слоя δ , c_s . Граница, обозначенная на рис. 3.16 пунктирной линией, является воображаемой и в зависимости от условий растворения может приближаться к поверхности и стремиться к величине c_n или удаляться от нее и приближаться к концентрации $c_{\text{раствор}}$.

При недостаточной интенсивности вращения держателя растворение красителя будет сопровождаться переносом вещества от твердой поверхности в раствор через диффузионный слой – δ , толщина которого зависит от скорости

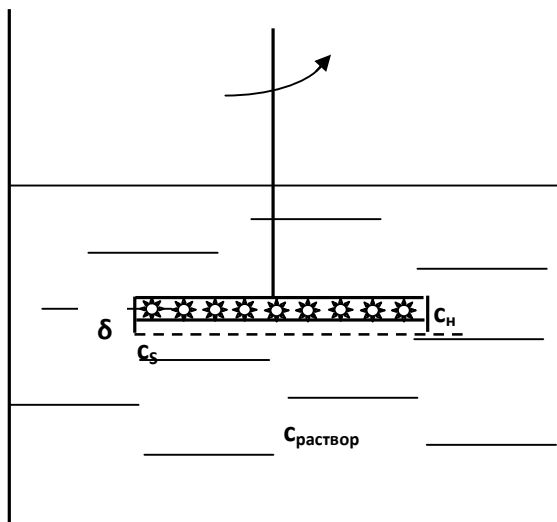


Рис. 3.16. Растворение красителя, за-
прессованного в виде «таблетки», с
учетом обратимости процесса и
диффузионного торможения

вращения диска. При этом концентрация красителя у поверхности будет равна пределу растворимости или c_n , а на расстоянии, равном толщине диффузионного слоя, δ – c_s .

Диффузионный поток от твердой поверхности в раствор согласно уравнению Фика запишется в виде:

$$r_d = DS_k \frac{dc}{dx}. \quad (3.80)$$

Примем, что процесс растворения протекает в квазистационарном режиме. Тогда уравнение (3.80) можно записать в форме:

$$r_a = \frac{DS_k}{\delta} (c_s - c), \quad (3.81)$$

где c_s – концентрация красителя у твердой поверхности красителя.

Учитывая квазистационарность процесса, можно приравнять скорость растворения и скорость диффузии:

$$\frac{k_1 Z S_k}{c_i} (c_i - c) = \frac{D}{\delta} (c_i - c) = \beta (c_i - c), \quad (3.82)$$

тогда

$$c_s = \frac{k_1 Z + \beta c}{\frac{k_1 Z}{c_n} + \beta}. \quad (3.83)$$

Подставив (3.83) в (3.81), получим (3.84):

$$r = \frac{k_1 Z S_k}{c_i} (c_i - c). \quad (3.84)$$

Уравнение (3.84) совпадает с выражением (3.79), описывающем протекание процесса в кинетической области, при этом $c_s \approx c_{\text{раствор}}$.

При условии, что $k_1 Z \approx \beta c_n$, будем иметь

$$r = \beta S_k (c_n - c). \quad (3.85)$$

Это означает, что процесс определяется скоростью диффузии, т.е. протекает в диффузионной области, а у поверхности диска красителя его концентрация достигает значения c_n .

Таким образом, если скорость процесса растворения красителя пропорциональна разности $c_n - c$, то реализуется кинетическая область, и тогда воображаемая граница, отвечающая концентрации c_s , отвечает концентрации красителя в растворе c , а толщина диффузионного слоя $\delta = 0$. Диффузионная область протекания процесса реализуется, если его скорость становится пропорциональной разности $c_s - c$, то есть $c_n = c_s$, а величина $\delta \rightarrow \delta_{\text{max}}$.

Для упрощения записи кинетических уравнений целесообразно ввести эффективную константу – $k_{\text{эф}}$, которая равна

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_1 Z \beta}{k_1 Z + \beta c_n}. \quad (3.86)$$

Выражение $k_{\text{эф}}$ содержит величины, определяющие скорость растворения, скорость диффузии, и зависит от частоты вращения диска, растворителя и температуры.

Скорость растворения можно выразить через количество красителя, переходящего в раствор за единицу времени. Если система закрыта и краситель в растворе не участвует в дальнейших реакциях, то можно записать:

$$r = V \frac{dc}{d\tau}, \quad (3.87)$$

где V – объем раствора и соответственно

$$\frac{dc}{d\tau} = \frac{k_{\text{эф}} S_k}{V} (c_n - c). \quad (3.88)$$

После интегрирования выражения (3.88) получаем выражение (3.89):

$$c = c_n \left(1 - e^{-\frac{k_{\text{эф}} S_k}{V} \tau} \right). \quad (3.89)$$

При $\tau = 0$, $c_{\text{раствор}} = 0$, а при $\tau = \infty$, $c_{\text{раствор}} = c_n$. Последнее условие справедливо только в том случае, когда масса диска велика, т.е. $m/(M \cdot V) \geq c_n$. В этом случае краситель растворяется не полностью в объеме растворителя.

Если $m/(M \cdot V) \leq c_n$, то краситель растворится полностью, а его концентрация в конце процесса станет равной c_n . Обозначим время полного растворения красителя через τ_k и выразим c_k :

$$c_k = c_n \left(1 - e^{-\frac{k_{\text{эф}} S_k}{V} \tau_k} \right). \quad (3.90)$$

Из уравнения (3.89) с учетом (3.90) получим (3.91):

$$c = c_k \frac{1 - e^{-\frac{k_{\text{эф}} S_k}{V} \tau}}{1 - e^{-\frac{k_{\text{эф}} S_k}{V} \tau_k}}, \quad (3.91)$$

если $c_{\text{раствор}} \approx c_n$, то процесс растворения можно считать односторонним. При отсутствии диффузионного торможения, т.е. $\beta c_n \approx k_1 Z$, $k_{\text{эф}} = k_1 Z$, тогда

$$\frac{dc}{d\tau} = \frac{k_1 Z S_k}{V}. \quad (3.92)$$

После интегрирования (3.92) имеем

$$c = \frac{k_1 \cdot Z \cdot S_k}{V} \tau, \quad (3.93)$$

при полном растворении диска $\tau = \tau_k$, $c_{\text{раствор}} = c_k$, тогда

$$\frac{k_1 Z S_k}{V} = \frac{dc_k}{\tau_k}. \quad (3.94)$$

Уравнения (3.89), (3.90), (3.91) и (3.94) позволяют рассчитать из опытных данных кинетические константы растворения, если известна геометрическая

поверхность красителя, фактор шероховатости, а также зависимость скорости растворения от частоты вращения диска. Измерение скорости процесса при различных температурах позволяет определить энергии активации процесса растворения.

Кинетика растворения кубового красителя в форме непористого диска в отсутствие и при наличии диффузионного торможения

Кубовые красители практически не растворяются в воде. Для перевода кубового красителя в растворимую форму его восстанавливают с помощью химических восстановителей. Получающаяся при этом *лейкоформа* красителя легко растворяется в водных растворах щелочей или соды. Таким образом, растворение кубовых красителей в водных растворах происходит в результате их восстановления каким-либо восстановителем, находящимся в растворе.

При описании этого процесса можно использовать две модели растворения: *гомогенную* и *гетерогенную*. Согласно первой модели, реакция восстановления молекул красителя протекает в объеме раствора, куда они попадают за счет растворения твердых частиц красителя. Хотя растворимость кубовых красителей чрезвычайно мала, но благодаря непрерывному превращению молекул исходного красителя в лейкоформу, растворение происходит непрерывно до полного исчезновения твердых частиц.

Согласно «гетерогенной» модели восстановление происходит на поверхности твердого красителя за счет адсорбированных молекул восстановителя. Возникающие при этом молекулы лейкосоединения переходят с поверхности в раствор. В реальном случае, вероятно, имеют место оба процесса. Однако вероятность второго процесса значительно больше, чем первого, поскольку скорость гомогенной реакции очень мала из-за ничтожной концентрации кубового красителя в растворе. В связи с этим ниже будет рассмотрена только «гетерогенная» модель.

Процесс растворения кубовых красителей различного строения в присутствии восстановителя, согласно «гетерогенной» модели, должен включать следующие стадии:

1. Перенос молекул восстановителя **R** к поверхности твердого красителя **k** за счет диффузии. Скорость этой стадии можно выразить уравнением:

$$r_1 = \beta (c_R - c_{R,S}) S_k, \quad (3.95)$$

где β – коэффициент массоотдачи от твердой поверхности в раствор, c_R и $c_{R,S}$ – концентрации восстановителя соответственно в объеме раствора и у поверхности красителя, моль/м³; r_1 – поток вещества на внешнюю поверхность красителя, моль/с; S_k – поверхность красителя, равная произведению его геометрической поверхности на коэффициент шероховатости $S_r \cdot f$ м².

2. Адсорбция восстановителя на поверхности красителя. Скорость процесса можно выразить уравнением:

$$r_2 = k_a Z c_{R,S} S_k - k_d Z_R S_k, \quad (3.96)$$

где k_a , k_d – константы скорости адсорбции и десорбции восстановителя; Z – количество свободных центров на поверхности красителя, моль/м²; Z_R – количество центров, занятых восстановителем, моль/м²; r_2 – адсорбционный поток на поверхность красителя, моль/с.

3. Химическая реакция восстановления красителя на поверхности. Скорость данной реакции можно записать в виде:

$$r_3 = kZ_R S_k. \quad (3.97)$$

4. Десорбция лейкосоединения и продуктов окисления восстановителя с поверхности в раствор. Скорость этих процессов описывается уравнением, аналогичным уравнению (3.96):

$$r_4 = k_{d,L} Z_L S_k - k_{a,L} Z \cdot c_L S_k, \quad (3.98)$$

$$r_5 = k_{d,ox} Z_{ox} S_k - k_{a,ox} Z \cdot c_{ox} S_k, \quad (3.99)$$

где $k_{d,L}$, $k_{d,ox}$, $k_{a,L}$, $k_{a,ox}$ – константы десорбции и константы адсорбции лейкоформы и продуктов окисления соответственно; c_L , c_{ox} – концентрации лейкосоединения и продуктов окисления у поверхности красителя.

5. Обратная диффузия продуктов восстановления в объем раствора:

$$r_6 = \beta_L (c_{R,S} - c_L) S_k. \quad (3.100)$$

Учитывая вышеперечисленные стадии, общая кинетическая модель растворения кубовых красителей может быть представлена следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} -V \frac{dc_R}{d\tau} &= \beta_R (c_R - c_{R,S}) S_k, \\ \frac{dZ_R}{d\tau} &= k_{a,R} Z \cdot c_{R,S} - k_{d,R} Z_R - kZ_R, \\ \frac{dZ_L}{d\tau} &= k_{a,L} Z \cdot c_{L,S} - k_{d,L} Z_L - kZ_R, \\ \frac{dZ_{ox}}{d\tau} &= k_{a,ox} Z \cdot c_{ox,S} - k_{d,ox} Z_{ox} - kZ_R, \\ V \frac{dc_L}{d\tau} &= \beta_L (c_{L,S} - c_L) S_k, \\ V \frac{dc_{ox}}{d\tau} &= \beta_{ox} (c_{ox,S} - c_{ox}) S_k, \\ -\frac{dn_k}{d\tau} &= kZ_R S_k, \\ Z &= Z_R + Z_L + Z_{ox} = Z_\infty, \end{aligned} \quad (3.101)$$

где Z_∞ – общее количество центров на поверхности красителя

Пусть:

– процесс протекает в закрытой системе, квазистационарный режим устанавливается быстро:

– на поверхности красителя адсорбируется только восстановитель: адсорбция лейкоформы и продуктов окисления восстановителя незначительна;

- на стадии адсорбции восстановителя устанавливается равновесие, а лимитирующей стадией является реакция восстановления красителя;
- внешняя диффузия восстановителя (**R**), (**L**), (**ox**) не оказывает влияния на скорость процесса.

При установлении адсорбционного равновесия:

$$k_{a,R} Z \cdot c_{R,S} = k_d Z_R \cdot \quad (3.102)$$

Так как другие вещества не адсорбируются на поверхности красителя, можно записать:

$$Z = Z_\infty - Z_R \cdot \quad (3.103)$$

Решая совместно (3.102) и (3.103), получим выражение (3.104):

$$Z_R = Z_\infty \frac{K c_R}{1 + K c_R}, \quad (3.104)$$

где $K = k_{a,R} / (k_{d,R} Z_\infty)$ – предельная величина адсорбции восстановителя на поверхности, которая зависит от размера молекул восстановителя и степени их сольватации молекулами растворителя.

С учетом (3.104) скорость растворения можно записать в виде (3.105):

$$-\frac{dn_k}{d\tau} = k Z_R S_k = k Z_\infty S_k \frac{K c_R}{1 + K c_R}, \quad (3.105)$$

а скорость появления лейкосоединения в растворе в виде (3.106)

$$-\frac{dc_L}{d\tau} = -\frac{dn_k}{V \cdot d\tau} = \frac{k Z_R S_k}{V} = \frac{k Z_\infty S_k}{V} \frac{K c_R}{1 + K c_R}. \quad (3.106)$$

Решение уравнений (3.105) и (3.106) возможно, если задана геометрия твердого красителя. Так, при растворении красителя в форме диска с одной открытой плоскостью поверхность может меняться только за счет изменения ее шероховатости **f**. Примем, что $S_k = S_r \cdot f = \text{const}$, а концентрацию восстановителя выразим через его начальную концентрацию и концентрацию лейкосоединения:

$$c_R = c_R^0 - c_L \cdot \quad (3.107)$$

Подставляя (3.107) в (3.106), получим

$$\frac{dc_L}{d\tau} = \frac{k \cdot S_{\tilde{a}} \cdot f \cdot Z_\infty}{V} \frac{K (c_R^0 - c_L)}{1 + K (c_R^0 - c_L)} \quad (3.108)$$

где **V** – объем раствора, м³.

Разделяя переменные и интегрируя в пределах: $\tau = 0, c = 0$ и $\tau = \tau, c = c_L$, будем иметь

$$\ln \frac{c_R^0}{c_R^0 - c_L} + K \cdot c_L = \frac{k \cdot K \cdot S_{\tilde{a}} \cdot f \cdot Z_\infty}{V} \tau \cdot \quad (3.109)$$

Зная зависимость **c_L** от времени по уравнению (3.109) легко найти как кинетические **kZ**, так и адсорбционные **K** константы, входящие в уравнение (3.109), если известна шероховатость и геометрическая поверхность красителя, соответственно **S_r** и **f**.

Если $K \cdot c_R^0 \ll 1$, то, согласно (3.108) и (3.105), скорость не зависит от концентрации восстановителя, а c_L :

$$c_L = \frac{k \cdot S_r \cdot f \cdot Z_\infty}{V} \tau = k_p^0 \tau. \quad (3.110)$$

Как следует из уравнения (3.110), при значительной концентрации R в растворе вся поверхность красителя занята молекулами растворителя. При этом концентрация лейкосоединения или количество красителя, перешедшего в раствор, будет линейно увеличиваться с течением времени.

При низкой концентрации R , $K \cdot c_R^0 \ll 1$ и тогда, согласно (3.108) и (3.109), скорость процесса будет подчиняться уравнению первого порядка

$$\ln \frac{c_R^0}{c_R^0 - c_L} = \frac{k \cdot K \cdot S_r \cdot f \cdot Z_\infty}{V} \tau \quad (3.111)$$

или в явном виде

$$c_L = c_R^0 \left[1 - e^{-\frac{k \cdot K \cdot S_r \cdot f \cdot Z_\infty}{V} \tau} \right]. \quad (3.112)$$

Согласно (3.110), диффузионное торможение при высокой концентрации восстановителя отсутствует. При низкой концентрации R диффузионный перенос восстановителя может оказать влияние на скорость процесса. Учет диффузионного торможения в этом случае приводит к уравнению, аналогичному (3.111):

$$\ln \frac{c_R^0}{c_R^0 - c_L} = \frac{k_{\text{эф}} S_r f}{V} \tau, \quad (3.113)$$

где $k_{\text{эф}} = \beta \cdot k \cdot K \cdot Z_\infty / (\beta + k \cdot K \cdot Z_\infty)$ включает константу внешнего массообмена. При $\beta \ll k \cdot K \cdot Z_\infty$ значение $k_{\text{эф}} = k \cdot K \cdot Z_\infty$, а при $\beta \gg k \cdot K \cdot Z_\infty$ значение $k_{\text{эф}} = \beta$.

Определить влияние внешнедиффузионного торможения можно, если исследовать зависимость $k_{\text{эф}}$ от числа оборотов диска из красителя при низкой концентрации восстановителя в растворе.

Таким образом, для процесса растворения красителя в форме вращающегося диска кинетические уравнения достаточно просты и позволяют определить основные кинетические параметры растворения. Последние можно использовать в качестве оценок при исследовании кинетики растворения моно- и, особенно, полидисперсных суспензий, для которых не всегда можно получить аналитическую зависимость концентрации лейкосоединения или количества растворенного красителя от времени.

Кинетическое исследование процесса растворения красителей

Полученные уравнения кинетики растворения красителей, а также основные допущения, принятые при их выводе, требуют экспериментальной проверки. Экспериментальные данные, кроме того, позволяют определить основные кинетические k , β и термодинамические K , Z_∞ характеристики процесса в зависимости от температуры, химического состава, строения молекул красителя и природы растворителя. Наиболее простые закономерности, исходя из выше-

приведенных уравнений, должны наблюдаться при растворении красителя в форме непористого диска.

Кинетические измерения при растворении красителя в форме вращающегося непористого диска сводятся к измерению концентрации красителя или лейкосоединения (в случае кубовых красителей) в растворе при различных числах оборотов диска. Такого рода опыты позволяют рассчитать не только константу скорости растворения красителя, но и выяснить влияние внешнего массопереноса на скорость всего процесса и определить коэффициент массоотдачи от диска в раствор β . Согласно уравнению Левича,

$$\beta = 3,9 \cdot 10^{-8} \cdot D^{2/3} (\rho/\mu)^{1/2} = A\sqrt{n}, \quad (3.114)$$

где ρ , μ – плотность и вязкость жидкой фазы; D – коэффициент диффузии красителя; n – число оборотов диска.

Согласно уравнению Левича, β увеличивается пропорционально корню квадратному из числа оборотов. Найденные значения β из опытных данных позволяют оценить величину коэффициента диффузии D .

Для дисперсного красителя определение k , Z и β сводятся к определению константы растворения k_p при различных n по уравнению (3.114). Для кубовых красителей, в зависимости от концентрации восстановителя, константу равнове-

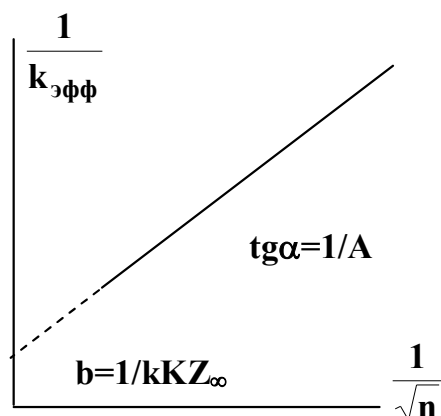


Рис. 3.17. Зависимость эффективной константы растворения красителя от скорости перемешивания в координатах уравнения Левича

состояния можно найти графически. Если k_p зависит от частоты вращения диска, то, строя зависимость $1/k_{эфф}$ от $1/n^{1/2}$, можно рассчитать $k \cdot Z \cdot S_r \cdot f$ и $A \cdot S_r \cdot f$, где A – постоянная в уравнении Левича (рис. 3.17). В дальнейшем полученные значения можно использовать для расчета кинетических и адсорбционных констант, если известна величина геометрической поверхности и фактор ее шероховатости.

Закономерности гетерогенных реакций широко используются в промышленности, в том числе для получения твердых катализаторов посредством восстановления оксидов переходных металлов, разложением гидроксидов, выщелачиванием интерметаллидов и пр.

4. Гетерогенно-каталитические процессы

В настоящее время стало очевидным, что дальнейшее развитие теории каталитических процессов и реализация их в промышленности, а также усовершенствование технологии химических процессов и производств должны опираться на достаточно точные, полные, надёжные и обоснованные кинетические модели. К сожалению, подобными моделями обеспечено лишь относительно небольшое число практически важных реакций.

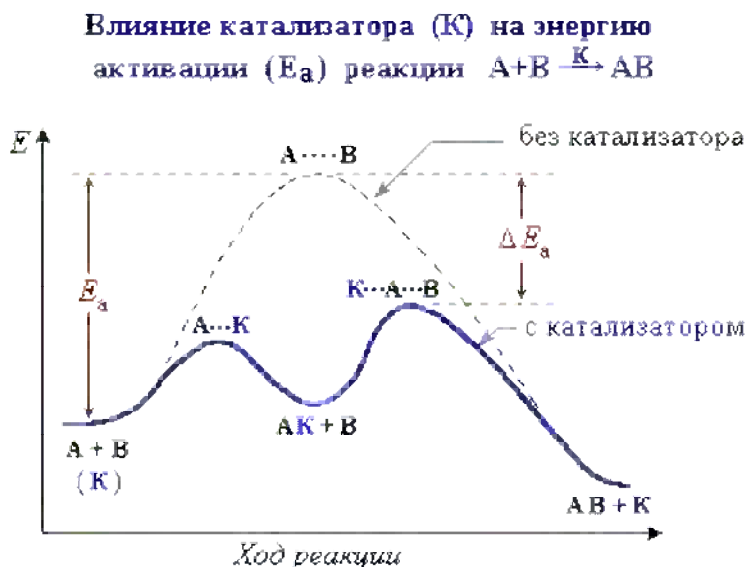


Рис. 4.1. Схема, иллюстрирующая изменение энергетического барьера при протекании гетерогенно-каталитической реакции

4.1. Адсорбционные явления в катализе, причины и способы описания.

Адсорбционная теория Ленгмюра. Неленгмюровские изотермы адсорбции

Независимо от типа катализатора, первичным актом химического превращения, протекающего на поверхности, является адсорбция реагентов.

Основой каталитической активности служит хемосорбция, реже физическая, приводящая к тому, что одна из реагирующих молекул находится в форме, в которой она может очень легко вступать в реакцию. Часто хемосорбция сопровождается диссоциацией, и в этом случае молекулярные фрагменты могут удаляться от поверхности или приближаться к ней, пока не произойдет столкновение с каким-нибудь другим адсорбированным молекулярным фрагментом.

Примером каталитического действия является гидрирование олефинов, адсорбция которых сопровождается образованием двух связей у соседних атомов углерода. На этой же поверхности адсорбируются атомы водорода, в результате столкновения одна из поверхностных связей разрывается. Затем другой атом водорода приближается к соседнему центру, образуется связь с адсорбированной молекулой, и таким образом происходит благоприятное образование полностью гидрированного углеводорода. Доказательством двухстадийной схемы является существование в реакционной смеси различных изомерных олефинов.

Важнейшими характеристиками гетерогенных катализаторов являются: величина поверхности, размер и структура пор, равновесие и энергетика взаимодействия адсорбата с адсорбентом – катализатором.

Удельную поверхность катализатора определяют по объему газа, адсорбированного на его поверхности с образованием мономолекулярного слоя:

$$S_{\text{уд}} = \frac{\alpha \cdot V \cdot N_L}{m_k \cdot V_0}, \quad (4.1)$$

где α – площадь, занимаемая одной молекулой; N_L – число Лошмидта; V_0 – мольный объем газа при нормальных условиях; V – объем адсорбированного газа, приведенного к нормальным условиям; m_k – масса катализатора.

Для определения объема адсорбированного газа, часто используют низкотемпературную адсорбцию инертного газа: азота, гелия, криптона. Объем адсорбированного газа рассчитывают с использованием уравнения Брунауэра, П. Эммета, Э. Теллера (БЭТ)

$$V_{\text{адс}} = \frac{V \cdot c \cdot P}{P_0 (1 - P/P_0) (1 - P/P_0 + c \cdot P/P_0)}, \quad (4.2)$$

где $V_{\text{адс}}$ – объем газа, адсорбированного при равновесном давлении P ; P_0 – давление насыщенного пара адсорбата при температуре опыта; c – постоянная.

Ленгмюр Ирвинг (Irving Langmuir; 31 января 1881 г. – 16 августа 1957 г.) – американский химик. В 1899 году окончил Институт Пратта в Бруклине. Став студентом Колумбийского университета, он записался и в Горный институт, так как полагал, что знаний по физике там давали больше, чем на химическом отделении, по математике – больше, чем на физическом, а он хотел изучить все эти дисциплины». В 1903 году, получив диплом инженера-металлурга, уехал в Германию и продолжил обучение в Гёттингенском университете под руководством В. Нернста. Вернувшись в Америку, он сначала работал преподавателем химии в Стивенсоновском технологическом институте в Хобокене (штат Нью-Джерси), а летом 1909 года перешёл в научно-исследовательскую лабораторию компании «Дженерал электрик» в Скенектади (штат Нью-Йорк). Основываясь на имеющихся достижениях в области теории строения атома, Ленгмюр описал химическое поведение поверхностей как поведение отдельных атомов и молекул, которые, подобно фигурам на шахматной доске, занимают отдельные клетки — участки поверхности. Это привело его к выводу уравнения изотермы адсорбции, известного как уравнение Ленгмюра. Во время первой мировой войны Ленгмюр разрабатывал способы обнаружения подводных лодок. После войны он внёс вклад в развитие учения об атоме, описав химическую валентность (способность атомов образовывать химические связи). В 1923 году приступил к исследованию свойств электрических разрядов в газах. Он ввёл термин «плазма» для ионизированного газа, он также разработал теорию электронной температуры и способ ее измерения с помощью специального электрода, называемого теперь зондом Ленгмюра. В 1932 году Ленгмюру была присуждена Нобелевская премия по химии «за открытия и исследования в области химии поверхностных явлений». Все 37 лет работы в фирме «Дженерал электрик» вёл рабочий дневник, который составил 54 тома объемом 330 страниц каждый.



Уравнение БЭТ не может быть использовано для определения поверхности высокопористого адсорбента, когда возможна конденсация адсорбата в микропорах. В этом случае используется уравнение Дубинина–Радушкевича:

$$\ln \theta = -B(\ln P/P_0)^{1/2}, \quad (4.3)$$

где θ – доля занятой поверхности; B – постоянная.

Для широкопористых катализаторов поверхность составляет $1 \div 2$ м²/г, для высокопористых, в частности, активированных углей и цеолитов, величина поверхности может достигать $800 \div 1000$ м²/г.

Пористостью катализатора называют долю или процент пор в его зерне: $\varepsilon = V_{\text{п}}/V_{\text{к}}$. Значение $V_{\text{п}}$ определяют по вытесненному объему гелия, заполняющего все поры, а удельный объем зерен $V_{\text{к}}$ – по вытесненному объему ртути, не заполняющей поры. Из удельного объема пор и удельной поверхности в предположении, что пора имеет цилиндрическую форму, вычисляют их средний радиус:

$$r_0 = 2 V_{\text{п}}/S_{\text{уд}}. \quad (4.4)$$

Радиус пор меняется в широких пределах: крупные поры от $2,5 \cdot 10^3$ до $8 \cdot 10^3$ нм, мелкие поры – 1,5 до 30 нм. Подавляющая доля поверхности катализатора приходится на узкие поры.

Известно, что адсорбция является самопроизвольным процессом, сопровождающимся уменьшением свободной энергии Гиббса и изменением концентрации адсорбата на границе раздела фаз. Различают физическую и хемосорбцию, хотя принципиальной разницы между ними нет.

Физическая адсорбция протекает уже при низких температурах, достаточно быстро с малой энергией активации. По сути, физическая адсорбция аналогична конденсации сжиженного газа и характеризуется силами, аналогичными силам Ван-дер-Ваальса.

Физическая адсорбция мало зависит от химической природы адсорбента, но возрастает при достижении температур, близких к температурам сжижения или конденсации адсорбата. Физическая адсорбция практически всегда обратима, так как стандартная энтальпия адсорбции хотя и экзотермична, но имеет малую величину: $-10 \div -50$ кДж/моль, реже -70 кДж/моль.

Экзотермичность адсорбции обусловлена тем, что энтропия уменьшается вследствие роста упорядоченности молекул в адсорбционном слое по сравнению с газовой или жидкой фазой. Например, процесс адсорбции на саже для аргона и бензола характеризуется следующими термодинамическими характеристиками: для Ar при $T=140$ К: $\Delta S^0 = -79,4$ Дж/(моль·К); $\Delta H^0 = -8,9$ кДж/моль; для C₆H₆ при $T=291$ К, $\Delta S^0 = -97,0$ Дж/(моль·К); $\Delta H^0 = -36,2$ кДж/моль.

Хемосорбция представляет собой поверхностную химическую реакцию адсорбата с поверхностью твердого катализатора, не сопровождающуюся образованием объемной фазы. В этом случае силы, удерживающие молекулы адсорбата на поверхности адсорбата, аналогичны химическим связям между атомами в молекуле, в результате чего происходит существенное перераспределение

электронной плотности в адсорбционном комплексе, приводящее к ослаблению или разрыву некоторых связей в хемосорбированной молекуле.

Хемосорбция, в отличие от физической адсорбции, *высоко специфична* по отношению к химическому составу адсорбента. Значения энтальпии хемосорбции, как и любой химической реакции, лежат в широких пределах и в большинстве случаев по абсолютной величине превышают -100 кДж/моль. Например, для адсорбции кислорода на молибдене $\Delta H^0 = -720$ кДж/моль. В отдельных случаях возможны и положительные значения теплот адсорбции – адсорбция водорода на стекле характеризуется значением $\Delta H^0 = +30$ кДж/моль.

Хемосорбции во всех случаях предшествует физическая адсорбция. Хемосорбция осуществляется через образование промежуточного активированного комплекса, энергия которого может существенно превышать энергию исходных веществ на величину энергии активации. Хемосорбция, в отличие от физической адсорбции, не имеет температурных ограничений.

Хемосорбция считается обратимой, если при десорбции адсорбат переходит в объем фазы в той же форме, какую он имел до адсорбции. Хемосорбция приводит к заметному изменению энергетического состояния адсорбированной молекулы и существенному увеличению ее реакционной способности, что и предопределяет каталитический эффект реакции. Таким образом, в любой гетерогенно-каталитической реакции химическому превращению предшествует *стадия активированной адсорбции*.

Адсорбционная теория И. Ленгмюра (1918 г.). Адсорбционные взаимодействия гетерогенного катализатора с адсорбатом характеризуются изотермами адсорбции, ее энергетикой и кривыми термодесорбции. *Идеальный адсорбционный слой* характеризуется постоянством числа, энергетической равноценностью и равнодоступностью всех мест поверхности, сорбцией на каждом центре только одной молекулы или частицы при отсутствии взаимодействия между ними. Данные положения составляют основу *теории Ленгмюра*. На основании вышеперечисленных допущений должен выполняться *кинетический закон действующих поверхностей*: скорость адсорбции пропорциональна числу столкновений молекул адсорбата со свободными адсорбционными центрами на поверхности адсорбента; скорость реакции между адсорбированными молекулами пропорциональна произведению величин адсорбции каждого из веществ.

Изотерма адсорбции Ленгмюра описывает локализованную адсорбцию на однородной поверхности в пределах монослоя и подчиняется следующим выражениям:

$$a = a_{\infty} \frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P}, \quad (4.5)$$

$$b = b_0 \cdot e^{\frac{Q}{R \cdot T}}, \quad (4.6)$$

где $a/a_{\infty} = \theta$ – доля занятой поверхности; b – адсорбционный коэффициент; Q – теплота адсорбции в монослое.

Уравнение (4.5) было выведено Ленгмюром кинетическим путем, хотя его легко вывести и термодинамически.*

В действительности различные центры поверхности катализатора энергетически неоднородны, что подтверждается изменением дифференциальных теплот сорбции. Последние постепенно уменьшаются вследствие заполнения более активных мест поверхности катализатора. В связи с этим, уравнение Ленгмюра не описывает всю область хемосорбции и пригодно лишь для малых и больших значений заполнения поверхности, когда энергетическая неоднородность наименее заметна. В области низких значений заполнения поверхности адсорбатом уравнение Ленгмюра переходит в хорошо известное уравнение Генри:

$$a = K_H \cdot P, \quad (4.7)$$

где K_H – коэффициент Генри или адсорбционная константа; P – давление в газовой фазе.

Неленгмюровские изотермы адсорбции. Для описания процесса адсорбции в монослое также возможно использование *степенной изотермы Фрейндлиха* для случая *экспоненциально неоднородной* поверхности (4.8) или *логарифмической изотермы Темкина-Фрумкина-Шлыгина* для *равномерно неоднородной* (4.9)

$$\theta = k \cdot P^n, \quad (4.8)$$

$$\theta = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot Q_0} \ln(A_0 \cdot P), \quad (4.9)$$

где α и A_0 – константы; Q_0 – результат экстраполяции зависимости теплоты адсорбции от степени заполнения $Q_{\text{адс}} = Q_0(1 - \alpha \cdot \theta)$.

Уравнения (4.8), (4.9) используются при описании процесса адсорбции на неоднородных поверхностях. Уравнение (4.9) хорошо применимо при описании процессов адсорбции на металлах при средних степенях заполнения поверхности $0,3 \leq \theta \leq 0,7$.

Для реального адсорбционного слоя равновесие адсорбции одинаково только для мест, отличающихся по энергии Гиббса адсорбции ΔG_a^0 на бесконечно малую величину.

Принимая энтропийный член постоянным для разных мест поверхности, при такой оценке можно ограничиться теплотой q_a или энтальпией ΔH_a^0 адсорбции. Если функция ее от степени заполнения поверхности известна, то интегрирование дает уравнение адсорбции на неоднородной поверхности.

Наиболее простой случай состоит в равномерном распределении разных по энергетике мест поверхности. Тогда при интегрировании получим

$$\theta = \frac{R \cdot T}{q_0 - q_1} \ln \frac{1 - b_0 \cdot P}{1 + b_1 \cdot P}, \quad (4.10)$$

* – См. Улитин М.В., Филиппов Д.В. Поверхностные явления. Адсорбция. Учебное пособие. ИГХТУ. Иваново. 2008. 286 с. или Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. М.: Akademia, 2003. с.207-213.

где q_0, q_1 – теплоты адсорбции первых и последних порций адсорбата; b_0, b_1 – соответствующие им адсорбционные коэффициенты.

При малых степенях заполнения уравнение (4.10) переходит в уравнение Генри (4.7), а при больших – в изотерму Ленгмюра (4.5). При условии $b_1 \cdot P \ll 1$ и $b_0 \cdot P \ll 1$ получаем уравнение вида:

$$\theta = \frac{R \cdot T}{q_0 - q_1} \ln b_0 \cdot P, \quad (4.11)$$

что соответствует известной изотерме Темкина-Фрумкина-Шлыгина (4.9).

Если энергии межмолекулярных связей соизмеримы, после насыщения первого адсорбционного слоя формируются полислои, что имеет место во многих процессах с участием органических соединений. При повышенных давлениях для описания физической адсорбции используется известное уравнение С. Брунауэра, П. Эммета, Э. Теллера (4.2).

Допущения предложенной модели, варианты преобразования уравнения и его анализ, а также описание других видов изотерм адсорбции подробно рассматриваются в курсе «Коллоидная химия».

Оценку величины поверхности для полимолекулярного слоя проводят также по уравнению М.М. Дубинина:

$$\lg W = \lg \left(\frac{W_0}{V} \right) - B \cdot T^2 \left(\lg \frac{P_s}{P} \right)^2, \quad (4.12)$$

где W – адсорбированный объем в жидком состоянии; W_0 – объем пор; V – мольный объем жидкого адсорбата; B – константа; P, P_s – равновесное давление и давление насыщенных паров адсорбата при температуре T , соответственно.

Использование уравнения (4.12) в катализе ограничено достаточно низкими значениями P/P_s . Поэтому при описании адсорбции на цеолитах пользуются эмпирическими формулами типа (4.13):

$$a = \frac{A \cdot P}{1 + B \cdot P^m}, \quad (4.13)$$

где A, B, m – константы для данного типа адсорбента, $0 < m < 1$.

Для энергетически неоднородной поверхности с широким распределением центров по теплотам адсорбции – разница максимального и минимального значений существенно больше $4RT$.

С.З. Рогинским было предложено проводить расчет, предполагая, что центры с теплотой адсорбции меньше, чем при $\theta = 0,5$ не заполнены, т.е. изотерма Ленгмюра заменяется ступенчатой изотермой. Изменение θ от теплоты адсорбции дает экспоненциальную зависимость. Изотерма имеет точку перегиба при значении теплоты адсорбции, отвечающей $\theta = 0,5$. Давление, соответствующее определенной степени заполнения, можно выразить в форме, аналогичной уравнению (4.6):

$$P = \frac{1}{b_0} e^{\frac{Q}{R \cdot T}}. \quad (4.14)$$

Задавая различные формы функции распределения, можно получить логарифмическую и степенную изотермы, достаточно часто используемые для описания экспериментальных данных.

4.2. Механизм гетерогенно-каталитических реакций. Теории А.А. Баландина, Ф.Ф. Волькенштейна. Теория активных ансамблей Н.И. Кобозева. Современные представления о механизме адсорбции

Состояние химической кинетики в гетерогенном катализе характеризуется следующими особенностями:

- распространением точных методов кинетического эксперимента, позволяющих получать надежные результаты без искажающего влияния ранее не учитывающихся факторов;
- развитием теории сложных стационарных реакций, позволяющих подойти к пониманию кинетических закономерностей без излишних упрощений;
- расширением теории макрокинетики с учетом новых данных о процессах переноса и их возможного воздействия;
- внедрением электронной вычислительной техники, поднимающей кинетику на новые качественные и количественные ступени.

Эти особенности определяют современные возможности кинетической науки и направления исследований, ведущихся на ее основе. Можно считать, что кинетические исследования один из необходимых путей выяснения механизмов каталитических реакций, эффективного промышленного внедрения и совершенствования технологии каталитических процессов. Сохраняя и расширяя свои теоретические позиции в катализе, химическая кинетика вместе с тем широко используется на практике.

Одной из наиболее важных теоретических проблем гетерогенного катализа является развитие теории предвидения каталитического действия, которая направлена на разработку методов научно-обоснованного подбора катализаторов, обеспечивающих высокие скорости и селективность конкретных каталитических реакций. Предвидение каталитического действия базируется на известных фундаментальных положениях гетерогенного катализа – *принципах геометрического и энергетического соответствия*, обоснованных академиком А.А. Баландиным (1929 г., 1930 г.).

В теории А.А. Баландина постулируются коллективные свойства поверхности катализаторов, согласно положениям теории адсорбция реагентов происходит на активных *центрах-мультиплетах* катализатора, обладающих соответствием со структурой реагента или образующегося переходного состояния. Таким образом, согласно теории, адсорбция реагирующей молекулы на катализаторе обуславливается одновременным взаимодействием молекулы с поверхностью адсорбента по нескольким силовым центрам. Совокупность таких силовых центров на поверхности катализатора представляет собой *мультиплет*, поэтому теория, развитая А.А. Баландиным, получила название *мультиплетной теории катализа*.

Баландин Алексей Александрович (20 декабря 1898 – 22 мая 1967 г.) – советский химик. В 1923 году закончил физико-математический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова по специальности «физическая химия». В 1929 году разработал мультиплетную теорию катализа, основанную на предположении о структурном сходстве молекулы реагента и поверхности катализатора. В 1930 году начал чтение курса «Органический катализ» на химфаке МГУ. В 1934 году без защиты диссертации ему была присуждена учёная степень доктора химических наук. В том же году стал профессором кафедры органической химии МГУ. С июля 1936 года по май 1939 г. находился в ссылке в городе Чкалов (ныне Оренбург), где преподавал математику в средней школе для взрослых. В 1939 году А.А. Баландин организовал лабораторию органического катализа на химфаке МГУ. В 1943 году – член-корреспондент АН СССР, с 1946 года – академик. С 1953 года заведующий кафедрой органического катализа МГУ он занимался изучением кинетики и механизмов каталитического гидрирования органических соединений.



Расположение силовых центров в мультиплете определяется параметрами кристаллической решетки катализатора. Так, А.А.Баландиным с сотрудниками было показано, что реакции гидрирования и дегидрирования шестичленных циклических углеводородов C_6H_6 и C_6H_{12} каталитически ускоряются металлами, имеющими гексагональную и гранецентрированную решетки с межатомными расстояниями, равными $(2,5 \div 2,8) \cdot 10^{-10}$ м.

На рис. 4.1 представлены схемы возможного расположения молекул на активных центрах по А.А.Баландину.

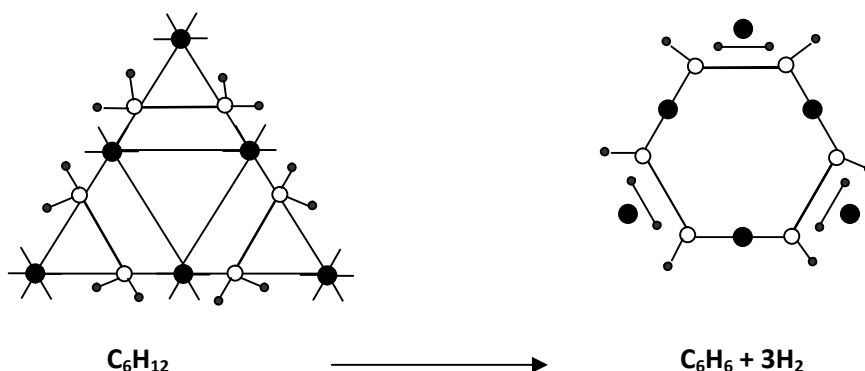


Рис. 4.1. Схема дегидрирования C_6H_{12} на секстетах по теории А.А. Баландина:

● – атомы платины; ○ – атомы углерода; • – атомы водорода

Кроме геометрического соответствия система субстрат-катализатор должна отвечать еще условию и энергетического соответствия. А.А. Баландиным было показано, что по энергиям разрывающихся и вновь образующихся связей в газообразном и адсорбированном состояниях можно делать выводы об оптимальном составе катализатора. Для подтверждения этого рассматривалась

модель мультиплетного комплекса, образующегося по схеме, приведенной на рис. 4.2:

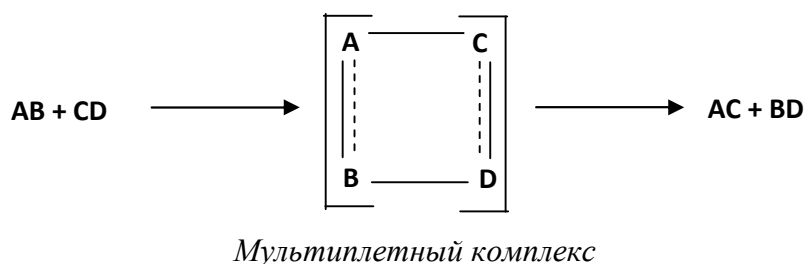


Рис. 4.2. Схема, иллюстрирующая образование мультиплета на поверхности

При обсуждении предложенной модели предполагалось, что взаимодействие с катализатором происходит по двум центрам, вследствие адсорбции происходит деформация связей **A–B**, **C–D**, **A–C** и **B–D**, в то время как другие связи в молекулах энергетически не возмущаются. Энергии образования такого мультиплетного комплекса могут быть рассчитаны по закону Гесса:

$$E_1 = \Delta_f H_M^0 - \Delta_f H_1^0, \quad (4.15)$$

где $\Delta_f H_M^0$ – энергия образования мультиплетного комплекса; $\Delta_f H_1^0$ – энергия образования исходных соединений из простых веществ.

Можно принять

$$E_1 = \Delta_f H_M^0 - \Delta_f H_1^0 = \Delta H_{AX} + \Delta H_{BX} + \Delta H_{CX} + \Delta H_{DX} - D_{AB} - D_{CD}, \quad (4.16)$$

где ΔH_{AX} , ΔH_{BX} , ΔH_{CX} , ΔH_{DX} и D_{AB} , D_{CD} – энергии связи **A**, **B**, **C**, **D** с катализатором и энергии связей **A–B** и **C–D** в газовой фазе.

Уравнение (4.16) можно записать в форме:

$$E_1 = q - D_1, \quad (4.17)$$

где $q = \Delta H_{AX} + \Delta H_{BX} + \Delta H_{CX} + \Delta H_{DX}$; $D_1 = D_{AB} + D_{CD}$.

Аналогичное выражение можно получить для энергии распада мультиплетного комплекса:

$$E_2 = D_{11} - q, \quad (4.18)$$

где q – адсорбционный потенциал катализатора, $D_{11} = D_{AC} + D_{BD}$.

При изменении состава катализатора будут изменяться значения q , E_1 , E_2 , а значения D_1 и D_{11} будут оставаться неизменными. В теории А.А. Баландина принимается линейная зависимость энергии активации процессов возникновения и распада мультиплетного комплекса от E_1 и E_2 . Опытная энергия активации E_a будет определяться наиболее высокой энергией активации и одного из последовательно протекающих процессов образования и распада мультиплетного комплекса.

Из данных, представленных на рис. 4.2, следует, что до $q = q_1$ энергия активации определяется энергией возникновения мультиплетного комплекса E_1 . При $q = q_1$, $E_1 = E_2$. Следовательно, $q_1 = (D_1 + D_{11})/2$. При дальнейшем увеличении q энергия активации будет определяться энергией активации процесса разрушения мультиплетного комплекса E_2 .

Следовательно, значение $q = q_1$ отвечает оптимальному составу катализатора. Таким образом, не только слишком слабое, но и слишком сильное взаимодействие субстрата с катализатором неблагоприятно для катализа, что и определяет энергетическое соответствие теории А.А. Баландина. Энергетическое соответствие состоит в том, что максимальным скоростям каталитической реакции отвечают оптимальные энергии промежуточных взаимодействий реагирующих веществ с поверхностью катализатора, которые определяет совокупность всех энергетических изменений при движении реакционной системы вдоль координаты реакции. Естественно, что закономерности промежуточных взаимодействий непосредственно связаны с природой химической связи в реагирующих молекулах и электронным строением атомов или молекул, образующих активные центры поверхности, а их энергии могут быть рассчитаны с помощью современной квантовой химии.

Возможность геометрических и энергетических соответствий, постулируемых теорией, установлена экспериментально. Примеры, подтверждающие возможность геометрического и энергетического соответствия, представлены на рис. 4.3, рис. 4.4. Хотя не исключено, что приведенные зависимости можно объяснить и другими причинами.

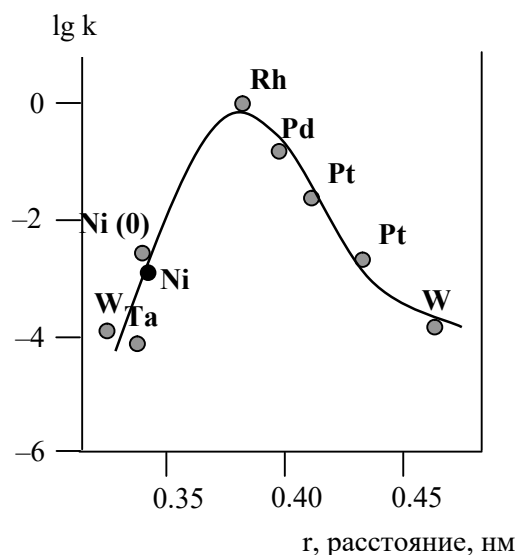


Рис.4.3. Зависимость каталитической активности от межатомного расстояния в кристаллической решетке при гидрировании этилена

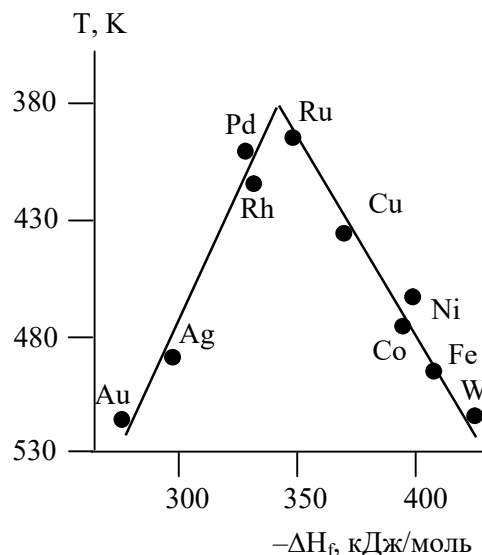


Рис.4.4. Зависимость температуры разложения муравьиной кислоты при гетерогенном катализе от энергии образования форматов

Главными недостатками мультиплетной теории катализа считается маловероятная многоточечная адсорбция реагента, требующая особой структуры поверхности, и охват реакций одним механизмом и одним и тем же соотношением скоростей стадий. Тем не менее, теория сыграла большую роль в решении практических проблем катализа и поиске новых катализаторов.

Сходные идеи в теории катализа развивались Поляни, который в отличие от мультиплетной теории А.А. Баландина принимал положение о полном разрыве связи при адсорбции.

В 1939 г. Н.И. Кобозев предложил теорию, получившую название *теории активных ансамблей*. В данной теории решался вопрос о числе атомов металла в каталитическом активном центре. Поверхность катализатора считалась неоднородной, и было принято положение о наличии областей, ограниченных потенциальными барьерами, которые получили название «*областей миграции*». Н.И. Кобозев дал статистическую теорию распределения атомов катализатора по областям миграции в процессе осаждения на инертном носителе. Н.И. Кобозев с сотрудниками пришли к выводу, что в активном ансамбле находится $1 \div 2$ атома металла, редко 6.

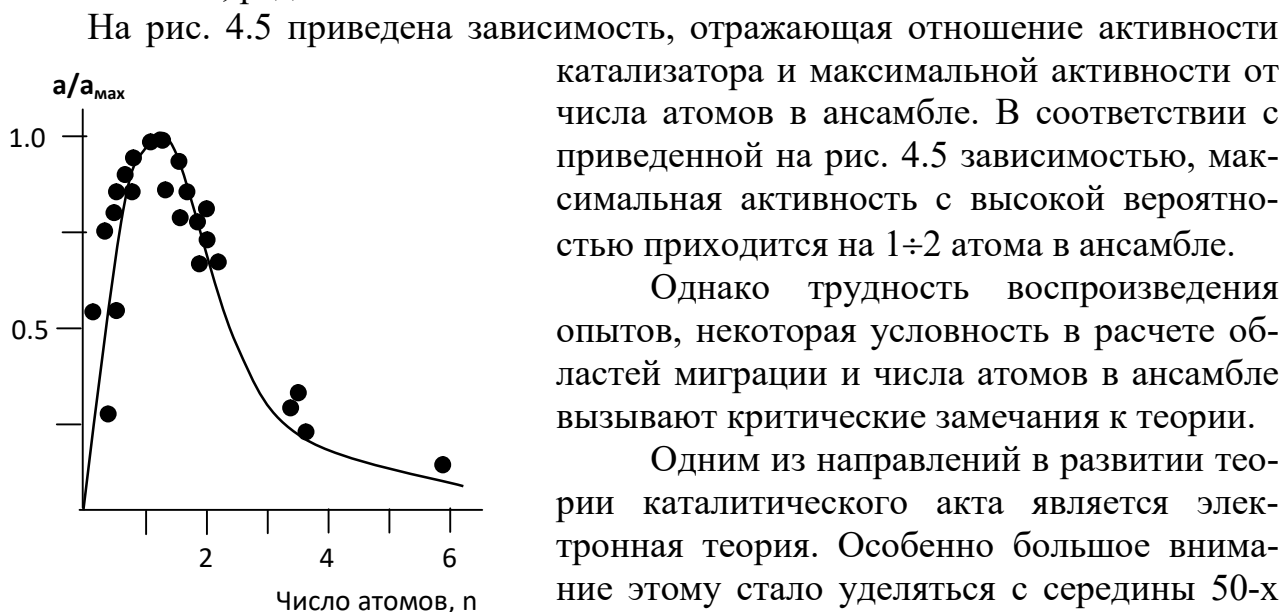


Рис.4.5. Зависимость a/a_{\max} от числа атомов в ансамбле

Однако трудность воспроизведения опытов, некоторая условность в расчете областей миграции и числа атомов в ансамбле вызывают критические замечания к теории.

Одним из направлений в развитии теории каталитического акта является электронная теория. Особенно большое внимание этому стало уделяться с середины 50-х годов XX века.

Для катализа на металлах получила признание теория, основанная на существовании коллективных электронных состояний, – зонная теория металлов и полупроводников Ф.Ф. Волькенштейна. Активными центрами полупроводниковых катализаторов являются локальные уровни нейтрального, донорного – *свободный электрон* или акцепторного типа – «дырка». В зависимости от природы активных центров и вида их взаимодействий с субстратом может образоваться, в зависимости от *уровня Ферми*: слабая – $S \cdots A$, сильная донорная – $S^- - A^+$ или акцепторная связь – $S^+ - A^-$. В результате двух последних из нейтральной молекулы A образуются катион- или анион-радикалы.

Для любого периода наибольшей каталитической активностью будут обладать элементы, имеющие максимальное *сродство к электрону*. Для химических элементов с *d*-электронной оболочкой под воздействием тепловой энергии электроны с верхнего *d*-уровня легко переходят на верхний *s*-уровень. Это связано с высокой степенью заполнения *d*-уровня, а также с частичным перекрыванием *d*- и *s*-уровней. При переходе электронов на *s*-уровень *d*-уровень оказывается незанятым. Это свободное место называется *d*-электронной «дыркой». Дырка обладает сродством к электрону и может захватывать электрон адсорбированного вещества, вызывая активированную адсорбцию на металле. Чем больше разность энергий основных состояний *d*- и *s*-уровней, тем труднее

происходит переход электрона и тем меньше сродство к электрону. Эта разность тем больше, чем выше заряд ядра, поэтому ионы Cu^+ , Ag^+ , Hg^{2+} являются активными, а ионы Zn^{2+} , Cd^{2+} , Tl^{3+} неактивны.

Как и в случае ионов металлов, действие собственно металлов сводится к облегчению электронных переходов с d - на s -орбитали, то есть также обусловлено сродством к электрону d -электронных дырок. Металлы со строением d^8 , d^{10} активно адсорбируют молекулы водорода. Имеется корреляция между степенью d -характера, теплотой адсорбции водорода и каталитической активностью в реакции гидрирования этилена. Доля d -электронов, участвующих в образовании связи между атомами металлов, находится в обратной зависимости от степени использования d -электронной дырки металла. При уменьшении степени использования d -электронной дырки снижается теплота адсорбции и возрастает константа скорости гидрирования. По этой же причине наблюдается корреляция между работой выхода электрона и активностью металла-катализатора. Данное положение подтверждают зависимости рис. 4.6 и рис. 4.7.

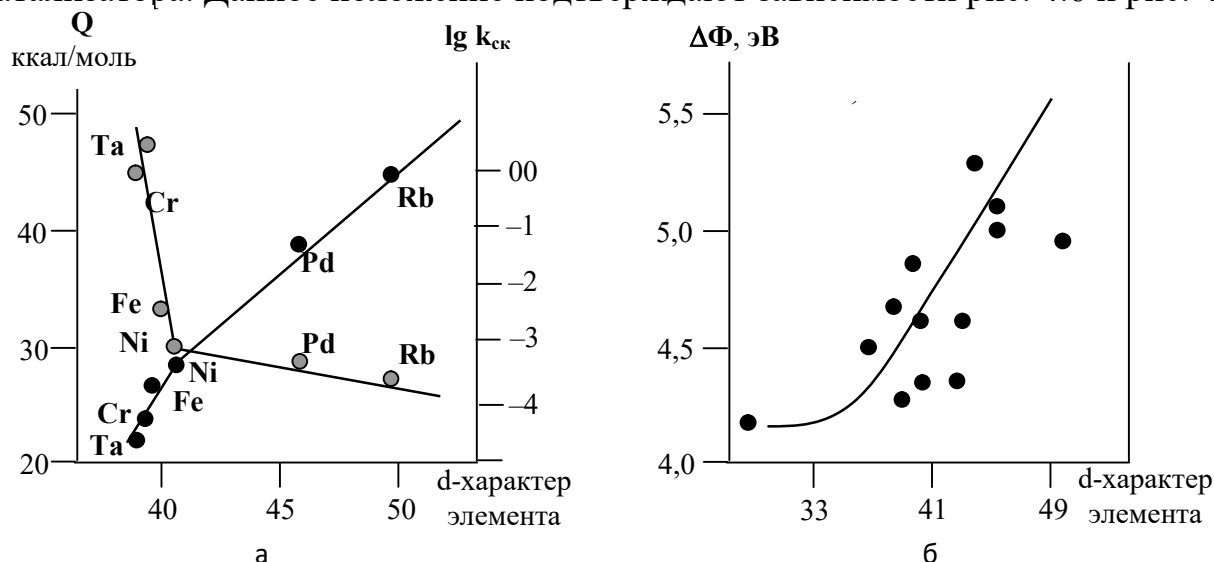


Рис. 4.6. Теплота адсорбции водорода Q и каталитическая активность в реакции гидрирования этилена k_{cat} в зависимости от степени d -характера (а) и зависимость работы выхода электрона $\Delta\Phi$ в зависимости от степени d -характера элемента (б)

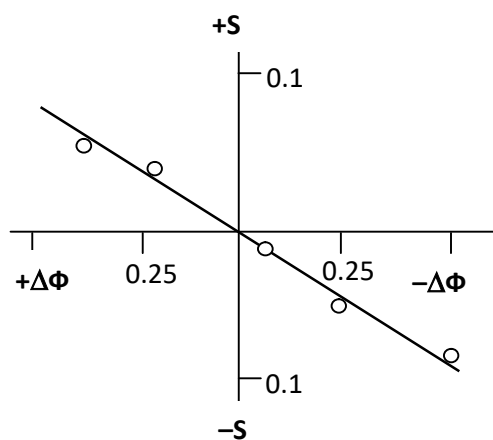


Рис. 4.7. Корреляция селективности реакции окисления пропилена S на Co_2O с работой выхода электрона $\Delta\Phi$

Теория Ф.Ф. Волькенштейна хорошо объясняет влияние промотора и каталитических ядов, изменяющих уровень Ферми и работу выхода электрона. В ряде случаев она даже предсказывает направление действия добавок. Важную роль в катализе играют не только электронные характеристики поверхности металла, но и структура его поверхности. Структура поверхности металла определяется структурой кристалла и типом его граней.

В качестве примера на рис. 4.8 изображены грани кристалла твердого тела с объемно-центрированной кубической решеткой – такую решетку имеет кристалл вольфрама.

Из данных рис. 4.8 следует, что поверхностная плотность атомов уменьшается в следующем ряду: $(111) > (100) > (110)$, в случае решеток NaCl эта последовательность выглядит следующим образом: $(100) > (110) > (111)$. Например, для никеля прочность адсорбции водорода на никеле уменьшается в ряду $(110) > (100) > (111)$. Однако при сравнении данной последовательности с последовательностью атомной плотности на гранях гранецентрированных кубических решеток видно, что водород прочнее адсорбируется на небольших по площади гранях кристалла.

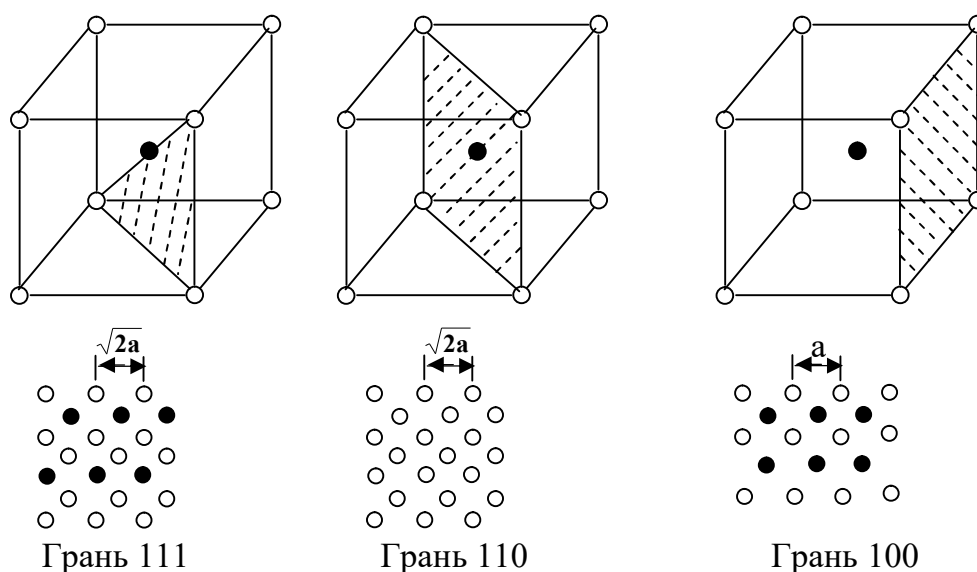


Рис. 4.8. Структура поверхности кристалла с объемно-центрированной кубической решеткой

Большинство переходных металлов имеют структуру, отвечающую гранецентрированной кубической решетке или гексагональной решетке, в которой каждый связан с двенадцатью ближайшими соседями, расположенными по углам додекаэдра.

К кубической решетке относятся структуры γ -Fe, β -Co, Ni, Cu, Ag, Au и все металлы платиновой группы, а к гексагональной – структуры Ti, Zn, α -Co, Cd и ряд других. Поэтому все переходные металлы проявляют достаточно высокую активность и селективность в различных каталитических реакциях.

Наибольшее прикладное значение, особенно для реакций жидкофазной гидрогенизации, нашли катализаторы на основе никеля. Доказано, что структура кристаллической решетки, электронная конфигурация внешней d-оболочки и другие параметры электронного строения атома никеля в кристалле аналогичны электронной конфигурации и структуре платины. Установлено, что устойчивая конфигурация атома никеля соответствует заполнению $\dots 4s^2 3d^9$, а не $\dots 4s^2 3d^8$, как это ожидалось. Наличие неспаренного электрона на ВЗМО никеля и определяет его высокую активность в катализе, а также близкие каталитические свойства никеля и платины.

Основными катализаторами гидрогенизации на основе никеля являются никелевая чернь, нанесенные и скелетные никелевые катализаторы.

Никелевая чернь представляет собой наиболее близкий аналог поликристаллического дисперсного никеля. Отличительной особенностью черни является достаточно низкая удельная поверхность, которая зависит от условий ее получения и активации и составляет $10 \div 30 \text{ м}^2/\text{г Ni}$. В связи с этим никелевая чернь проявляет относительно невысокую каталитическую активность и находит применение главным образом в лабораторной практике.

На гранях с невысокой поверхностной плотностью атомов число соседей на поверхности, ближайших к данному атому той же поверхности, невелико, как и координационное число атомов металлов, поэтому степень ненасыщенности связей оказывается значительной. Считается, что именно это и обуславливает увеличение прочности связи металла с водородом. Из ИК-спектров следует, что, например, водород на **Pt** и подобных ей металлах адсорбируется по диссоциативному механизму. Обычно на 1 см^3 поверхности металла приходится 10^{15} атомов. Такие реакции называют *структурно-нечувствительными* в отличие от *структурно-чувствительных реакций*, скорость которых зависит от структуры поверхности.

Структурно-чувствительные реакции называют также затрудненными, а *структурно-нечувствительные* – незатрудненными. Концентрация активных центров в кислотных катализаторах значительно меньше, чем в металлах, и обычно составляет 10^{11} центров на 1 см^3 поверхности. Под влиянием различных воздействий катализатор может терять свою активность и селективность. Эти явления в первом приближении можно объяснить следующими причинами: уменьшением площади активной поверхности реакции, снижением числа «оборотов» катализатора, которое зависит от температуры, давления, состава реагирующей смеси.

Электронная теория объясняет зависимость теплового эффекта хемосорбции от величины адсорбции и ряд других закономерностей катализа. Взаимодействие молекулы субстрата с активными центрами поверхности катализатора завершается образованием химической связи. При определении реакционных центров и качественной оценке энергии взаимодействия между ними можно руководствоваться основными положениями метода возмущенных орбиталей, положением о необходимости соответствия взаимодействующих орбиталей. При активированной адсорбции на металлах возможно разрешение по симметрии. Например, взаимодействие молекулярных орбиталей водорода и этилена невозможно, так как их перекрывание равно нулю. В хемосорбированном состоянии симметрия образующихся комплексов водорода и этилена одинакова, и их взаимодействие протекает с высокой скоростью. Эффективность взаимодействия субстрата с поверхностью металла-катализатора можно рассчитать по формуле Малликена:

$$X_{i,j} = \frac{A - S_{i,j} - I_{i,j}}{1 + S_{i,j}} + IRE, \quad (4.19)$$

где $\text{IRE} = (\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}})^2$ – ионно-резонансная энергия; $\chi_{\text{A}}, \chi_{\text{B}}$ – электроотрицательность атомов; S – интеграл перекрывания взаимодействующих орбиталей; I – средний потенциал ионизации двух атомов; $X_{i,j}$ – энергия образующейся ковалентной связи.

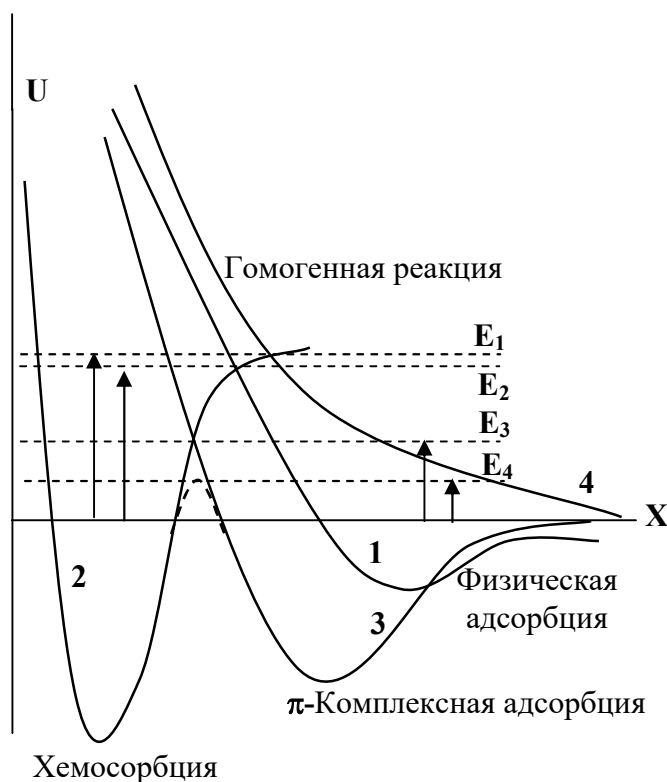
В настоящее время многие каталитические реакции с участием органических соединений объясняются с позиций *диссоциативного и ассоциативного механизмов*. В частности, к данной группе реакций относятся гидрогенизационные процессы.

Общей чертой всех *диссоциативных механизмов* является разрыв связи – C-H при адсорбции, а при *ассоциативном* – происходит раскрытие двойной связи $-\text{C}=\text{C}-$ ненасыщенных углеводородов. *Диссоциативный и ассоциативный механизмы* являются классическими механизмами каталитических обменных реакций. *Диссоциативный механизм* был предложен Фаркашем, а *ассоциативный* – обоснован Хориути и Поляни. По мнению Фаркаша, обмен и гидрогенизация происходят по двум независимым механизмам гидрогенизации, включающим одновременно присоединение двух хемосорбированных атомов водорода к физически адсорбированному углеводороду в Ван-дер-Ваальсовом слое.

Основные *стадии классических диссоциативного и ассоциативного механизмов* приведены ниже в табл. 4.1. В качестве примера рассмотрены реакции гидрогенизации и обмена между бензолом и водородом на платине. В качестве «щупа» при исследовании и установлении механизма реакций использовали дейтерий D .

В настоящее время каталитические реакции с участием органических соединений объясняются с позиций *π -комплексной адсорбции* и предлагаются два новых механизма – *диссоциативный и ассоциативный механизмы π -комплексного замещения*. Данные механизмы реализуются в реакциях каталитической гидрогенизации и изомеризации. *Теория Леннарда-Джонса* объясняет дополнительное снижение энергии активации при хемосорбции в результате *π -комплексной адсорбции*. Данное положение иллюстрируют зависимости изменения энергий взаимодействий молекул с каталитически активной поверхностью в ходе физической, хемосорбции и *π -комплексной адсорбции* от расстояния до поверхности – X , приведенные на рис. 4.9. На рис. 4.9 значения E_1 – отвечает энергии активации гомогенной реакции, E_2 – снижение энергетического барьера вследствие физической адсорбции, E_3 – уменьшение энергии активации за счет *π -комплексной адсорбции*, E_4 – дополнительное снижение энергетического барьера за счет возникновения дополнительного резонансного эффекта.

Согласно зависимостям, приведенным на рис. 4.9, можно сделать следующие выводы: если физическая адсорбция – кривая 1 переходит в хемосорбцию, то изменение энергии будет выражаться зависимостью, отвечающей кривой 2, *π -комплексная адсорбция* характеризуется более высоким значением энергии связи, чем физическая, и энергия активации снижается с E_2 до E_3 . Возникновение резонансного эффекта в переходном состоянии вызывает дополнительное снижение энергии активации стадии хемосорбции – E_4 . Реакции, про-



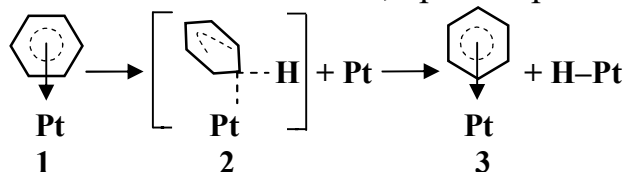
текающие через π -комплексную адсорбцию, наиболее чувствительны к резонансному эффекту, π -комплексная адсорбция может быть описана с помощью теории передачи заряда Малликена, отмеченной выше.

Рис. 4.9. Изменения энергий взаимодействий молекул с каталитически активной поверхностью в ходе физической, хемосорбции и π -комплексной адсорбции в зависимости от расстояния до поверхности X

В отличие от классических диссоциативного и ассоциативного механизмов, π -комплексная адсорбция пре-

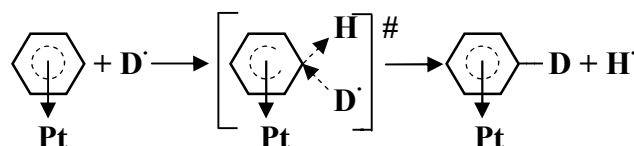
дусматривает участие π -электронов в диссоциативном процессе, а новый ассоциативный механизм не включает полное раскрытие двойных связей. Оба механизма, названных «диссоциативным и ассоциативным механизмами π -комплексного замещения», предусматривают π -комплексную адсорбцию ароматического соединения.

Диссоциативный механизм π -комплексного замещения, предусматривает взаимодействие π -комплекса адсорбированного ароматического соединения с активным центром. В процессе адсорбции молекула поворачивается на 90° , так как «реберному» расположению π -комплекса препятствует симметрия взаимодействующих орбиталей и стерические затруднения. При этом π -комплекс, адсорбированный на поверхности, занимает горизонтальное положение, переходя в хемосорбированное состояние с σ -связью, ориентированной вертикально:

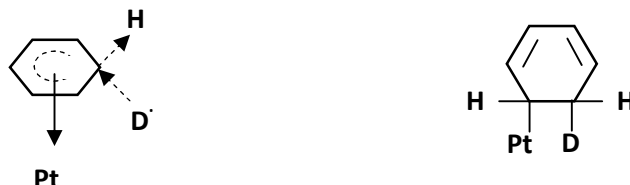


Далее происходит обмен Pt-D через π -комплекс. Превращение π -связи в σ -связь возникает в тот момент, когда угол, образованный плоскостью поворачивающейся молекулы бензола и поверхности катализатора составляет 45° .

Ассоциативный механизм π -комплексного замещения предполагает атаку π -комплекса радикалом – атомом водорода, образовавшимся в результате диссоциативной адсорбции H_2 . Энергия активации этого процесса определяется частичной локализацией одного π -электрона в переходном состоянии:



Интересной особенностью переходного состояния является его формальное сходство с «полугидрированным» хемосорбированным промежуточным соединением в классическом ассоциативном механизме:



По сравнению с промежуточным соединением в классическом ассоциативном механизме π -комплекс имеет более короткое время жизни, меньшую делокализацию π -электронной системы органической молекулы и характеризуется независимостью скорости его превращения от межъядерного расстояния в кристаллической решетке металла. Рассмотренные выше механизмы и их основные стадии, характеризующие диссоциативный и ассоциативный механизмы π -комплексной адсорбции, представлены в табл. 4.1.

Электронные представления в катализе не призваны заменить уже существующие концепции, а дают новое толкование уже сложившихся взглядов и возможность объяснения имеющихся фактов.




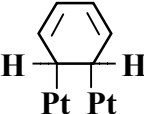
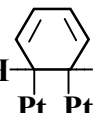
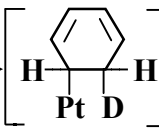
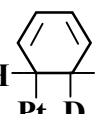
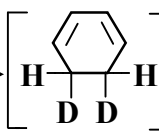



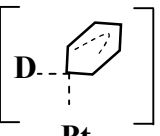
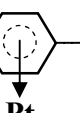

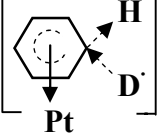
К настоящему времени разработку теории предвидения каталитического действия нельзя считать завершенной. Известные квантово-химические методы позволяют рассчитывать параметры структуры и энергии переходных состояний лишь для простейших каталитических реакций. Для реальных каталитических систем, в частности для процессов в растворах, проведение таких расчетов не представляется возможным. Поэтому для установления энергетического соответствия реагирующих веществ и катализатора следует считать продуктивным *локальный подход*, согласно которому энергии переходных состояний можно оценивать на основании значений энергий лишь тех связей, которые образуются и разрываются при всех превращениях активированного комплекса в ходе реакции. Энергии таких изменяющихся связей могут быть найдены с применением приближенных эмпирических методов или измерены экспериментально с помощью различных физико-химических методов исследования.

С позиций *локального подхода Доудена* становится понятной причина существования разнообразных корреляций скоростей каталитических реакций с термодинамическими и структурными характеристиками активных компонентов гетерогенных катализаторов и реагирующих веществ, которые находят достаточно широкое применение в решении проблемы предвидения каталитического действия. Чем точнее выбранные параметры описывают все изменения энергий связей активированного комплекса, тем более надежно проявляется корреляция свойств реагирующих веществ и катализатора и скоростей конкретной каталитической реакции. Однако в ряде случаев, например при использовании объемных термодинамических характеристик веществ, эмпирических

методов расчета структурных и энергетических параметров атомов и молекул и пр., корреляция может потерять физический смысл или даже привести к ошибочным выводам о характере и причинах энергетического соответствия.

Таблица 4.1

Классические и современные представления о механизмах адсорбции

Классические представления о механизмах адсорбции	
Диссоциативный механизм механизм Фаркаша	Ассоциативный механизм механизм Хориути-Поляни
<p>1. -D + 2 Pt → -Pt + Pt-D</p> <p>2. -Pt + D-Pt → -D + 2 Pt</p> <p>1 – обмен; 2 – гидрогенизация Стадии 1 и 2 происходят независимо по двум индивидуальным механизмам гидрогенизации, включающим одновременное присоединение двух хемосорбированных атомов дейтерия к физически адсорбированному углеводороду, находящемуся в поверхностном Ван-дер-Ваальсовом слое</p>	<p>1.  + 2 Pt → </p> <p>2.  + D-Pt →  + 2 Pt полугидрированная форма</p> <p>3.  + D-Pt →  + 2 Pt гидрогенизация (или обмен)</p>
Современные представления о механизмах π-комплексной адсорбции	
Диссоциативный механизм π-комплексного замещения	Ассоциативный механизм π-комплексного замещения
<p> →  + Pt →  + H-Pt</p> <p>1 2 3</p> <p>1 – горизонтальное расположение исходной молекулы относительно поверхности – π-связывание, снятие стерических затруднений и запрета по симметрии; 2 – наклон адсорбционного комплекса относительно поверхности под углом 45°, перестройка π-связи в σ-связь; 3 – вертикальное расположение адсорбированной молекулы – образование σ-связи.</p> <p> + D-Pt →  + Pt → -D</p> <p>В ходе адсорбции суммарный угол поворота молекулы относительно поверхности равен 90°</p>	<p> + D· →  # -D + H·</p> <p>Переходное состояние имеет небольшое время жизни, характеризуется меньшей делокализацией π-электронной системы, скорость реакции не зависит от межъядерного расстояния в кристаллической решетке металла-катализатора. Энергия активации реакции определяется локализацией только одного электрона π-связи в переходном состоянии. Переходное состояние имеет некоторую аналогию с полугидрированной формой реагента, образование которой возможно при классическом ассоциативном механизме адсорбции Хориути-Поляни</p>

Наиболее надежными характеристиками промежуточных взаимодействий в условиях катализа следует считать энергии хемосорбции веществ-участников реакции на активных центрах поверхности катализатора. Энергии или теплоты хемосорбции служат надежной основой для установления количественной кор-

реляции энергии промежуточных взаимодействий и скоростей каталитических реакций. Современная техника и методики эксперимента позволяют экспериментально измерять теплоты адсорбции реагирующих веществ непосредственно в условиях реакции, т.е. получать надежные количественные характеристики промежуточных взаимодействий. Не случайно одним из приоритетных направлений развития теории гетерогенного катализа является привлечение достижений теории адсорбции для описания каталитических процессов.

Особо следует остановиться на понятиях «*катализатор*» и «*каталитическая система*» для жидкофазных гетерогенно-каталитических реакций. К сожалению, в литературе эти понятия чаще всего считаются тождественными, и их различие практически не обсуждается.

Каталитическую систему можно определить как многокомпонентную гетерогенную систему, изменением состава и физико-химических свойств которой можно регулировать скорость и селективность каталитической реакции. Очевидно, что любые каталитические системы состоят из основного компонента – катализатора, а также среды, в которой протекает каталитический процесс.

В катализе каталитическую систему традиционно отождествляют исключительно с гетерогенным катализатором. Однако такой подход нельзя считать однозначным и корректным, так как *катализатор и среда*, составляющие единую гетерогенную систему, *совместно определяют ее физико-химические свойства*. Поэтому при разработке теории предвидения каталитического действия целесообразно использовать свойства каталитической системы в целом, не выделяя из всей их совокупности только свойства гетерогенного катализатора.

Энергетического соответствия реагирующих веществ и катализатора можно достичь двумя способами:

1. Изменением химической природы гетерогенного катализатора.

Физико-химические свойства катализатора определяет энергия связи реакционноспособных групп молекул реагирующих веществ с каталитически активной поверхностью. Несомненно, целенаправленное варьирование природы и состава катализаторов в конечном итоге является одним из наиболее эффективных путей к созданию оптимальной каталитической системы. Не случайно синтезу принципиально новых и модификации существующих гетерогенных катализаторов, детальному изучению и описанию структуры и физико-химических свойств каталитически активных поверхностей уделяется особое внимание при изучении различных типов каталитических процессов.

2. Изменением химической природы и состава реакционной среды.

В отсутствие сильных хемосорбционных взаимодействий с катализатором реакционная среда, изменяя состояние и термодинамические свойства реагирующих веществ в объемной фазе и в поверхностном слое, совместно с катализатором определяет свойства каталитической системы в целом. Влияние среды, в состав которой могут входить как компоненты объемной фазы, так и продукты реакции, на скорость каталитических реакций однозначно дока-

зано, и разделить влияние катализатора и среды на закономерности каталитических превращений просто не представляется возможным.

Особо следует отметить роль реакционной среды как компонента каталитических систем для жидкофазных гетерогенно-каталитических реакций, в частности, реакций жидкофазной гидрогенизации.

Растворитель оказывает влияние на физико-химические характеристики всех стадий каталитического процесса через изменение сольватации реагирующих веществ, промежуточных, побочных, конечных продуктов и каталитически активной поверхности в результате участия компонентов растворителя в формировании поверхностных активированных комплексов, вытеснительного или конкурентного характера стадий адсорбции. Растворитель также может играть роль катализаторов гомогенных стадий процесса, изменять растворимость и коэффициенты диффузии реагирующих веществ и т.д. Результаты целого ряда работ свидетельствуют о том, что во многих случаях целенаправленным подбором растворителя для жидкофазных каталитических реакций, проведенных на промышленных катализаторах, можно достичь тех же параметров активности и селективности, что и при применении дорогостоящих многокомпонентных катализаторов сложных составов.

Наблюдаемые на опыте отличия гетерогенно-каталитических реакций, протекающих в жидкой и газовой фазах, это:

- разные скорости протекания конкретной реакции на идентичном катализаторе;
- различный состав получаемых продуктов;
- большая вероятность объемного продолжения реакции.

Для объяснения указанных отличий следует учитывать, во-первых, различное термодинамическое состояние системы; во-вторых, наличие сольватационного слоя на поверхности катализатора для жидкофазных реакций; наконец, возможность возникновения электрохимических механизмов при использовании даже слабых электролитов.

Первый фактор, термодинамический, имеет в основном энтропийную природу. Изменение энтропии реакции происходит по разным причинам. С одной стороны, тепловой эффект реакции в жидкой фазе может существенно отличаться от теплового эффекта в газовой фазе за счет разности теплот испарения и растворения реагентов и продуктов, что и приводит соответственно к заметному изменению энтропии реакции.

С другой стороны, в жидкости существует близкий порядок в расположении молекул, т.е. определенная их ориентация и взаимное влияние. Поэтому при образовании активированного комплекса исходных веществ с катализатором происходит существенное уменьшение энтропии, что приводит к изменению скорости реакции в целом.

Кроме того, образование *сольватированного комплекса* из молекул может сопровождаться понижением энергии активации процесса, как это имеет место при интермолекулярных превращениях, что ускоряет реакцию в жидкой фазе.

Например, скорость восстановления ароматического нитросоединения на близких по составу катализаторах в жидкой фазе может быть на 3÷5 порядков выше скорости реакции в газовой фазе.

Примером получения различного состава продуктов реакции при ее переносе из газовой фазы в жидкую фазу служат результаты газофазного и жидкофазного окисления парафинов нормального строения на оксидных катализаторах.

На ванадий-вольфрамовом катализаторе (V-W) при газофазном окислении *n*-гептана не удастся получить, кроме формальдегида, продукты неполного окисления. Для той же реакции и катализатора в жидкой фазе образуется почти с количественным выходом сумма кислот, альдегидов и кетонов с заметным содержанием энантовой кислоты.

Особенность жидкофазных реакций проявляется в процессах, связанных с передачей электронов, реакции окисления, гидрирования, дегидрирования и т.п. – так в проводящей среде возникает электрохимический механизм катализа. Твердый катализатор, помещенный в электропроводящую жидкость, можно рассматривать как электрод, на котором возникает электрохимический потенциал. Благодаря последнему увеличивается адсорбция реагента, окислителя или восстановителя, который принимает электроны от катализатора или отдает их ему. Образующиеся в этом процессе ионы обладают повышенной реакционной способностью. Примером *иллюстрации электрохимического катализа* может служить сравнение результатов окисления на платиновой черни (Pt) водных растворов спиртов и абсолютизированного 2-пропанола. В водных растворах реакция полностью гетерогенна с доказанным механизмом электронного переноса через гидроксид-ионы (ОН⁻) воды, во втором случае доля гетерогенной реакции составляет ≈ 30 %.

К сожалению, влияние растворителя на закономерности протекания жидкофазных каталитических реакций в целом остается невыясненным, и проблема раскрытия взаимосвязи физико-химических свойств растворителя и каталитических свойств каталитических систем, по мнению Европейской федерации катализа (EFCATS), считается одной из приоритетных.

Основу теории предвидения каталитического действия, наряду с информацией о закономерностях промежуточных взаимодействий реагирующих веществ и катализатора, составляют результаты фундаментальных исследований механизма и кинетики каталитических реакций. Данные кинетического эксперимента необходимы также при описании и моделировании каталитических процессов, разработке технологических схем и проектировании производства.

Анализ результатов исследований, приведенных в монографиях и обзорах, свидетельствует о том, что весьма значителен объем информации о кинетических закономерностях реакций жидкофазной гидрогенизации. Экспериментально доказано, что скорость реакций гидрогенизации зависит от многих факторов: физико-химических свойств и количества катализатора, концентраций реагирующих веществ, температуры, природы и состава растворителя, скорости потока в проточных системах и т.п. Гидрогенизация различных классов

органических соединений протекает по сложным многомаршрутным стехиометрическим механизмам и во многих случаях, например, в процессах с участием замещенных нитро- и азобензолов, сопровождается образованием целого ряда побочных и промежуточных продуктов. Скорость и селективность реакций жидкофазной гидрогенизации существенным образом зависит от природы и состава растворителя. Большинство реакций проводятся в нестационарных условиях в области сильного внутри- и внешнедиффузионного торможения по водороду и гидрируемому соединению. Наблюдаемые скорости реакций с ростом давления водорода возрастают до некоторых предельных значений, характерных для каждого класса органических соединений.

Кинетика большинства реакций жидкофазной гидрогенизации описывается в рамках различных кинетических моделей, в частности, *Ленгмюра-Хиншелвуда* и *Ридиела-Или*.

Хиншелвуд Сирил Норман (Cyril Norman Hinshelwood; 19 июня 1897 г. – 9 октября 1967 г.) – английский физико-химик. Окончил Бейльел-колледж Оксфордского университета (1924 г.); там же профессор (1937–1964 г.), президент Лондонского королевского общества (1955–1960 гг.). Иностранный член АН СССР (1958 г.). Основные работы в области цепных реакций; изучал гомогенный катализ и механизм реакций этого типа. В 1928 году при исследовании окисления водорода обнаружил верхний предел воспламенения и объяснил это явление как результат обрыва цепей в замкнутом объёме при тройных соударениях частиц. Хиншелвуд исследовал кинетику разложения неорганических и органических веществ. В 1956 году Хиншелвуд совместно с Николаем Семёновым получил Нобелевскую премию по химии «За исследования механизма химических реакций», в особенности за создание теории цепных реакций.



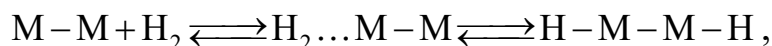
Многие проблемы теории реакций жидкофазной гидрогенизации еще далеки от разрешения. Отсутствуют результаты количественного описания взаимосвязи физико-химических свойств катализатора и кинетических параметров гидрогенизационных процессов. Основные причины влияния природы и состава растворителя на скорость и селективность реакций гидрогенизации органических соединений обсуждаются чаще всего лишь с общих позиций с ограниченным применением положений современной теории растворов. Проблемы научно обоснованного регулирования активности и селективности жидкофазных каталитических систем еще далеки от разрешения. Можно констатировать, что научные основы разработки новых ресурсосберегающих технологий жидкофазной гидрогенизации остаются неразработанными, и существующие успехи в области применения гидрогенизационных процессов в основном и, особенно, в тонком органическом синтезе связаны с интуицией, опытом и искусством инженеров, а не с достижениями теории жидкофазного гетерогенного катализа.

Гетерогенно-каталитическая реакция заключается в превращении реагентов на активных центрах поверхности.

Для того чтобы иметь достаточную активность, катализатор должен быть равномерно покрыт адсорбатом, что требует умеренно сильной адсорбции. Если сила адсорбции увеличится выше той, которая необходима для получения достаточного покрытия, то сила адсорбционных связей может быть настолько большой, что это приведет к уменьшению каталитической активности, т.к. либо подходящие молекулы не смогут реагировать, либо адсорбированные молекулы будут неподвижны на поверхности. Это показывает, что активность увеличивается по мере возрастания силы адсорбции, измеренной по энтальпии адсорбции, а затем падает. Наибольшей каталитической активностью будут обладать катализаторы, лежащие в областях, близких к «*кратеру вулкана*» (рис. 4.4). Именно по этой причине катализаторы и проявляют разную активность в химических реакциях.

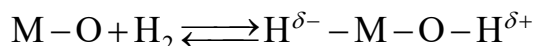
В заключение раздела приведем несколько примеров хемосорбции и активирования реагентов на поверхности переходных металлов и их оксидов различных адсорбатов.

Хемосорбции водорода на металлах сопровождается гомолитическим расщеплением молекулы:



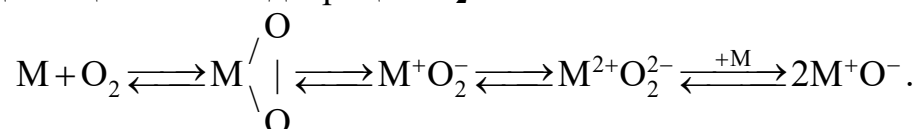
причем **d**-электроны металла частично смещаются к водороду – $M^{\delta+} \longrightarrow H^{\delta-}$ и образуется аддукт, в котором прослеживается аналогия с гидридными комплексами переходных металлов при гомогенном катализе.

На оксидах металлов, вероятно, протекает гетеролитическое расщепление молекулы водорода:



Таким образом, в обоих случаях протекает диссоциативная хемосорбция водорода.

Хемосорбция кислорода на металлах обычно происходит с образованием оксидной пленки, что может вызывать окисление поверхности металла. Вероятно, вначале образуется поверхностный комплекс донорно-акцепторного типа, в котором один или два **d**-электрона металла смещаются к кислороду. Эти аддукты рассматриваются как ион-радикалы, причем на последующей стадии протекает диссоциативная адсорбция O_2 :

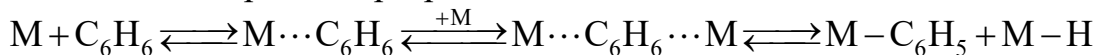


Аддукты обнаружены на поверхности металлов спектральными методами, им придается важное значение в гетерогенном катализе процессов окисления.

Насыщенные углеводороды после физической адсорбции подвергаются диссоциативной адсорбции с образованием радикалоподобных аддуктов с разрывом связи **C–H**. Спектральными методами обнаружено, что далее может

протекать диссоциация с образованием поверхностных карбенов и более ненасыщенных частиц.

Для ароматических углеводородов наиболее вероятна первичная одноцентровая адсорбция с переносом электронов на металл и образованием аддуктов, подобных металларенам; возможна и двухцентровая адсорбция, а также диссоциативная адсорбция с разрывом связи **C–H**:



Например, при адсорбции нитрогруппа на металлах ведет себя как типичный акцептор электронов, в то время как ненасыщенная двойная связь в алкенах может проявлять бифильные свойства – выступать как акцептор, так и донор электронов.

Хемосорбция на металлах протекает с более высокими энергиями связи с поверхностью, чем на их оксидах. Образование комплексов на поверхности переходных металлов и их оксидах зависит от донорно-акцепторной способности их атомов или ионов, в этом случае большое влияние оказывает наличие модификаторов, промоторов, ядов и пр. Донорно-акцепторная способность прямо связана с работой выхода электрона.

Следует подчеркнуть, что механизм гетерогенно-каталитических реакций на металлах и их оксидах во многом является дискуссионным.

Другие примеры хемосорбции и активирования ряда соединений см.: *Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф.* Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1984, с.280-288; *Клопман Г.* Реакционная способность и пути химических реакций. М.: Мир, 1977. 227 с.; *Сокольский Д.В., Дорфман Я.А.* Координация и гидрирование на металлах. Алма-Ата : АН КазССР, 1975. 216 с.

4.3. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций.

Общие подходы к описанию гетерогенно-каталитических реакций

Гетерогенно-каталитические процессы обычно протекают через ряд последовательных стадий, основными из которых являются:

- диффузия реагирующих веществ из объема системы к внешней поверхности гетерогенного катализатора – *стадия внешней диффузии*;
- диффузия реагирующих веществ в объеме или пористом пространстве гетерогенного катализатора – *стадия внутренней диффузии*;
- *активированная адсорбция* исходных веществ на активных центрах поверхности гетерогенного катализатора;
- *химические взаимодействия* на активных центрах поверхности;
- *десорбция продуктов реакции* с активных центров поверхности;
- *внутренняя диффузия продуктов реакции* к внешней поверхности гетерогенного катализатора;
- *внешняя диффузия продуктов реакции* от внешней поверхности гетерогенного катализатора в объем раствора.

Стадии активированной адсорбции могут протекать через неактивированную – физическую адсорбцию реагирующих веществ в поверхностном слое катализатора с последующей их хемосорбцией на активных центрах поверхности. Нужно отметить, что только *диффузионные* и *стадия неактивированной адсорбции* имеют *нехимическую природу*.

На рис. 4.10 приведена потенциальная кривая для гетерогенно-каталитической реакции, отражающая энергетические изменения стадий адсорбции, химического взаимодействия и десорбции.

Основой кинетики гетерогенно-каталитических реакций является *закон действующих поверхностей* – аналог закона действующих масс в кинетике гомогенных реакций.

Закон действующих поверхностей был сформулирован И. Ленгмюром одновременно с теорией мономолекулярной адсорбции.

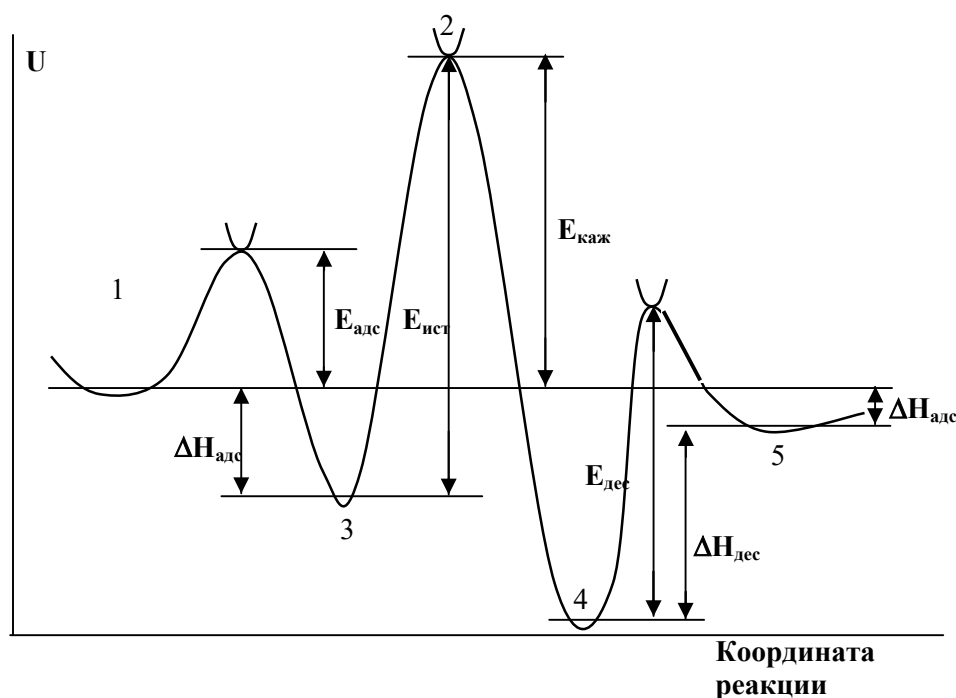


Рис. 4.10. Потенциальная кривая для гетерогенно-каталитической реакции:
1 – исходные реагенты; 2 – адсорбированный комплекс; 3 – адсорбированные Реагенты; 4 – адсорбированные продукты реакции; 5 – конечные продукты

По закону действующих поверхностей скорость реакции, протекающей в поверхностном слое, пропорциональна поверхности, занятой реагирующими веществами, в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам.

Если активированная адсорбция в гетерогенном катализе протекает в мономолекулярном слое, то поверхность, занятая реагирующим веществом, будет пропорциональна степени заполнения поверхности θ , которая может быть определена экспериментально из результатов адсорбционных измерений или рассчитана из изотермы адсорбции вещества.

Например, для реакции:



скорость может быть выражена уравнениями (4.21) и (4.22)

$$r = k \cdot \theta_1^{v_1} \cdot \theta_2^{v_2} = k \cdot \prod_i \theta_i^{v_i}, \quad (4.21)$$

$$r = k \cdot \theta_0^{\Delta v} \cdot \prod_i \theta_i^{v_i}, \quad (4.22)$$

где θ_i – степень заполнения поверхности для i -го вещества.

Кинетические уравнениями (4.21) и (4.22) отвечают реакциям, в которых число молей реагирующих веществ при взаимодействии в поверхностном слое Δv не изменяется или уменьшается и увеличивается соответственно. Коэффициенты v_i , аналогично стехиометрическим коэффициентам химических реакций, показывают соотношения количеств прореагировавших веществ в поверхностном слое. Выбор значений v_i определяется механизмом протекания реакции и свойствами образующихся поверхностных соединений.

Необходимость введения сомножителя $\theta_0^{\Delta v}$ в уравнение (4.22) вызвана следующими причинами. Если реакция протекает с уменьшением или без изменения числа молей, т.е. $\Delta v \leq 0$, то наличие или отсутствие свободной поверхности не оказывает влияния на скорость реакции.

Однако при $\Delta v > 0$ рост числа частиц в ходе реакции определяет необходимость наличия свободной поверхности для их адсорбции, что будет влиять на скорость процесса. Это необходимо учитывать при записи кинетического уравнения.

Следует отметить, что значения степеней заполнения поверхности катализатора в условиях реакции θ_i очень трудно определить экспериментально. Поэтому подходы к описанию кинетики и кинетические модели гетерогенно-каталитических реакций должны позволить перейти к таким формам уравнений, которые доступны экспериментальной проверке.

В зависимости от природы лимитирующей стадии в теории кинетики гетерогенно-каталитических реакций различают: внешнедиффузионную, внутريدиффузионную и кинетическую области протекания реакции.

Во *внешне- и внутридиффузионных областях* лимитирующими стадиями каталитической реакции являются соответственно внешняя и внутренняя диффузия реагирующих веществ. Основой описания кинетических закономерностей протекания реакции в данных областях являются *законы Фика*.

В ряде случаев предположение о существовании лимитирующей стадии может оказаться ошибочным. Если процесс протекает стационарно, то все стадии осуществляются последовательно и с одинаковой скоростью, а лимитирующей является та стадия, которая сопровождается наибольшим изменением химического потенциала.

По-видимому, в большинстве случаев общая скорость реакции лимитируется не адсорбцией или десорбцией, а скоростью реакции между хемосорбированными частицами.

В *кинетической области* лимитирующей стадией гетерогенно-каталитической реакции является стадия химического взаимодействия реагирующих веществ на активных центрах поверхности катализатора. Достаточно

часто условия протекания реакции в кинетической области отождествляют с реакцией на *равнодоступной поверхности катализатора*. Накопленный экспериментальный материал показывает, что такая точка зрения не может объяснить многих фактов, в связи с чем получила развитие кинетика гетерогенно-каталитических реакций на *неоднородной поверхности*.

Равнодоступная поверхность катализатора

При описании кинетики гетерогенно-каталитических процессов, протекающих на равнодоступной поверхности катализатора, наиболее широко используют кинетические модели, отвечающие двум обобщенным механизмам протекания реакций: *адсорбционному механизму Ленгмюра-Хиншелвуда* и *ударному механизму Ридиела-Или*.

Установлено, что эти механизмы наиболее полно описывают наблюдаемые кинетические закономерности большинства каталитических реакций и могут быть проверены экспериментально.

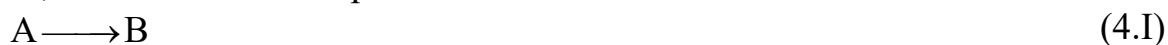
Механизм Ленгмюра-Хиншелвуда предполагает выполнение всех условий, лежащих в основе вывода уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра. Предполагается, что на стадиях адсорбции устанавливается равновесие, то есть скорость реакции меньше, чем возможные скорости адсорбции и десорбции. Следовательно, концентрация адсорбированных частиц задается адсорбционным равновесием, которое и описывается изотермой Ленгмюра, а полученные при этом уравнения получили название *кинетики Ленгмюра-Хиншелвуда*.

Если имеются частицы двух или нескольких типов, например, водород и гидрируемое соединение, то они могут конкурировать между собой при адсорбции на фиксированном числе активных центров.

При разложении одного из реагентов, например водорода, процесс может быть моно- или бимолекулярным в зависимости от того, сколько молекул продуктов или форм образуется из каждой исходной молекулы и адсорбируются ли они.

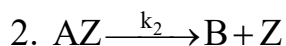
Реакции с мономолекулярной лимитирующей стадией. Простую реакцию разложения без адсорбции образующихся продуктов обычно считают мономолекулярной.

Примем, что реакция протекает в кинетической области, т.е. скорость поверхностной реакции меньше, чем возможные скорости адсорбции и десорбции. Если на стадии адсорбции достигается равновесие, тогда долю занятой веществом однородной поверхности θ_i можно найти из изотермы Ленгмюра. Следующим допущением является то, что из одной молекулы **A** образуется одна молекула продукта **B**, который практически не адсорбируется на активных центрах поверхности, в реакции участвует только один вид центров **Z**. Таким образом, имеем общий вид реакции:



и соответствующую ей стадийность:





Скорость такой реакции будет пропорциональна количеству молей адсорбированного вещества **A** на единице поверхности катализатора. Принимая во внимание, что лимитирующей стадией процесса является химическое превращение, получим

$$r = -\frac{dn_A}{S d\tau} = k_2 \theta_A. \quad (4.23)$$

Величина заполнения поверхности исходного вещества **A** задается изотермой Ленгмюра в соответствии с уравнением (4.5):

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A}, \quad (4.24)$$

$$r = \frac{k_2 b_A P_A}{1 + b_A P_A}, \quad (4.25)$$

где $b_A = k_1/k_{-1}$ – константа адсорбционного равновесия; k_2 – кинетическая константа скорости реакции.

При малом заполнении поверхности, т.е. при низких давлениях P_A или значений адсорбционных коэффициентов, это соответствует области *изотермы Генри*, в знаменателе слагаемым $b_A \cdot P_A$ по сравнению с 1 можно пренебречь, тогда

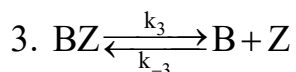
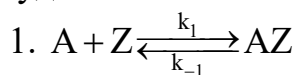
$$r = k_2 \theta_A = k b_A P_A = k_{эф} P_A. \quad (4.26)$$

В этой области *порядок реакции* совпадает с *молекулярностью*. Кинетика реакции в этом случае описывается простым кинетическим уравнением.

Кинетика реакции будет описываться переменным или дробным наблюдаемым порядком по веществу **A**, если оно адсорбируется на поверхности. Зависимость наблюдаемой скорости реакции от P_A соответствует схематично представленной кривой 1 на рис. 4.11.

Зависимости подобного типа действительно наблюдаются для многих реакций разложения.

Несколько иной вид будет иметь кинетическое уравнение, если реакция протекает с адсорбцией продукта, так как для реакции, соответствующей схеме (4.I), будем иметь несколько иную стадийность:



Принимая во внимание, что лимитирующей стадией процесса также является химическое превращение, но, в отличие от схемы (4.II), продукт реакции адсорбируется на тех же центрах, тогда окончательно уравнение для скорости реакции будет иметь вид:

$$r = \frac{k_2 b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad (4.27)$$

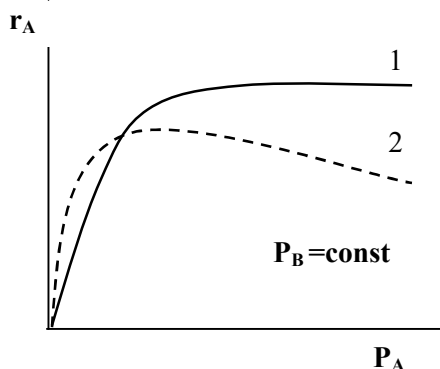


Рис. 4.11. Зависимости наблюдаемой скорости реакции от давления P_A (4.12)

Схема (4.III) является наиболее типичным случаем для мономолекулярных реакций. Продукт реакции может адсорбироваться сильнее исходного вещества ввиду большей основности или ненасыщенности. Например, вода при дегидратации, олефин или диен при дегидрировании или крекинге.

В этом случае отличительной особенностью наблюдаемых закономерностей схем (4.II) и (4.III) является то, что возможно само торможение реакции и, как следствие, более быстрое падение наблюдаемой скорости процесса при увеличении P_A вследствие увеличения давления образующегося продукта **В** (рис. 4.11, кр.2). По сути, продукт реакции в данной реакции играет роль ингибитора. При высокой адсорбции компонента **А**, т.е. при $b_A P_A \gg 1 + b_B P_B$, скорость реакции будет равна k_2 , и реакция будет подчиняться кинетическому уравнению нулевого порядка по **А**. В этом случае скорость реакции достигает максимального значения, так как вся поверхность занята молекулами **А**.

Напротив, если **А** и **В** адсорбируются слабо, т.е. $b_A P_A + b_B P_B \ll 1$, имеем первый порядок по **А**, нулевой – по продукту реакции **В**.

Если давление исходного соединения невысоко, а продукт реакции адсорбируется на поверхности с высокой энергией связи, т.е. $b_A P_A \ll 1 + b_B P_B$ и $b_A P_A \ll b_B P_B$, кинетическое уравнение примет вид:

$$r = \frac{k_2 b_A P_A}{b_B P_B} = k_{\text{эф}} \frac{P_A}{P_B} \quad (4.28)$$

В таком варианте реакция имеет первый порядок по исходному соединению **А** и минус первый по продукту реакции **В**, который, как отмечалось, начинает выполнять роль ингибитора. Если учесть теплоты адсорбции исходного и продукта реакции, то кажущуюся энергию активации реакции можно определить как

$$E_{\text{аказ}} = E_{\text{аист}} + \Delta H_{\text{адс}}^A - \Delta H_{\text{дес}}^B \quad (4.29)$$

Энергия активации суммарной реакции возрастает по сравнению с реакцией, отвечающей схеме (4.I), для которой

$$E_{\text{аказ}} = E_{\text{аист}} + \Delta H_{\text{адс}}^A \quad (4.30)$$

так как для десорбции продукта **В** с поверхности катализатора в объем требуется затрата энергии.

Зависимости, подобные изображенным на рис. 4.11 (кривая 2), часто наблюдаются для реакций изомеризации или, например, реакций дегидрирования *n*-бутана в *n*-бутен, *n*-бутена в бутадиен-1,3, спиртов в альдегиды и кетоны, ал-

килбензолов в стирол и его гомологи, процессов дегидратации спиртов с образованием олефинов и пр.

Уравнение (4.26) справедливо для случая стационарного протекания процесса, т.е. при условии, что на стадиях адсорбции устанавливается равновесие. В этом случае при выводе уравнений мы имеем право приравнивать скорости отдельных стадий между собой, что достаточно часто используется для упрощения решения кинетических уравнений – известный *метод квазистационарных концентраций Боденштейна*.

Если на поверхности катализатора свободные места для адсорбции продукта реакции отсутствуют, то реализуется вариант конкурирующего механизма адсорбции, и кинетическое уравнение для схемы (4.III) будет иметь иной вид, отличный от уравнения (4.27):

$$r = \frac{k_2 b_A P_A}{1 + b_A P_A \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right) + \frac{k_2}{k_{-1}} (1 + b_B P_B)} \quad (4.31)$$

Слагаемые, стоящие в знаменателе – k_2/k_{-1} , $b_B P_B k_2/k_{-1}$ и $b_A P_A k_2/k_3$ – характеризуют отклонение протекания процесса от квазистационарного режима.

Ударный механизм Ридиела-Или. Изучая каталитическую активность платины при 500÷1050 К в реакции окисления СО до СО₂ в 1921 г. Ленгмюр пришел к выводу, что процесс окисления происходит при соударении молекулы СО с адсорбированным атомом кислорода. Далее Ленгмюр предположил, что реакция окисления водорода также идет по такому же механизму: при соударении молекулы водорода с адсорбированным атомом кислорода.

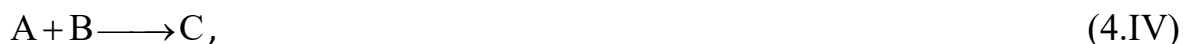
В 1939 г. Ридиел возродил идею Ленгмюра, предположив простой молекулярный механизм гетерогенных каталитических реакций, согласно которому реакция происходит между хемосорбированным радикалом, атомом или молекулой и частицей, «налетающей» непосредственно из газовой фазы или сорбированной в Ван-дер-Ваальсовом слое. В обоих случаях образуются новые хемосорбированные частицы.

Аналогичный механизм реализуется в реакции обмена водорода с дейтерием на вольфраме. Изучая данную реакцию, Или и Ридиел пришли к выводу, что обмен происходит между молекулой водорода, находящейся в слабо связанном состоянии и атомом водорода, который прочно хемосорбирован. Механизм рассматриваемых реакций получил название *механизма Ридиела, Ленгмюра–Ридиела, Ридиела–Или* или *ударного механизма*.

В настоящее время установлено, что так происходит окисление этилена в этиленоксид на серебре.

Наиболее часто данный механизм реализуется в том случае, когда одна из молекул является достаточно «объемной» – молекула органического соединения, а другая имеет небольшие размеры, например, водород. Такое взаимодействие характерно для реакций гидрогенизации и окисления.

Для бимолекулярной гетерогенно–каталитической реакции:



протекающей по механизму Ридиела–Или, отдельные стадии химических превращений могут быть представлены схемой:



На стадии 1 вышеприведенной схемы вещество **A** обратимо адсорбируется и активируется на активных центрах поверхности катализатора **Z** с образованием адсорбционного комплекса **AZ**. Далее вещество **B** из объема фазы взаимодействует с адсорбционным комплексом с образованием конечного продукта реакции **C**, адсорбированного на тех же активных центрах **Z**. Конечный продукт либо обратимо (стадия 3), либо необратимо (стадия 3') десорбируется, освобождая центр **Z** и замыкая каталитический цикл.

Стадия 2 является лимитирующей, а ее скорость можно рассчитать из уравнения:

$$r = k_2 \theta_A P_B, \quad (4.32)$$

где θ_A – степень заполнения активных центров поверхности **Z** веществом **A**, которая может быть задана изотермой Ленгмюра; P_B – давление **B** в реакционном объеме, который не адсорбируется на поверхности катализатора.

Если конечный продукт адсорбируется на поверхности катализатора обратимо и обладает достаточно высокой адсорбционной способностью, то кинетическое уравнение каталитической реакции, протекающей по механизму Ридиела–Или, в конечном итоге запишется в виде:

$$r = \frac{k b_i P_i P_j}{1 + \sum b_i P_i}, \quad (4.33)$$

где P_i и P_j – парциальные давления адсорбирующегося вещества, реагирующего из газовой фазы; b_i – адсорбционные коэффициенты адсорбирующихся компонентов каталитической системы.

При условии установления равновесия на стадиях адсорбции и десорбции степени заполнения поверхности можно выразить через отношения соответствующих значений адсорбционных констант и давлений, например, для принятой схемы (4.V) будет справедливо соотношение: $\theta_{CZ}/\theta_{AZ} = b_C P_C / b_A P_A$. Для вышеприведенной схемы, но в отсутствие установления равновесия на стадиях адсорбции и десорбции, получим итоговое уравнение:

$$r = \frac{k_1 k_2 k_3 P_A P_B}{k_1 k_3 P_A + k_1 k_2 P_A P_B + k_2 k_3 P_B}. \quad (4.34)$$

Зависимость наблюдаемой скорости реакции от давления компонента **A** (**B**) при постоянстве давления **B** (**A**) будет иметь вид, аналогичный приведенной на рис.4.11 кривой 2.

Порядок по компоненту **A** при постоянстве давления **B** меняется от 1 до нуля при изменении давления **A**. Анализ уравнения (4.34) может быть проведен аналогично как и для уравнения (4.27). При реализации ударного механизма

Ридиела–Или скорость реакции в равной степени будет пропорциональна как давлению компонента **A**, так и **B**. В области низких давлений, или *области Генри*, реакция будет подчиняться кинетическому уравнению второго, а не первого порядка, как это имеет место для *адсорбционного механизма Ленгмюра–Хиншелвуда* – схема (4.II). При высоких давлениях компонента **A**, реакция будет иметь нулевой порядок по **A** и первый – по компоненту **B**.

При постоянном давлении одного из компонентов скорость реакции будет монотонно возрастать с ростом давления второго компонента. Наличие или отсутствие максимума для скорости в зависимости от давления одного из исходных веществ (рис.4.11, кривая 2) при сохранении постоянным давления второго компонента позволяет в ряде случаев найти различие между механизмами Ленгмюра–Хиншелвуда и Ридиела–Или.

Проведенный анализ свидетельствует о том, что гетерогенно-каталитические реакции протекают по сложным кинетическим механизмам, в известной мере отличающимся от гомогенных химических процессов.

В кинетике сложных гетерогенно-каталитических реакций наиболее часто реализуются два типа механизмов: ударный механизм Ридиела–Или и адсорбционный механизм Ленгмюра–Хиншелвуда.

Для большинства реакций отсутствуют количественные подтверждения предлагаемых механизмов. Например, в случае мономолекулярных реакций разложения трудно изучить отдельно хемосорбцию самого реагента в присутствии продукта так, чтобы избежать разложения. Тогда единственным доказательством правильности выбора изотермы служит сравнение математической формы кинетического уравнения, полученного на основании экспериментальных данных, с предсказываемым механизмом.

Для неэлементарных реакций более удобный и общий способ нахождения долей занятых поверхностей θ_i состоит не в прямом использовании изотерм адсорбции, а в применении равенства сорбционного и десорбционного потоков вещества при равновесии на однородной поверхности.

При выводе кинетических уравнений предполагают, что одна из стадий реакции лимитирует общую скорость процесса. В общем случае такой стадией может быть адсорбция одного из реагентов, поверхностная реакция между адсорбированными частицами или десорбция продукта реакции. При этом предполагается, что все остальные стадии находятся между собой в равновесии. В ряде случаев предположение о существовании лимитирующей стадии может оказаться ошибочным. Если процесс протекает стационарно, то все стадии осуществляются последовательно и с одинаковой скоростью, а лимитирующей является та стадия, которая сопровождается наибольшим изменением химического потенциала.

В табл. 4.2 и табл. 4.3 приведены примеры, иллюстрирующие возможные виды кинетических уравнений, отвечающие реакциям, протекающим по механизму Ленгмюра–Хиншелвуда и схеме превращений $A \longrightarrow B$.

Таблица 4.2

Кинетические закономерности реакции водорода с закисью азота

Уравнение скорости	Катализатор	T, °C	E _a , кДж/моль
$r = \frac{k c_{N_2O}}{c_{H_2}}$	Pt (высокие давления)	500÷580	25
$r = \frac{k c_{N_2O}}{1 + b c_{H_2}}$	Pt (низкие давления)	300÷1100	—

Таблица 4.3

Кинетические уравнения для реакции разложения фосфина

Адсорбция А	Адсорбция В	Уравнение скорости реакции	Порядок реакции	Кажущаяся энергия активации реакции	Газ	Адсорбент
Слабая	Слабая	$k b_A P_A$	1	$E_a - q_A$	AsH ₃ , PH ₃ , N ₂ O, HJ	Стекло, фарфор SiO ₂ , Au, Pt
Слабая	Умеренная	$\frac{k' b_A P_A}{1 + b_A P_A}$	Меняется с изменением P _A	Меняется с изменением P _A	HCOOH, SbH ₃ , NH ₃ , HJ	Стекло, металлы
Слабая	Сильная	k''	0	E_a''	HJ	W, Mo
Сильная	Слабая	$\frac{k' b_A P_A}{1 + b_B P_B}$	Первый по А	$E_a - q_A + q_B$	NH ₃	Pt, (H ₂)
Сильная	Слабая	$\frac{k' b_A P_A}{1 + b_B P_B}$	Обратно пропорционально P _B	переменная	N ₂ O	Pt (O ₂)

Примечание. Теплота адсорбции реагента – q_i

Кинетика реакций на неоднородной поверхности

Практически всегда поверхность катализатора энергетически неоднородна, что особенно заметно при средних ее заполнениях, поэтому кинетика Ленгмюра–Хиншелвуда справедлива лишь при малых и больших степенях заполнения поверхности, применение ее в других случаях может привести к неудовлетворительным результатам или к аппроксимации экспериментальных данных определенным типом уравнений, в которых константы скорости и адсорбционные коэффициенты – величины кажущиеся, а само уравнение описывает опыты в сравнительно узкой области изменения параметров. Основой для количественной трактовки химической кинетики на неоднородной поверхности является соотношение линейности между изменениями Гиббсовой энергии активации и Гиббсовой энергии адсорбции–десорбции на энергетически разных участках поверхности:

$$\delta(\Delta G_a^\ddagger) = -\alpha \delta(\Delta G_a^0); \quad \delta(\Delta G_a^\ddagger) = \beta \delta(\Delta G_a^0). \quad (4.35)$$

В приведенных уравнениях коэффициенты α и β могут изменяться от 0 до 1:

$$\alpha + \beta = 1. \quad (4.36)$$

При постоянстве энтропийных членов это соответствует линейному соотношению между изменениями энергий активации адсорбции–десорбции и теплот адсорбции на энергетически равных участках поверхности:

$$bE_a = -\alpha \delta q_a; bE_{\bar{a}} = \beta \delta q_{\bar{a}}. \quad (4.37)$$

Аналогичные соотношения справедливы для энергий активации химической реакции на поверхности, которая должна иметь наименьшее значение на участках поверхности, характеризующихся более высокими значениями теплот адсорбции.

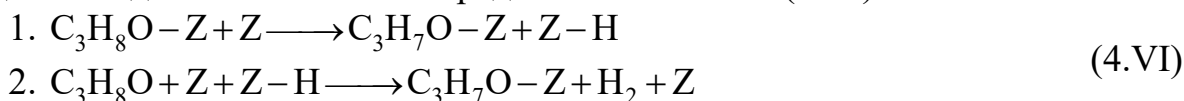
Если считать известными коэффициенты адсорбции b_0 , константы скорости k_0 и теплоты адсорбции q_0 при нулевом заполнении поверхности катализатора адсорбатом, то задача сводится к нахождению b и k на энергетически разных участках поверхности. Для этого необходимо знать функцию распределения по теплотам адсорбции. *Данные вопросы подробно разбираются в курсе «Коллоидная химия».* Затем находят: $dr = f(b, \theta, P_i)$ для мест поверхности, отличающихся по теплотам адсорбции на dq , интегрируя полученное выражение по всей поверхности. В присутствии нескольких реагентов обычно принимают, что поверхность равномерно неоднородна по каждому из них.

Следует подчеркнуть, что уравнения для неоднородной поверхности характеризуются появлением дробных показателей степени или порядков реакции – наиболее часто равных 0,5.

Например, при дегидрировании изопентенов в изопрен на цинк-хромовом катализаторе найдено

$$r = \frac{k P_{C_6H_{10}}}{\left(k_2 P_{C_6H_{10}} + k_2 P_{C_6H_8}\right)^\alpha}; b \cdot E_d = \beta \cdot \delta q_d. \quad (4.38)$$

Двухмаршрутная реакция дегидрирования 2-пропанола с двумя лимитирующими стадиями может быть представлена схемой (4.VI):



Итоговое кинетическое уравнение имеет вид:

$$r = \frac{k P_{C_3H_6O} (1 + k' P_{H_2}^{0.5})}{\left(1 + k_1 P_{C_3H_6O} + k_2 P_{C_3H_6O} + k_3 P_{H_2}^{0.5}\right)^{2\alpha}}, \quad (4.39)$$

где $\alpha = 0,5$.

Таким образом, используя вышерассмотренные схемы и допущения, подобным образом можно вывести кинетическое уравнение для любого постулируемого механизма. Форма и степень сложности такого уравнения зависят от тех предположений, которые положены в основу механизма.

К настоящему времени разработаны численные методы решения практически любых систем дифференциальных уравнений первого порядка. Системы

дифференциальных уравнений, возникающие при моделировании химических процессов, обладают рядом особенностей. Первая заключается в том, что константы скоростей химических реакций могут различаться на несколько порядков, а вторая – в существенной нелинейности дифференциальных уравнений вследствие наличия слагаемых типа $c_{A_1}^{V_1} \cdot c_{A_2}^{V_2}$. Подобные системы дифференциальных уравнений называют *жесткими*. Следует отметить, что для таких систем широко известные явные *методы Рунге–Кутты* различных порядков часто приводят к неправильному или вообще не приводят к решению, в связи с этим необходимо применение так называемых «жестко-устойчивых» методов. Среди них можно выделить *неявные методы Адамса* различных порядков и *методы Гира* фиксированного и переменного порядка.

Следует отметить некоторые характерные особенности *внутрикинетической области* гетерогенного катализа, отличные от других. Реакция имеет наиболее высокую наблюдаемую энергию активации, так как наложение диффузионных влияний из-за малой зависимости от температуры всегда ведет к снижению энергетического барьера. В этой области работают все поры катализатора, и так как их поверхность преобладает по сравнению с внешней, скорость процесса не зависит от размера зерен катализатора, но сильно увеличивается при росте его удельной поверхности.

Для протекания реакции во внутрикинетической области наиболее подходят катализаторы со сравнительно крупными зернами, что снижает сопротивление слоя катализатора из-за развитой поверхности микропор.

Внутрикинетическая область характеризуется самой высокой производительностью катализатора. Последний при этом работает в умеренном температурном режиме, без перегрева поверхности зерен, так как при нелимитирующей скорости диффузии теплопередача, имеющая тот же диффузионный механизм, происходит быстрее химической реакции. Таким образом, внутрикинетическая область со всех точек зрения предпочтительна при гетерогенном катализе.

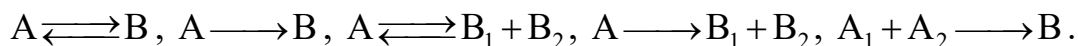
Другие примеры описания кинетики гетерогенно-каталитических реакций, в том числе с варьированием лимитирующей стадии процесса, с учетом влияния обратимости стадий, свойств реальной поверхности катализатора и т.п., подробно описаны в монографиях и оригинальных работах *С.Л. Кипермана*, *Ч. Сеттерфилда*, *С. Юнгера*, *М.И. Темкина*, *В.Ю. Конюхова*.

Сорбционная и смежные с ней области. При рассмотрении кинетической области протекания каталитических реакций предполагается, что по сравнению с химической реакцией, протекающей на поверхности не только диффузия, но и сорбция исходных реагентов и продуктов реакции протекают очень быстро, вследствие чего высока вероятность установления сорбционного равновесия. В действительности при большой скорости диффузии процесс складывается из трех стадий: адсорбции исходных веществ, непосредственно химической реакции и десорбции образовавшихся продуктов.

Анализируя кинетические модели для различных механизмов, *Хоуген и Уотсон* получили кинетические уравнения для широкого круга постулируемых механизмов, которые отражены в табл. 4.4.

Томас и Томас составили подробную таблицу уравнений для реакций типа $A \rightleftharpoons B$ или $A + B \rightleftharpoons P$. Они рассмотрели модели, в которых за лимитирующую стадию процесса принимали адсорбцию, десорбцию или поверхностную реакцию. При этом анализировались варианты, когда *A* адсорбируется с диссоциацией и без диссоциации. В результате были получены шесть уравнений для реакции $A \rightleftharpoons B$ и семь для $A + B \rightleftharpoons P$.

Надь получил уравнения для реакций типа:



В результате были получены шесть уравнений для реакций первого типа и десять для каждого из последующих типов.

Янг и Хоуген предложили общий метод вывода кинетического уравнения для различных механизмов реакции, получив в конечном итоге следующее выражение для скорости:

$$-r = \frac{(\text{Потенциальный вклад})(\text{Кинетический вклад})}{(\text{Адсорбционный вклад})^2}. \quad (4.40)$$

Уравнение (4.40) получило название *уравнение Хоугена–Уотсона*.

Янг и Хоуген привели выражения для каждого из трех слагаемых и значения *n* для процессов, в которых лимитирующей стадией является адсорбция с диссоциацией или без диссоциации, десорбция или поверхностная реакция.

В табл. 4.4 приведены выражения для модели Ленгмюра–Хиншелвуда, в которой предполагается, что все реагенты адсорбируются, стадии адсорбции и десорбции обратимы и на данных стадиях устанавливается равновесие, все частицы адсорбируются на центрах одного типа *Z*, т.е. реализуется конкурирующий механизм адсорбции.

В уравнениях, представленных в табл. 4.4, *K* – константа равновесия обратимой реакции, *K_A*, *K_B*, *K_R*, *K_S* – константы равновесия стадий адсорбции индивидуальных соединений, а адсорбционный вклад может быть рассчитан по уравнению типа (4.41):

$$\text{Адсорбционный вклад} = (1 + K_A \cdot P_A + K_B \cdot P_B + K_R \cdot P_R + K_S \cdot P_S + \dots + K_i \cdot P_i)^n \quad (4.41)$$

В табл. 4.5 приведены выражения, отражающие различные вклады, входящие в уравнение (4.40).

Используя выражения, приведенные в таблицах, на основании уравнения (4.40) легко составить итоговые уравнения для различных схем превращений.

Каждый из вкладов, входящих в уравнение Хоугена–Уотсона, несет определенную смысловую нагрузку, так:

– *кинетический вклад* включает концентрацию активных центров, константы скорости лимитирующих стадий, в ряде случаев адсорбционные кон-

станты. Данная величина используется для сравнения каталитических свойств различных катализаторов;

– *адсорбционный вклад* отражает долю покрытия активных центров. Величина **n** соответствует числу активных центров, участвующих в элементарном акте;

– *потенциальный вклад* характеризует движущую силу реакции – удаление состояния газовой фазы от состояния термодинамического равновесия. Данная величина пропорциональна изменению энергии Гиббса.

Таблица 4.4

Величины, входящие в уравнение Хоугена–Уотсона,
для кинетической модели Ленгмюра–Хиншелвуда

Вклад	Схема реакции			
	$A \rightleftharpoons R$	$A \rightleftharpoons R + S$	$A + B \rightleftharpoons R$	$A + B \rightleftharpoons R + S$
Кинетический (независимо от диссоциации A)	$k K_A$	$k K_A$	$k K_A K_B$	$k K_A K_B$
Потенциальный	$P_A - P_R / K$	$P_A / K - P_R P_S$	$P_A P_B - P_R / K$	$P_A P_B - P_R P_S / K$
Величина n:				
A – не диссоц.	1	2	2	2
A – диссоц.	2	2	3	3

Таблица 4.5

Содержательная часть потенциального, кинетического и адсорбционного вкладов уравнения Хоугена–Уотсона для описания кинетики реакции $A \rightleftharpoons R$

Лимитирующая стадия	Потенциальный вклад	Кинетический вклад	Адсорбционный вклад	Показатель степени n
Адсорбция A	$P_A - P_R / K$	$k c_Z$	$1 - \frac{b_A P_A}{K} + b_R P_R$	1
Десорбция A	$P_A - P_R / K$	$k K b_R c_Z$	$1 + b_A P_A + K b_R P_A$	1
Реакция на поверхности	$P_A - P_R / K$	$b_A c_Z$	$1 + b_A P_A + K b_R P_A$	1
Диссоциативная адсорбция A	$P_A - P_R / K$	$k b_A c_Z$	$1 + 2 \sqrt{\frac{b_A P_A}{K}} + b_R P_R$	2
Реакция на поверхности после диссоциативной адсорбции A	$P_A - P_R / K$	$k b_A c_Z$	$1 + 2 \sqrt{b_A P_A} + b_R P_R$	2

4.4. Макрокинетика гетерогенно-каталитических реакций

Внешнедиффузионная и переходные с ней области. В реальных условиях проведения гетерогенно-каталитической реакции самой медленной стадией, определяющей общую скорость процесса, может оказаться стадия подвода вещества из потока или объема фазы к внешней поверхности гранулы катализатора. Кинетика процесса в этом случае будет определяться не столько скоро-

стью реакции, сколько массопередачей. Последняя, как известно, описывается уравнением I закона Фика (3.3).

При совместном влиянии внешней диффузии и химической кинетики общее уравнение скорости может быть получено исходя из непрерывности потока в стационарных условиях. В этом случае на поверхности катализатора может прореагировать только то количество вещества, которое будет к ней подведено в результате массопередачи потока, т.е. при условии равенства скоростей газового потока и химического превращения.

Для описания кинетики процесса в данной области в полной мере будут справедливы уравнения (3.3) и (3.16), т.е. скорость стадии химического превращения будет прямо пропорциональна концентрации вещества на поверхности c_s , а не в объеме потока c .

Уравнение (3.16) легко привести к линейному виду, используя обратные величины:

$$r = \frac{1}{1/\beta + 1/k} c = k_{\text{эф}} c, \quad (4.42)$$

где наблюдаемая или эффективная константа скорости $k_{\text{эф}}$ равна обратной величине суммы химического и диффузионного направлений:

$$\frac{1}{k_{\text{эф}}} = \frac{1}{\beta} + \frac{1}{k}. \quad (4.43)$$

Приведенные уравнения (4.42) и (4.43) – обосновывают два частных случая:

– $\beta \gg k$, уравнение преобразуется к виду: $k_{\text{эф}} = k$ и $r = k c$. В этом случае диффузия к поверхности осуществляется быстрее, чем химическая реакция. Таким образом, скорость процесса определяется скоростью химического превращения на поверхности катализатора. Процесс идет во *внешнекинетической области*, отличительные признаки которой рассмотрены выше, для которой справедливо: $c_s = \beta c / (\beta + k) = c$; реакция подчиняется кинетическому уравнению первого порядка: $r_{\text{и}} = k c$;

– $k \gg \beta$, уравнение преобразуется к виду: $k_{\text{эф}} = \beta$ и $r = \beta c$, химическая реакция протекает быстрее, чем происходит подвод вещества. Таким образом, общая скорость процесса определяется массопередачей реагента из потока к внешней поверхности катализатора, что означает протекание реакции во *внешнедиффузионной области*, для которой справедливо: $c_s = \beta c / (\beta + k) \approx 0$.

Для случая взаимодействия двух реагентов, уравнение обычно остается в этом же виде, так как массопередача лимитируется подводом одного из них, имеющего наименьший коэффициент диффузии или концентрации. Следовательно, наблюдаемый порядок реакции всегда остается первым независимо от ее стехиометрии и молекулярности.

Отличительными признаками протекания процесса во внешнедиффузионной области является зависимость скорости диффузии от скорости газового потока и интенсивности перемешивания в жидкой фазе, размера зерен катали-

затора, слабо зависит от температуры, отсутствие зависимости скорости диффузии от пористости и диффузионного сопротивления во времени. Кроме того, если прекратить процесс, а потом по истечении некоторого времени возобновить, то кинетика будет характеризоваться теми же параметрами, что и в начале.

Для случая, когда скорости диффузии и химической реакции соизмеримы, считают, что процесс протекает в переходной области.

В связи с тем, что скорость диффузии не зависит от пористости катализатора, а определяющее значение имеет величина внешней поверхности катализатора, то с точки зрения работы катализатора нет принципиальной разницы между рассмотренными выше тремя областями протекания процесса – кинетической, диффузионной или переходной.

Для процессов, протекающих в диффузионной и переходной областях, увеличение линейной скорости газового потока или интенсивности перемешивания при проведении реакции в жидкой фазе, способствует переходу процесса во внешнекинетическую область и исключает необходимость учета стадии массопереноса.

Для определения области протекания гетерогенно-каталитической реакции устанавливают экспериментально зависимость скорости потока или перемешивания жидкой фазы соответственно от интенсивности или числа оборотов перемешивающего устройства. Область, в которой наблюдаемая скорость или константа скорости перестают зависеть от данных параметров – область 1 (рис. 4.12), отвечает переходу реакции в кинетическую область и отсутствию влияния внешнего массопереноса на скорость процесса. Области 2 и 3, отмеченные на рис. 4.12, отвечают и переходной и внешедиффузионной области протекания реакции.

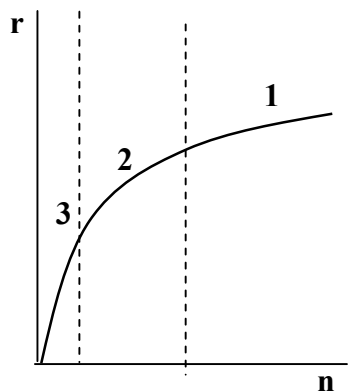


Рис. 4.12. Зависимость наблюдаемой скорости гетерогенно-каталитической реакции от числа оборотов мешалки реактора

Если реакция протекает во внешнекинетической области, то наблюдаемая скорость реакции не будет зависеть от активности катализатора и его пористости. Это служит также отличительным признаком внешедиффузионной области от других.

Увеличение температуры будет способствовать переходу процесса из внешнекинетической во внешедиффузионную область. Это связано с тем, что энергия активации химической реакции на порядок выше энергии активации диффузионных стадий.

Следует подчеркнуть, что внешедиффузионная область протекания процесса является самой «невыгодной» для гетерогенной реакции. В данном случае работает только внешняя поверхность, вследствие этого невозможно достижение высоких скоростей и производительности катализатора, которые следуют из химической кинетики. Кроме того, возможно спекание катализатора и

его рекристаллизация из-за резкого повышения температуры и местных перегревов вследствие экзотермичности реакций и пр.

Катализаторы, хорошо работающие во внешнедиффузионной области, должны иметь достаточно большую внешнюю поверхность, поэтому наиболее удачными для практического применения будут плавленые катализаторы, контакты в виде проволочных сеток, стружек и т.п.

Внутридиффузионная и переходные с ней области. Известно, что катализаторы, используемые в промышленности, практически всегда имеют пористую структуру. Суммарная поверхность их внутренних пор на несколько порядков выше величины внешней поверхности. Это создает условия для диффузии вещества от внешней поверхности через устья пор к внутренней поверхности катализатора. В связи с этим чисто кинетическая область протекания реакции практически никогда не реализуется, так как на нее накладывается реакция хотя бы в небольшой части приповерхностного слоя, включающего часть пор.

Массоперенос внутри пор имеет ряд особенностей по сравнению с молекулярной диффузией, описываемой законами Фика. Он может протекать с разными скоростями в зависимости от природы диффундирующего вещества, свойств твердого пористого тела, стехиометрии и энергетики реакции. Передвижение вещества в порах протекает по-разному в силу различного соотношения между длиной свободного пробега молекул λ и диаметром поры d .

В очень узких порах, когда $\lambda > d$, велика вероятность удара молекул о стенки поры, при этом оказывается, что коэффициент диффузии пропорционален диаметру или радиусу поры – «кнудсеновское течение».

В широких порах, когда $d > \lambda$, перенос вещества практически не зависит от ударов молекул о стенки и описывается известными законами Фика для молекулярной диффузии – «объемное течение». В этом случае коэффициент диффузии пропорционален длине свободного пробега молекул λ .

Особый случай массопереноса внутрь пор реализуется в гетерогенном катализе, где может возникать так называемое «вынужденное течение» – перенос вещества под действием разности давлений снаружи и внутри поры. Перепад давлений может быть следствием изменения числа молей в ходе реакции (гидрирование, дегидрирование, окисление и др.), больших значений тепловых эффектов реакций, что вызывает перегрев или переохлаждение внутри зерна катализатора и пр. Вынужденное течение описывается законами Пуазейля, а коэффициент диффузии оказывается пропорциональным перепаду давления ΔP .

Для реальных образцов катализатора используется *эффективный коэффициент диффузии* D^* , который характеризует усредненное значение течения вещества в порах. В гетерогенном катализе эффективный коэффициент диффузии может быть рассчитан как произведение истинного коэффициента диффузии на пористость катализатора: $D^* = D \cdot \Pi$.

Химическое превращение внутри поры происходит вследствие ее каталитических свойств и происходит тем быстрее, чем выше концентрация вещества у поверхности поры. В результате этого диффузионный поток внутрь поры будет постоянно убывать при движении от устья внутрь ее, поскольку часть ве-

щества адсорбируется на поверхности и превращается в продукты реакции. Это означает, что уменьшение диффузионного потока между любыми двумя сечениями поры должно равняться скорости химической реакции на поверхности поры, заключенной этими сечениями.

Кинетическая задача и параметр Тиле. Рассмотрим решение кинетической задачи для гетерогенно-каталитической реакции, протекающей на внутренней поверхности поры, имеющей правильную цилиндрическую форму.

Рассмотрим сечение поры радиуса R , длиной $2L$ и открытой с обоих концов (рис. 4.13).

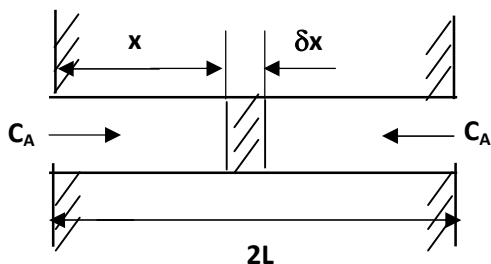


Рис. 4.13. Схема сквозной цилиндрической поры в зерне катализатора

Согласно принятой модели, концентрации реагента в устьях пор одинаковы и равны концентрации в потоке c_A , пора полностью симметрична. Если ось x совпадает с осью цилиндра и начинается в устье поры, то скорость диффузии вещества A в любом сечении полупоры выразится уравнением (4.44). Если сравнить потоки в двух сечениях полупоры, находящихся в точках x и $x + \delta x$, то разность их будет равна величине, определяемой уравнением (4.45):

$$r_{\text{вн.диф.}} = \pi \cdot R^2 \cdot D \cdot \left(\frac{dc_A}{dr} \right)_x, \quad (4.44)$$

$$\Delta r_D = \pi \cdot R^2 \cdot D \cdot \left[\left(\frac{dc_A}{dr} \right)_x - \left(\frac{dc_A}{dr} \right)_{x+\delta x} \right] = \pi \cdot R^2 \cdot D \cdot \left[\left(\frac{dc_A}{dr} \right)_x - \left(\frac{dc_A}{dr} \right)_x - \left(\frac{d^2c_A}{dr^2} \right)_x \delta x \right] = -\pi \cdot R^2 \cdot D \cdot \left(\frac{d^2c_A}{dr^2} \right)_x \delta x. \quad (4.45)$$

Данная величина равна скорости химического превращения вещества A на поверхности поры, заключенной между сечениями, при стационарном течении процесса будем иметь

$$r_{\text{хим}} = -2 \cdot \pi \cdot R \cdot k_s \cdot c_A \cdot \delta x = -\pi \cdot R^2 \cdot D \cdot \left(\frac{d^2c_A}{dr^2} \right)_x \delta x = -2 \cdot \pi \cdot R \cdot k_s \cdot c_A \cdot dx, \quad (4.46)$$

где k_s – константа скорости на единицу поверхности поры.

После соответствующих сокращений получаем дифференциальное уравнение второго порядка, отражающее материальный баланс вещества A в элементарном цилиндре между рассматриваемыми сечениями:

$$\frac{d^2c_A}{dr^2} = \frac{2 \cdot k_s}{R \cdot D} c_A. \quad (4.47)$$

Для решения уравнения (4.46) использованы следующие краевые условия: $c = c_s$ при $x = 0$, $dc/dx = 0$ при $x = l = d/2$, где l – половина толщины элемента поры или «полупора». Смысл данного условия заключается в том, что

диффузия от поверхности поры для $x = 0$ и $x = d$ к ее центру симметрична, поэтому касательная к кривой в координатах (c, x) при $x = d/2$ горизонтальна.

Введем обозначение безразмерной концентрации: $c/c_s = \xi$, тогда

$$\frac{d^2 \xi}{dx^2} = \frac{2 \cdot k_s}{R \cdot D^*} \xi, \quad (4.48)$$

характерную длину поры обозначим как ψ , введем безразмерную координату: $\eta = x/\psi$ и запишем

$$\psi = \sqrt{\frac{R \cdot D^*}{2 \cdot k_s}}, \quad \eta = \sqrt{\frac{2 \cdot k_s}{R \cdot D^*}} x. \quad (4.49)$$

Таким образом, уравнение (4.47) с учетом (4.48) в безразмерных координатах будет иметь вид:

$$\frac{d^2 \xi}{d\eta^2} = \xi. \quad (4.50)$$

Решение уравнения (4.50) проведем при новых краевых условиях: $\xi = 1$ при $\eta = 0$ и $d\xi/d\eta = 0$ и тогда при максимальном значении η

$$\eta = \sqrt{\frac{2 \cdot k_s}{R \cdot D^*}} l = h, \quad (4.51)$$

где h – безразмерная величина, которая носит название *параметра Тиле*.

Аналитическое решение уравнения (4.49) с использованием *модуля Тиле* будет иметь вид:

$$\xi = \frac{c}{c_s} = \frac{\text{ch}(h - \eta)}{\text{ch}(h)}, \quad (4.52)$$

где $\text{ch}(h)$ – гиперболический косинус, равный

$$\text{ch}(h) = \frac{e^h + e^{-h}}{2}, \quad (4.53)$$

изменяется в пределах $0 \leq \eta \leq h$. *Параметр Тиле* зависит от отношения констант скорости реакции и коэффициента диффузии, радиуса пор и температуры.

Для характеристики режимов работы катализатора во внутрикинетической и внутридиффузионной областях удобно использовать параметр f – *степень использования, фактор доступности поверхности катализатора, коэффициент диффузионного торможения*, определяемый соотношением:

$$f = \frac{k_{\text{набл}}}{k_s}, \quad (4.54)$$

где $k_{\text{набл}}$ и k_s – константы скорости реакции, наблюдаемых в опыте и на поверхности катализатора соответственно.

Для нахождения скоростей внутренней диффузии воспользуемся первым законом Фика, так как данная скорость должна быть равна скорости переноса реагента через внешнюю поверхность поры при $x = 0$, используя уравнения (4.48), (4.50) и (4.53) можно получить

$$\left(\frac{d\xi}{d\eta} \right)_{\eta=0} = -\operatorname{th}(h), \quad (4.55)$$

где $\operatorname{th}(h)$ – гиперболический тангенс:

$$\operatorname{th}(h) = \frac{e^h - e^{-h}}{e^h + e^{-h}} = \frac{e^{2h} - 1}{e^{2h} + 1}. \quad (4.56)$$

Значение производной скорости можно рассчитать по формуле (4.57)

$$-\left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = -c_s \frac{d\xi}{d\eta} \cdot \frac{d\eta}{dx} = c_s \frac{h}{l} \operatorname{th}(h). \quad (4.57)$$

Подставив уравнение (4.57), в уравнение скорости реакции будем иметь

$$r_{\text{вн.диф}} = \pi \cdot R^2 \cdot D^* \cdot c_s \frac{h}{l} \operatorname{th}(h). \quad (4.58)$$

Для химической реакции внутри поры в отсутствие диффузионного торможения реакция протекает на всей внутренней поверхности поры, скорость для половины длины поры будет равна

$$r_{\text{вн.х.р.}} = \pi \cdot R \cdot l \cdot k \cdot c_s. \quad (4.59)$$

Выражение для расчета фактора диффузионного торможения можно получить с учетом уравнений (4.58) и (4.59)

$$f = \frac{h \cdot \operatorname{th}(h)}{(2 \cdot k/R \cdot D^*) l^2} = \frac{\operatorname{th}(h)}{h} = \frac{1}{h} \frac{e^h - e^{-h}}{e^h + e^{-h}}. \quad (4.60)$$

На рис. 4.14 приведены зависимости, являющиеся графической интерпретацией уравнения (4.57) в координатах $c_A/c_0 - x/l$. Как следует из представленных зависимостей, с ростом h концентрация компонента **A** все быстрее снижается по мере перемещения компонента от устья к середине поры, весьма вероятно, что вещество не всегда может проникнуть на всю глубину поры.

При малых значениях параметра h , т.е. при $h \leq 0,2$ – $\operatorname{th}(h) = h$ и $f = 1$. В данном случае реакция протекает во внутрикинетической области, и наблюдаемые скорости и константы скорости соответствуют таковым на внутренней поверхности пор катализатора, т.е. *поверхность* гетерогенного катализатора *считается равнодоступной* для исходного соединения.

В данной области константа скорости реакции зависит от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса.

При больших значениях параметра h , т.е. при $2 \leq h$ – $\operatorname{th}(h) = 1$ и $f = 1/h$. В этом случае фактор эффективности, отвечающий условию $f \leq 0,5$, указывает на существенное уменьшение концентрации вещества внутри поры, т.е. уменьшение степени использования поверхности и переход каталитического процесса из кинетической области во внутридиффузионную. Скорость реакции в соответствии с вышеприведенными уравнениями может быть рассчитана по уравнению (4.61)

$$r_{\text{вн.диф.}} = \pi \cdot R^2 \cdot D^* \cdot c_s \left(\frac{2 \cdot k_s}{R \cdot D^*} \right)^{1/2} = \pi \cdot 2^{1/2} \cdot R^{3/2} (k_s \cdot D^*)^{1/2} c_s = k_{\text{эф}} \cdot c_s, \quad (4.61)$$

где $k_{\text{эф}} = \operatorname{const}(k_s \cdot D^*)^{1/2}$.

Таким образом, согласно уравнению (4.60), эффективная константа скорости реакции пропорциональна среднему геометрическому из константы скорости каталитической реакции и коэффициента диффузии.

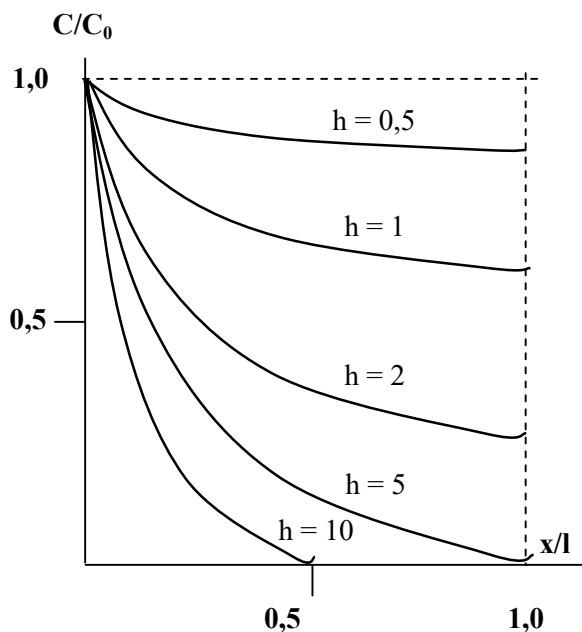


Рис. 4.14. Изменение относительных концентраций реагента по длине полупоры от модуля Тиле для реакции первого порядка

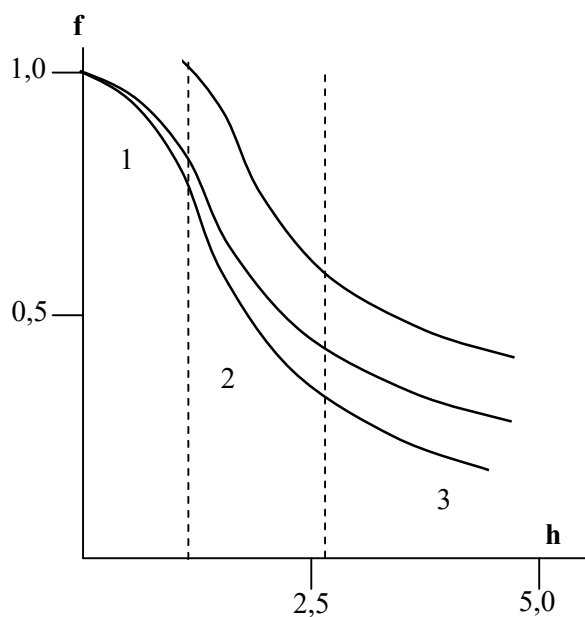


Рис. 4.15. Зависимость фактора эффективности от модуля Тиле для реакций различных порядков

Это позволяет получить аналитическое решение для реакций n -порядка во внутридиффузионной области.

Характер зависимости фактора эффективности f от модуля Тиле имеет вид, приведенный на рис. 4.15.

Согласно приведенной зависимости при малых значениях h эффективность близка к 1, т.е. практически достигается внутренний кинетический режим, с ростом h эффективность резко падает и поэтому возрастает доля «недоступной» внутренней поверхности поры для исходного вещества. Области 1÷3 на рис. 4.15 отвечают соответственно кинетической, переходной и внутридиффузионной.

Учитывая слабую зависимость коэффициента диффузии от температуры, обычно энергия активации реакции, протекающей во внутридиффузионной области, в два раза меньше, чем в кинетической.

Отличительными признаками протекания реакции во внутридиффузионной области являются: зависимость скорости от диаметра зерна, радиуса и извилистости пор катализатора, рост диффузионного сопротивления со временем и независимость скорости каталитического процесса от скорости движения газа и интенсивности перемешивания жидкой фазы.

Для очень высоких значений h в интервале $0 \leq \eta \leq \infty$ уравнение (4.52) можно записать как

$$\xi = e^{-\eta}. \quad (4.62)$$

В этом варианте появляется новое граничное условие для $x = l$: кроме того, что $dc/dx = 0$, оказывается и $c = 0$.

При значениях $0,2 \leq \eta \leq 2$ каталитический процесс смещается в переходную область, для которой характерно изменение опытного значения энергии активации от $E_{\text{вн.диф.}}$ до $E_{\text{вн.кин}}/2$.

При решении задачи с учетом протекания реакции n -порядка приведенные выше уравнения примут несколько иной вид. В частности уравнения (4.44), (4.46) и (4.48) следует записать как

$$r_{\text{вн.диф.}} = \pi \cdot R^2 \cdot D^* \left(\frac{dc_A}{dr} \right)_x \longrightarrow \frac{d^2 \xi}{dx^2} = \frac{2k_s}{R \cdot D^*} c_s^{n-1} \cdot \xi^n, \quad (4.63)$$

$$r_{\text{кин}} = -2 \cdot \pi \cdot R \cdot k_s \cdot c_A \cdot dx \longrightarrow \psi = \sqrt{\frac{R \cdot D^*}{2 \cdot k_s \cdot c_s^{n-1}}}, \quad (4.64)$$

$$\frac{d^2 \xi}{dx^2} = \frac{2 \cdot k_s}{R \cdot D^*} \cdot \xi \longrightarrow h = \sqrt{\frac{2k_s}{R \cdot D^*} c_s^{n-1}}. \quad (4.65)$$

Во внутридиффузионной области скорость процесса выражается как:

$$r_{\text{диф.}} = \pi \cdot 2^{1/2} \cdot R^{3/2} (k_s \cdot D^*)^{1/2} c_s^{(n+1)/2}. \quad (4.66)$$

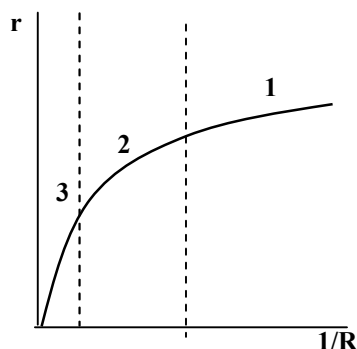


Рис. 4.16. Зависимость наблюдаемой скорости реакции от обратного радиуса частиц катализатора

Из уравнения (4.66) следует, что наблюдаемый порядок реакции равен среднему арифметическому между порядком во внутридиффузионной области и 1, отвечающей порядку реакции во внутрикинетической области.

В отличие от внутрикинетической области скорость реакции во внутридиффузионной области обратно пропорциональна гидравлическому радиусу зерна катализатора. Это обстоятельство позволяет экспериментально проверять наличие или отсутствие диффузионного торможения. При постоянстве гидравлического радиуса зерна катализатора скорость реакции пропорциональна квадратному корню из удельного объема пор.

На рис. 4.16 приведена зависимость наблюдаемой скорости реакции от обратного радиуса пор катализатора. Область 1, в которой наблюдаемая скорость реакции перестает зависеть от размера частиц, отвечает кинетической области и отсутствию влияния внутреннего массопереноса на скорость процесса. Области 2 и 3 соответствуют переходной и внутридиффузионной области протекания процесса. Анализ зависимости, приведенной на рис. 4.16, позволяет сделать следующее предположение: на катализа-

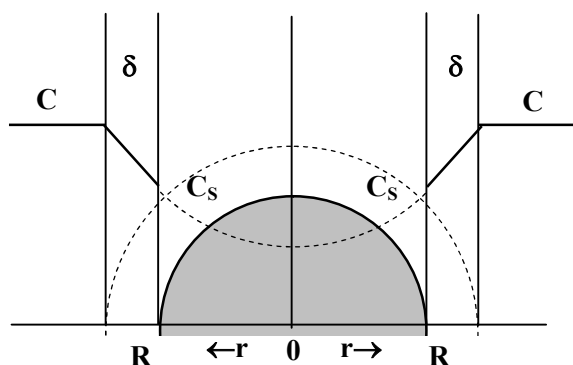


Рис. 4.17. Распределение концентрации в пористой шарообразной частице катализатора: концентрации реагента в потоке – C ; концентрация на внешней поверхности – C_s ; δ – слой Прандтля; R – радиус частицы

торах высокой дисперсности можно исключить влияние внутреннего массопереноса на скорость реакции. Однако как показывает расчет, достичь равенства наблюдаемой и скорости реакции на поверхности катализатора возможно только в случае, если длина свободного пробега молекулы соизмерима с ее диаметром, т.е. радиус частиц не должен превышать 2 мкм. Распределение концентрации по пористой частице в ходе реакции иллюстрирует рис. 4.17.

С практической точки зрения как получение, так и промышленное использование катализаторов с такими размерами частиц экономически и технологически неоправдано. Высокодисперсные гетерогенные катализаторы используются исключительно в препаративных целях при изучении кинетики и механизмов различных реакций. На мелком зерне катализатора изучают процесс во внутрикинетической области, а затем, пользуясь тем же уравнением скорости, определяют константу скорости на более крупном зерне катализатора, применяемом в промышленности.

4.5. Проблемы подбора оптимального катализатора для гетерогенно-каталитических реакций. Локальный подход Доудена

Проблема подбора оптимального катализатора для проведения конкретной каталитической реакции, несмотря на огромный экспериментальный материал и практику каталитических реакций, еще далека от разрешения. В одной из оригинальных статей О.В. Крылова, специалиста в области гетерогенного катализа, отмечается: *«На практике у любого химика-органика, работающего в области каталитического синтеза, всегда на столе стоят три бутылки, помеченные «катализатор А», «катализатор Б» и «катализатор В» и содержащие соответственно Pt/C, Pd/C и никель Ренея, которые они пробуют, если нужно провести гидрогенизацию. Если эти вещества не подходят, то они возвращаются к таким вещам, как $LiAlH_4$ »*. Тем самым подчеркивается, что в большинстве случаев выбор катализатора осуществляется методом подбора, без каких-либо научных предпосылок.

Во многом это связано с отсутствием надежных методов исследования переходных состояний в поверхностном слое катализаторов и их изменений при движении вдоль координаты реакции. С этой точки зрения достаточно перспективен *локальный подход Доудена*, в котором энергии промежуточных взаимодействий могут быть оценены по энергетическим характеристикам лишь некоторых связей, образующихся или разрывающихся при всех превращениях переходных состояний в ходе реакции.

Рассмотрим описание гетерогенно-каталитической реакции, протекающей по механизму Ридиела–Или. Пусть предполагаемая реакция отвечает следующей схеме превращений $A + B \longrightarrow C$:



Для подобной схемы превращений, базируясь на законе действующих поверхностей и квазистационарного приближения, принимая, что лимитирующей

стадией процесса является реакция взаимодействия молекулы **B** с адсорбированной молекулой **A** (**AZ**), можно получить выражение для скорости реакции:

$$r = \frac{k_2 \cdot P_B}{1 + \frac{k_2 \cdot P_B}{k_1 \cdot P_A} + \frac{k_2 \cdot P_B}{k_3}} \quad (4.67)$$

Базируясь на теории активированного комплекса, константу скорости реакции, протекающей в конденсированной фазе можно выразить как

$$k_i = \chi \frac{k \cdot T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{R \cdot T}} \quad (4.68)$$

Таким образом, задача сводится к расчету энергий Гиббса образования активированных комплексов на отдельных стадиях каталитического процесса, т.е. ΔG^\ddagger . В настоящее время не существует метода точного расчета данной величины, поэтому для ее оценки целесообразно использовать локальный подход Доудена. Согласно предложенному им подходу, при оценке термодинамических характеристик образования активированных комплексов отдельных стадий можно использовать только параметры связей, разрывающихся или образующихся при всех превращениях активированного комплекса. Вполне очевидно, что такими переменными связями, характеризующими активированный комплекс, являются сорбционные связи. Поэтому для расчета энергий Гиббса ΔG^\ddagger следует использовать значения изменений энергий Гиббса стадий адсорбции. Рассмотрим энергетические изменения в системе, в которой протекает каталитическая реакция, отвечающая схеме (4.VII). Энергетическая диаграмма приведена на рис. 4.18.

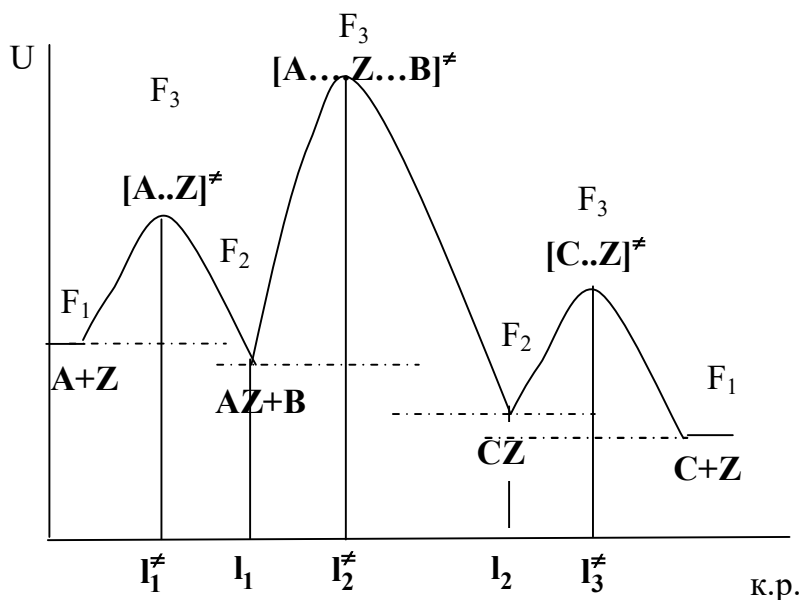


Рис. 4.18. Зависимость энергии системы от координаты реакции, отвечающей схеме (4.VII)

На диаграмме имеется 3 максимума с координатами l_1^\neq , l_2^\neq , l_3^\neq , отвечающих энергии Гиббса образования активированных комплексов стадий адсорбции, химической реакции на поверхности катализатора и десорбции продукта реакции, и 2 минимума с абсциссами l_1 и l_2 , отвечающих адсорбционным состояниям веществ **A** и **C**. Для расчета ΔG_i выберем систему сравнения, в которой

$$\Delta_a G(A) = 0; \quad \Delta_a G(B) = 0; \quad \Delta_a G(C) = 0. \quad (4.69)$$

Изменение энергии Гиббса при движении системы вдоль координаты реакции от l_i до l_j можно рассчитать как:

$$\Delta_a G_{l_i, l_j} = \sum_j G_{l_j} - \sum_i G_{l_i}, \quad (4.70)$$

где через G_i обозначены энергии Гиббса начального и конечного состояний.

Рассмотрим стадию адсорбции вещества **A** на поверхности катализатора. Если энергия Гиббса обладает свойствами однородной функции, при условиях $l_i = 0$, $l_j = l_1$, $l_j = l_j^\neq$ для стадии адсорбции можно записать уравнения (4.71)

$$\begin{aligned} \sum_i G_0 &= G(A) + G(Z) + \nu_1 \cdot F_1(\nu_1), \\ \sum_j G_{l_j} &= G(AZ) + \nu_1 \cdot F_2(\nu_1), \\ \sum_i G_{l_i^\neq} &= \sum_i G_{l_j^\neq} + \nu_1 \cdot F_3(\nu_1). \end{aligned} \quad (4.71)$$

В общем случае изменение энергии Гиббса и параметр ν функционально связаны: $F_i(\nu_i) = \left\langle \partial \sum G / \partial \nu_i \right\rangle_{l_j}$. Выражение определяет изменение энергии Гиббса при движении вдоль координаты реакции.

Рассчитаем изменение энергии Гиббса для каждого из участков координаты реакции. Так, для участка координаты реакции: **0** – **l_1** будет справедливо выражение (4.72):

$$\Delta_a G(A) = \Delta_a G^0(A) + \nu_1 \langle F_2(\nu_1) - F_1(\nu_1) \rangle, \text{ где } \nu_1 = \frac{\Delta_a G^\neq(A)}{F_2(\nu_1) - F_1(\nu_1)}. \quad (4.72)$$

Аналогично для участка координаты реакции: **0** – **l_1^\neq** получим выражение (4.73):

$$\begin{aligned} \Delta G_1^\neq &= \Delta G_1^{0\neq} + \nu_1 \langle F_3(\nu_1) - F_1(\nu_1) \rangle \text{ или} \\ \Delta G_1^\neq &= \Delta G_1^{0\neq} + \Delta_a G(A) \cdot \frac{F_3(\nu_1) - F_1(\nu_1)}{F_2(\nu_1) - F_1(\nu_1)}, \end{aligned} \quad (4.73)$$

где $\frac{F_3(\nu_1) - F_1(\nu_1)}{F_2(\nu_1) - F_1(\nu_1)} = \beta = \text{const}$, β – характеризует вклад энергии адсорбционной связи в свободную энергию образования активированного комплекса на стадии адсорбции вещества **A**.

Таким образом, уравнение, описывающее связь изменения энергии Гиббса образования активированного комплекса с энергией Гиббса процесса адсорбции будет иметь вид:

$$\Delta G_1^\ddagger = \Delta G_1^{0\ddagger} + \beta \cdot \Delta_a G(A). \quad (4.74)$$

Уравнение, описывающее связь константы скорости стадии адсорбции с энергией Гиббса, можно записать с учетом уравнений (4.68) и (4.74)

$$k_1 = \chi \frac{k \cdot T}{h} e^{\frac{-\Delta G_1^{0\ddagger} + \beta \cdot \Delta_a G(A)}{R \cdot T}}. \quad (4.75)$$

Если рассмотреть движение вдоль координаты реакции, принимая изменения в интервалах: $l_1 = l_2$, $l_j = l_j^\ddagger$, $l_j = \infty$, то можно записать

$$\Delta G_3^\ddagger = \Delta G_3^{0\ddagger} - (1 - \beta) \Delta_a G(C) \quad (4.76)$$

и, соответственно, (4.77)

$$k_3 = \chi \cdot \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{-\Delta G_3^{0\ddagger} + (1-\beta) \cdot \Delta_a G(C)}{R \cdot T}}. \quad (4.77)$$

Уравнение (4.77) описывает зависимость константы скорости стадии десорбции продукта реакции **C** от свободной энергии Гиббса.

Если: $l_1 = l_1$, $l_j = l_2^\ddagger$, то можно записать соотношения (4.78):

$$\begin{aligned} \sum G_{l_1} &= G^0(AZ) + G(B) + \nu_1 F_2(\nu_1), \\ \sum G_{l_2} &= G^0(CZ) + \nu_3 F_1(\nu_3) + \nu_2 F_2(\nu_2), \\ \sum G_{l_2^\ddagger} &= \sum G_2^{0\ddagger} + \nu_2 F_3(\nu_2). \end{aligned} \quad (4.78)$$

После проведения соответствующих преобразований с учетом вышеприведенных уравнений можно получить уравнения (4.79) и (4.90):

$$\Delta G_2^\ddagger = \Delta G_2^{0\ddagger} + \beta_2 \cdot \Delta_a G(C) - \beta_3 \cdot \Delta_a G(A), \quad (4.79)$$

$$k_2 = \chi \frac{k \cdot T}{h} e^{\frac{-\Delta G_2^{0\ddagger} - \beta_2 \cdot \Delta_a G(C) + \beta_3 \cdot \Delta_a G(A)}{R \cdot T}}. \quad (4.80)$$

Уравнения (4.75), (4.77) и (4.80) описывают зависимости элементарных стадий реакции, протекающей по ударному механизму Ридиела-Или от энергии Гиббса стадий адсорбции. Коэффициенты β могут принимать значения в пределах от 0 до 1. Очевидно, что определение β позволит характеризовать структуру активированных комплексов на поверхности катализатора в ходе реакции. На рис. 4.19 приведена зависимость константы скорости реакции от энергии Гиббса адсорбции вещества **A**, полученная в модельных расчетах с использованием уравнений, аналогичных (4.75), (4.77) и (4.80). Вид зависимости совпадает с видом вулканообразных кривых, постулируемых в теории А.А. Баландина. Оптимальное значение энергии Гиббса стадий адсорбции реагентов может быть получено из условия экстремума: $(\partial Z / \partial \Delta_a G(i))_{\Delta_a G(C)}$. Изложенный метод позволяет оптимизировать каталитический процесс по энергии Гиббса стадий адсорбции реагентов. При условии наличия экспериментальной зависимости $\Delta_a G(i)$

от какого-либо параметра системы, а также зависимости скорости от того же параметра, проводя оптимизацию по приведенным выше уравнениям, можно выбрать оптимальную каталитическую систему в каждом конкретном случае и обосновать ее состав.

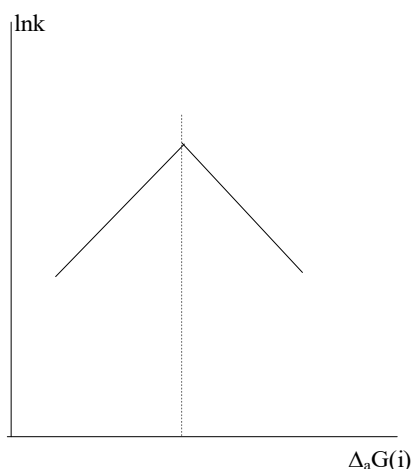


Рис. 4.19. Зависимость константы скорости реакции от энергии Гиббса, характеризующей адсорбцию А

При использовании локального подхода становятся возможными корреляции скоростей реакций с разнообразными структурными и термодинамическими характеристиками катализаторов и реагирующих веществ. Чем точнее эти характеристики описывают изменение энергий переходных состояний в ходе реакции, тем более надежно будет проявляться корреляция термодинамических свойств и кинетических параметров каталитических систем. Именно данным положением обусловлено многообразие корреляций скорости реакций жидкофазной гидрогенизации со структурными характеристиками катализаторов: параметрами кристаллической решетки, размерами кристаллитов, энергией связи металл–водород, константами Гаммета и пр.

Для корреляционного анализа в последнее время все чаще используется метод индексов реакционной способности. По Г. Клопману, энергии **ВЗМО** и **НСМО** реагирующих веществ и электронные плотности на взаимодействующих **МО** определяют скорость химических реакций. Эти параметры могут количественно характеризовать реакционную способность веществ. Например, скорости гидрогенизации бензонитрилов на никелевом катализаторе коррелируют с изменением энергий π - π^* переходов и порядка π -связи $-\text{C}\equiv\text{N}$ при переносе электрона с **ВЗМО** реагирующих молекул на активные центры поверхности. В методе индексов реакционной способности различают реакции с орбитальным и зарядовым контролем. При орбитальном контроле скорость реакции определяет энергия **ВЗМО** и **НСМО** молекул реагирующих веществ, а при зарядовом контроле основной вклад в скорость и энергии активации реакции вносят заряды на реакционных центрах молекул. Следует отметить, что большинство каталитических реакций протекает с орбитальным контролем.

Однако для объективной оценки взаимосвязи скоростей реакций гидрогенизации с индексами реакционной способности необходимо учитывать возможность протекания побочных процессов окисления активных центров поверхности катализатора, изменение адсорбционной способности гидрируемых соединений, их состояние в объеме раствора и на границе раздела фаз. Поэтому корректная интерпретация результатов кинетического эксперимента возможна лишь при условии использования комплекса физико-химических свойств всей каталитической системы в целом.

4.6. Необходимость создания кинетических моделей и интерпретация данных кинетического эксперимента

Понятие кинетической модели и требования к ней. Кинетическая модель представляет собой сердцевину химической кинетики. Установление кинетических моделей является центральной задачей исследователей, работающих в области кинетики каталитических реакций. От надежности этих моделей в значительной мере зависит дальнейшее развитие теории и практики катализа.

Наиболее строгое определение кинетической модели, применительно к гетерогенно-каталитическим реакциям, было сформулировано С.Л. Киперманом: *«Кинетическая модель – это количественная характеристика химического процесса в виде математического описания скорости реакции по разным, реализуемым в данных условиях направлениям, обоснованная определенными стадийными схемами и учитывающая существенные сопутствующие эффекты»*. Основными требованиями к кинетической модели являются: точность, полнота и обоснованность при адекватном отражении закономерностей реакции во всем изученном интервале с учетом побочных превращений, нестационарных переходов, информации о свойствах и возможных изменениях катализатора. Однако это идеальный случай, на практике приходится пользоваться далеко не всегда полной информацией о всех особенностях протекания процесса. Из понятия кинетической модели вытекают и дополнительные к ней требования: модель должна быть разумной, по возможности неэмпирической, выражающей количественное описание, учитывающее влияние среды, свойства катализатора и пр. Модель должна быть автономной и не должна содержать характеристики, не поддающиеся непосредственному экспериментальному измерению, она не должна быть чрезмерно сложной, так как сложные модели, часто получаемые умозрительно, трудно поддаются объективной проверке. Однако это не значит, что сложные модели хуже простых – важно иметь уверенность, что выбранные модели лучше других описывают опытные данные.

Корректное проведение кинетического эксперимента. Успешное моделирование возможно в том случае, когда кинетический эксперимент позволяет получить надежные и точные данные о скоростях химических реакций в заданном интервале условий в зависимости от различных факторов. Для практических целей желательно иметь величины скоростей и селективности реакций, измеренные с точностью $1 \div 2$ и $0,1 \div 0,2$ абс.% соответственно. Такой желаемый, но пока трудноосуществимый уровень точности заставляет искать новые пути совершенствования кинетического эксперимента. Наиболее надежным путем получения точных кинетических данных в нестационарных условиях являются *безградиентные методы*. Главным требованием при осуществлении данного метода является соблюдение режимов, близких к идеальному смешению в реакционной зоне и идеальному вытеснению в коммуникационных проточных зонах. В этом случае можно получать неискаженные кинетические данные вплоть до 90 % конверсии. Все безградиентные реакторы можно разделить по характеру и способу смешения на следующие группы:

- 1) проточно-циркуляционные, где в зоне смешения создается циркуляция проходящей реакционной смеси, с помощью специальных приспособлений;
- 2) пульсационные, с турбулизирующими устройствами или с вибрациями в вертикальном направлении;
- 3) пропеллерные, с механическим перемешиванием потока с помощью разных пропеллерных устройств и механических мешалок;
- 4) вибрационные, где перемешивание создается путем вибраций в направлениях, отличных от вертикального.

Поиски разных безградиентных реакторов, в первую очередь, вызваны сокращением величины зоны смешения и упрощением конструкции аппарата. Время достижения стационарного режима в наиболее удачных вариантах конструкций удалось снизить с десятков минут до десятков секунд. Но, даже в наиболее удачных вариантах вследствие особенностей конструкции реакторов можно получить искаженные кинетические данные. Например, широкое распространение получил *«реактор Тимошенко»*. В этих системах перемешивание достигается путем поступательно-возвратного просасывания реакционной смеси через слой катализатора с помощью находящегося перед ним вибрирующего поршня. Недостатком такой конструкции является расширение зоны смешения за счет пульсаций, на выходе происходит удаление прореагировавшей смеси – конденсация, поглощение, понижение концентрации за счет перекрывания зон при отборе проб.

Наибольшую популярность из пропеллерных систем приобрел *«реактор Карберри»*, в зоне смешения которого осуществляется вращение корзин с катализатором вокруг вертикальной оси с большой скоростью. Одним из недостатков конструкции является трудность измерений температуры в слое катализатора, особенно с мелкими зернами катализатора. В реакторах Карберри с уменьшением зерен катализатора скорость реакции снижается, в то время как она должна возрасти вследствие перехода из внутридиффузионной области протекания реакции в кинетическую.

Из реакторов вибрационного типа находит наиболее широкое признание *«реактор Баглая»*. В таком реакторе перемешивание создается благодаря вибрации раствора малого объема с тонкоизмельченным катализатором с эллипсоидным движением в плоскости, близкой к горизонтальной. Основная трудность – это сохранение режима псевдооживления, а унос мелких частиц вызывает необходимость в фильтрах, которые легко забиваются.

Из пульсационно-вибрационных реакторов более надежен *«реактор Веняминова–Щукина»*, применяемый в безградиентном варианте с вибрациями поступательно-возвратного характера, где возможно применение более крупных зерен катализатора.

Таким образом, следует очень тщательно подходить к типу реактора, учитывая специфику изучаемой системы и ее поведение при данных конструктивных особенностях.

Выбор математического описания – один из важных этапов установления кинетической модели, адекватной опытным данным, включающей степенные или дробно-рациональные кинетические уравнения. В общем виде вопрос о том, какая из таких моделей наиболее правильна и точна, был бы бессмысленным, так как каждая из форм может быть приемлемой, если она точно описывает опытные данные и вытекает из внутренних закономерностей процесса. Степенные уравнения наиболее часто описывают реакции гидрирования, окисления, изомеризации. Такие уравнения отражают закономерности скорости реакции, протекающей через одну медленную стадию и одну преимущественно-адсорбированную форму, в области насыщений или области Генри, а также в области средних заполнений реального поверхностного слоя.

В некоторых случаях предлагаемые степенные уравнения оказываются более или менее точными аппроксимациями. Например, реакция гидрогенолиза *n*-гептана на платине описывалась степенным уравнением, которое предполагало, что скорость реакции пропорциональна давлению водорода в степени 0,5. Аппроксимационный характер этого уравнения очевиден, так как из него следует, что скорость реакции стремится к бесконечности при давлении водорода, равном нулю. На самом деле будет справедливо дробно-рациональное уравнение вида:

$$r = k \frac{P_1}{P_1 + k' \cdot P_{H_2}}, \quad (4.81)$$

тогда как одновременно протекающей реакции изомеризации отвечает степенное уравнение:

$$r = k \cdot P_1 \cdot P_{H_2}^{0.5}. \quad (4.82)$$

Другим примером являются реакции изотопного обмена в углеводородах, которые в разных работах описывались степенными уравнениями:

$$r = k \cdot P_1^m \cdot P_{D_2}^n \quad (4.83)$$

с показателем степени **n**, который принимает и отрицательные значения. На самом деле для изотопного обмена в циклогексане на никеле и платине справедливо уравнение (4.84):

$$r = k \frac{P_1 \cdot P_{D_2}^{0.5}}{(P_1 + k' \cdot P_{D_2}^{0.5})^2}. \quad (4.84)$$

Аппроксимацией этого уравнения и является выражение (4.81). Аналогичная картина наблюдается и для других реакций гидрогенолиза.

Выбор правильной формы кинетического уравнения чрезвычайно важен. Это имеет существенное значение не только при анализе соответствия определенным стадийным схемам, но и при практическом использовании результатов кинетического исследования. Кинетические уравнения служат основой технологических расчетов, для которых требуются точные значения производных скорости реакции по параметрам процесса для нахождения оптимумов. Следует подчеркнуть, что для реакций, необратимых или протекающих вдали от равновесия, оптимумы по температуре, давлению и разбавлению исходной смеси

можно вычислить из величин скорости реакции, описываемых дробно-рациональными уравнениями, из степенных уравнений эти оптимумы вообще не вытекают. Оптимальные значения начального состава могут быть получены из уравнений обеих форм. Адекватность кинетического описания особенно важна с практической стороны для расчета правильных оптимальных характеристик.

Исходя из изложенного выше следует, что проблема обработки экспериментальных данных и их правильной интерпретации не менее важна, чем вопросы точности кинетического эксперимента. Подходы к математическому описанию скорости реакции и ее кинетической модели могут заключаться в анализе наблюдаемых частных зависимостей от параметров процесса с выявлением кинетических функций и исследованием возможной взаимосвязи их с вероятными стадийными схемами. Для сложных случаев подход предусматривает вывод возможных кинетических уравнений из предполагаемых стадийных схем с их проверкой и дискриминацией на основе опытных данных.

Предварительная обработка кинетических данных. Предварительная обработка кинетических данных фактически сводится к анализу закономерностей изменений компонентов *конверсионных зависимостей* под влиянием различных факторов при условии сохранения в варьируемом интервале кинетики и механизма процесса, так как получаемые необычные зависимости могут быть как раз следствием их изменений. Одним из путей является варьирование степени превращения, затрагивающее функцию $\Phi(x)$ с ее закономерными численными изменениями, но не влияющее на начальную скорость r_0 . Поэтому начальная скорость при заданных условиях и активности катализатора служит как бы уровнем отсчета изменений $\Phi(x)$ от x , а переход к другим начальным условиям должен изменить этот уровень, но не форму $\Phi(x)$.

Однако при резком изменении условий форма $\Phi(x)$ также может изменяться и это может служить дополнительным средством анализа. Например, кинетическому уравнению гидрирования изопрена на палладий-свинцовом катализаторе соответствует выражение:

$$r = k \cdot P_1^{0.5} \cdot P_{H_2} \quad (4.85)$$

Данному выражению отвечает конверсионная кривая вогнутой формы. В избытке водорода величина P_{H_2} входит в константу, тогда имеем, что скорость реакции пропорциональна $P_1^{0.5}$, чему соответствует уже конверсионная кривая выпуклой формы.

На рис. 4.20 представлена конверсионная кривая глубокого окисления бензола на платине, проходящая через максимум в соответствии с уравнением:

$$r = k \frac{P_1}{(1 + k' \cdot P_1)^2}, \quad (4.86)$$

и частные зависимости, отвечающие соответственно избытку и недостатку исходного бензола, из которых следует, что при больших и относительно малых разбавлениях изменяется как форма, так и направление конверсионной кривой.

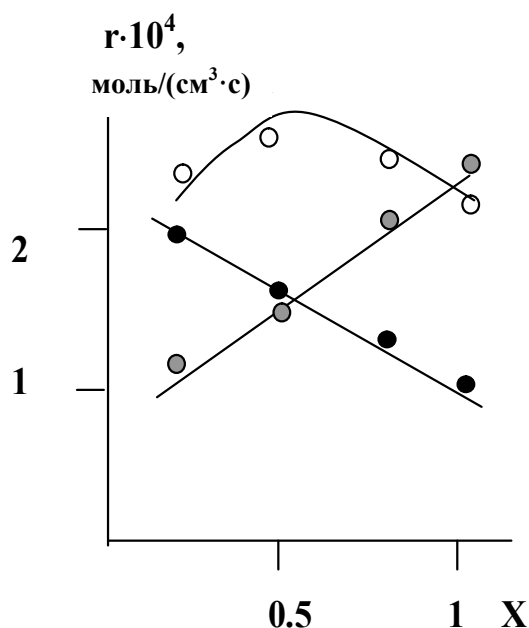


Рис.4.20. Различные виды конверсионных кривых при различных формах кинетических уравнений

Другим направлением предварительного анализа является выяснение влияния различных факторов на r_0 . Существенным может быть анализ температурной зависимости r_0 с точки зрения возможности линеаризации ее в Аррениусовых координатах. Возможность такой линеаризации указывает на степенную форму кинетического уравнения либо на независимость от температуры постоянных в знаменателе дробно-рационального уравнения. Невозможность линеаризации свидетельствует о дробно-рациональной форме уравнения. Получая кривые зависимости скорости реакции при неизменном составе реакционной смеси от температуры, давления, разбавления и начального состава можно судить, сравнивая направление и

форму полученных кривых, о виде кинетических уравнений. Эффективность предварительного анализа можно проиллюстрировать на примере. При изучении реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексан на медно-магниевом катализаторе было найдено, что температурная зависимость скорости реакции не линеаризуется в Аррениусовых координатах, а описывается нисходящей выпуклой кривой рис. 4.21. Это указывает на дробно-рациональную форму кинетического уравнения. Вогнутая форма конверсионной кривой свидетельствует о торможении реакции хотя бы одним из продуктов. Эксперимент показал отсутствие торможения реакции водородом, следовательно, имеет место торможение кетоном. Форма кривой температурной зависимости указывает на то, что сумма показателей степени в числителе уравнения должна превышать суммарный показатель степени знаменателя. Полученные исходные данные и ограничения были обработаны на ПК, что позволило получить уравнение вида (4.87):

$$r = k \frac{P_1}{(P_1 + k' \cdot P_2)^{0.5}} \quad (4.87)$$

Важным источником информации для выяснения характера кинетической модели является селективность и ее изменение в ходе процесса, а также под влиянием различных факторов. Так как дифференциальная селективность представляет собой отношение скорости накопления данного продукта к скорости суммарного превращения исходного вещества, это выражение также может содержать отношение начальных скоростей и функций от степени превращения. Такое разбиение позволяет для многомаршрутных реакций использовать селективность как характеристику, анализ изменения которой заменяет анализ изме-

нения скоростей. Некоторые виды зависимостей, используемые при анализе данных кинетического эксперимента, приведены на рис.4.21.

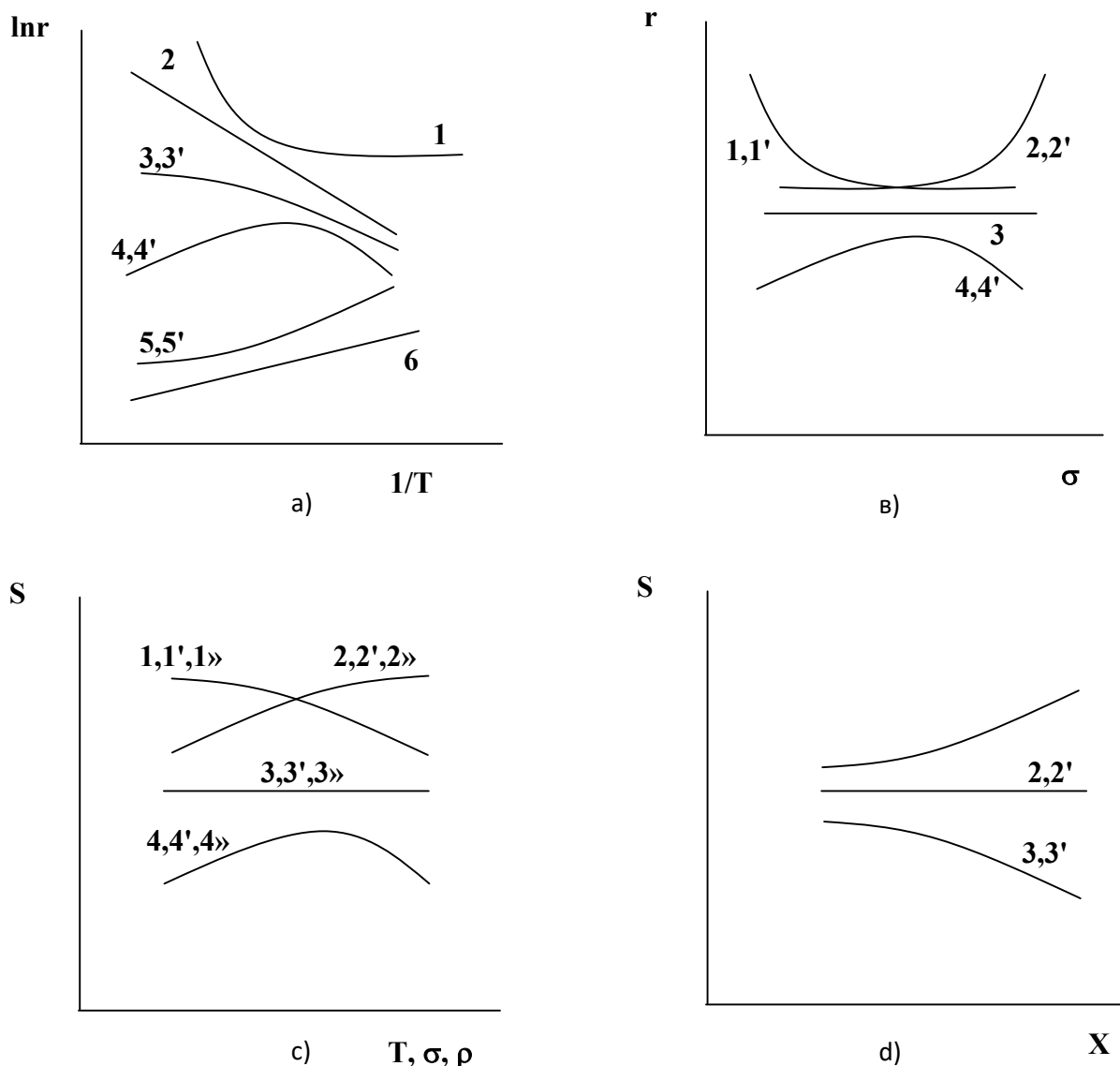


Рис. 4.21. Примеры конверсионных кривых для различных случаев кинетических моделей: а) зависимость скорости от температуры в координатах уравнения Аррениуса для эндотермических 1÷6 и необратимых экзотермических реакций а – 3', 4', 5'; в – зависимость скорости реакции от разбавления для необратимых 1÷4 и обратимых 1', 2', 4'; с – зависимость селективности реакции от температуры 1÷4, разбавления 1'÷4', и начального состава смеси 1'÷4'; d – зависимость селективности реакции от конверсии для двухмаршрутной реакции при параллельной 1÷3 и последовательной 2', 3' схемах превращений

В качестве примера рассмотрим каталитическое превращение *n*-пентана на алюмоплатиновом катализаторе. В этом случае температурная зависимость скорости изомеризации линейризуется в Аррениусовых координатах, в отличие от реакции гидрогенолиза, что указывает на степенную и дробно-рациональную формы уравнений. Изменения селективности изомеризации отвечают случаю, когда суммарный показатель степени в числителе уравнения скорости изомери-

зации должен быть больше, чем в числителе уравнения скорости гидрогенизации, а в знаменателе этих уравнений – наоборот. С учетом этих ограничений машинная обработка приводит к уравнениям вида (4.81) и (4.82).

Кроме того, характер изменения селективности и ее экстраполяция к конверсии, равной нулю, могут дать основание для выяснения общего характера кинетической модели. Например, независимость селективности от конверсии, а также начального состава смеси свидетельствует о реализации в основном параллельной схемы процесса и изокINETичности реакций, то есть одинаковых по форме видах кинетических уравнений в равных ее направлениях.

Экстраполяционное значение селективности к нулевой конверсии, равное единице или нулю, свидетельствует о параллельной, а отличие от единицы – о параллельной или параллельно-последовательной схемах. Так, при гидрировании гептина на платине в области небольших конверсий селективность не изменяется, а с увеличением степени превращения начинает падать и тем скорее, чем больше избыток водорода. Это свидетельствует о параллельной схеме при малых конверсиях, переходящей затем в параллельно-последовательную. При этом реакции гидрирования гептана и гептена в области малых конверсий должны быть изокINETичны и отвечать уравнению (4.83) при $n=1$ и $n=0$, а гидрирование гептина во всей области описывается более сложным дробно-рациональным уравнением, переходящим в уравнение первого порядка по водороду при малых степенях превращения и низких значениях давлений водорода. Напротив, для реакции гидрирования циклопентадиена на палладии экстраполяция величины селективности к степени превращения, равной нулю, приводит к значению селективности, равной 1, что отвечает последовательной схеме процесса.

Наличие информации о стадийности превращений в ходе процесса необходимо для сохдания различных вариантов кинетических моделей. Предварительный анализ существенно облегчает интерпретацию кинетических данных и способствует получению адекватных и точных моделей.

Комплексное кинетическое исследование. Как уже отмечалось, при получении кинетических моделей возникает опасность их неоднозначности, эмпирического характера или возможного соответствия разным механизмам реакции. Для устранения этих опасностей необходимо использовать *комплексное кинетическое исследование* с привлечением одновременно кинетического и других физико-химических методов, к которым следует отнести спектроскопию, кинетику изотопных эффектов, исследование поверхностных соединений и их превращений, адсорбционные измерения, исследования, связанные с состоянием катализатора: коксообразование, окисление, регенерация и пр. Такой подход оказывается эффективным для обоснования моделей соответствующими стадийными схемами и помогает достижению полноты и однозначности описания кинетических данных.

Интерпретация результатов кинетических экспериментов. При обработке результатов кинетических экспериментов можно описать кинетику реакции различными уравнениями, полученными в предположении о разных лимитирующих стадиях процесса. Те уравнения, которые будут наиболее точно описывать экспериментальные данные, по-видимому, будут соответствовать предполагаемому механизму реакции. Достаточно часто разные предполагаемые механизмы могут приводить к одинаковому кинетическому уравнению. В этом случае параметры уравнений могут иметь различный физический смысл в зависимости от исходных предположений. Например, наиболее часто лимитирующей стадией реакции является химическое превращение, а не стадии адсорбции исходных соединений или десорбции продуктов реакции. Выбор уравнения, наилучшим образом соответствующего имеющимся экспериментальным данным, начинают с того, что определяют изменение концентраций веществ, которые наиболее заметно влияют на скорость реакции. С этой целью используют зависимости выходов продуктов реакции или степеней превращения от различных параметров процесса: времени контакта, состава исходной смеси, температуры, концентрации, давления. Для перехода от этих данных к кинетическим уравнениям производится подстановка их в предполагаемые уравнения или же анализ получаемых зависимостей в соответствии с зависимостью, вытекающей из соответствующих кинетических уравнений.

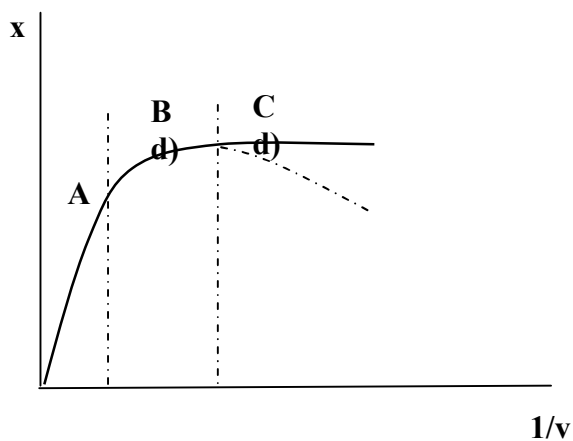


Рис. 4.22. Зависимость степени превращения от обратной скорости потока

Показателем выполнимости данного кинетического уравнения может служить удовлетворительное совпадение экспериментальной константы скорости с расчетным значением, хотя этого может быть и недостаточно. Дополнительная проверка может быть проведена с помощью оптимальных соотношений. Например, если для реакции характерно уравнение: $r = k \cdot P_1^{n_1} \cdot P_2^{n_2}$, то вдали от равновесия максимальный выход продукта должен отвечать соотношению: $P_1/P_2 = n_1/n_2$. Но, иногда

максимум на кинетической кривой степени превращения от обратной объемной скорости потока может быть пологим, хотя именно эта зависимость наиболее часто используется для анализа кинетических зависимостей (рис. 4.22). Область **В** отвечает средним значениям степеней превращения, и именно в этой области проявляется кинетический закон, т.е. $dx/d(1/v)$ дает среднюю величину скорости реакции.

Если реакция описывается уравнением вида:

$$r = \frac{k \cdot \prod c_i^{n_i}}{(1 + \sum k_i \cdot c_i + \sum k'_j \cdot c'_j)^{m_i}} \text{ или } r = \frac{k \cdot \prod c_i^{n_i}}{(\sum k_i \cdot c_i)^{m_i}}, \quad (4.88)$$

то при малых степенях превращения уравнение перейдет в уравнение нулевого порядка, если будет осуществляться торможение продуктом реакции, то такого перехода не произойдет.

Например, для реакции, кинетика которой описывается уравнением: $r = k \cdot c_1 / c'_1$ или $r = k \cdot c_1 / (c'_1 + c'_2)$, выражения можно преобразовать к виду: $r = k(1-x)^n / x'$. Малым значениям x будет отвечать зависимость: $dx/d\tau = k/x'$, и после интегрирования можно получить: $x^{m+1} \cdot v = k'$. То есть при малых степенях превращения должен наблюдаться линейный участок зависимости $x = f(1/v)$, что указывает на нулевой порядок и выпуклый характер зависимости. Если линейности не наблюдается, то возможно торможение продуктом реакции. Порядок реакции может быть найден при проведении процесса в избытке других компонентов – известный метод «*понижения порядка реакции*», реакция протекает в кинетической области, если скорость реакции не зависит от размеров частиц в гетерогенно-каталитической реакции, стадийность может быть установлена на основании зависимостей выхода продукта от степени превращения исходного компонента и т.п. Оставшиеся после предварительного отбора уравнения, наиболее подходящие для описания кинетики, по возможности стараются линеаризовать и проверяют линейность зависимости измеренных величин скорости от состава при постоянной температуре. Если модель согласуется с экспериментальными данными, то проверяют ее соответствие тем предположениям, которые были положены в основу модели. Рассчитанные зависимости концентраций по модели должны согласовываться с предполагаемым или экспериментально установленным механизмом, например, зависимости селективности реакции от степени превращения для различных схем превращений могут иметь различный вид, приведенный на рис. 4.23.

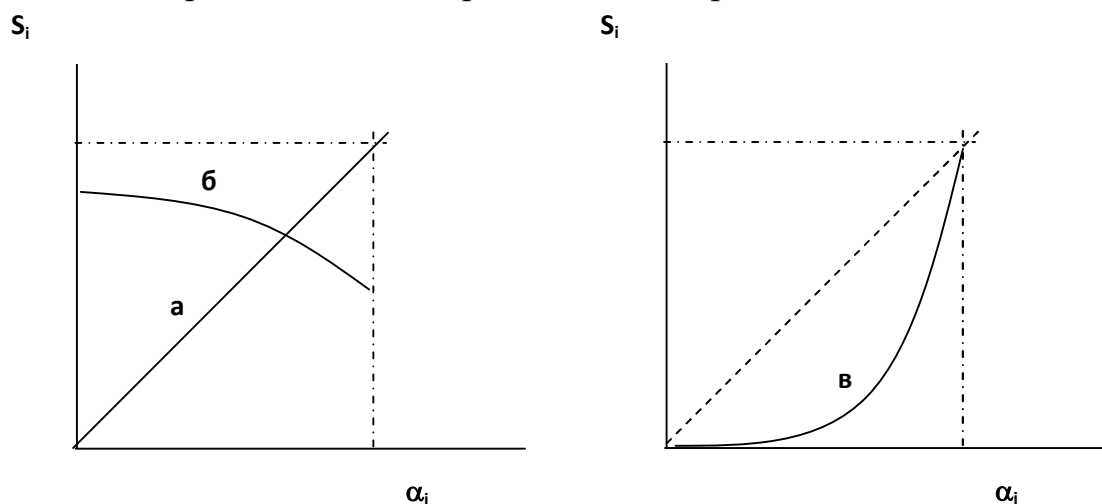


Рис. 4.23. Зависимость селективности реакции от степени превращения исходного реагента для: простой, одностадийной (а), последовательно-параллельной (б) и последовательной (в) реакции

В общем случае константы равновесия должны иметь положительные значения и уменьшаться с ростом температуры. Для выбора модели рядом авторов (Бокс, Веллер) предложены методы статистического планирования эксперимента для определения наилучшего варианта описания. В общем случае для любой изучаемой реакции можно предложить различные механизмы, каждый из которых приводит к определенному математическому уравнению. Экспериментатор проверяет соответствие результатов каждому из уравнений, и возникает желание считать правильным тот механизм, для которого уравнение точно описывает экспериментальные данные.

Такой подход иногда приводит к выводам весьма далеким от реальности. Некоторые сложные механизмы, включающие обратимые реакции, легко могут привести к уравнениям, содержащим много констант, подобрав которые, можно достоверно описать экспериментальные данные, не имеющие никакого отношения к предполагаемому механизму.

Имеющаяся информация часто бывает недостаточной для создания математической модели, применимой во всех интересующих интервалах составов, температур, давлений, поэтому экстраполяция за пределы экспериментально изученных условий всегда рискованна. Кинетические модели Ленгмюра-Хиншелвуда не учитывают возможные побочные процессы, связанные с необратимой адсорбцией реагентов и возможной дезактивацией катализатора. Заключение, которые делаются на основании кинетических данных, должны согласовываться с результатами других методов исследования: адсорбционных, распределения продуктов и т.п.

Предварительный отбор можно сделать по виду зависимости начальных скоростей реакций от давления или концентраций реагентов, примеры которых приведены на рис. 4.24.

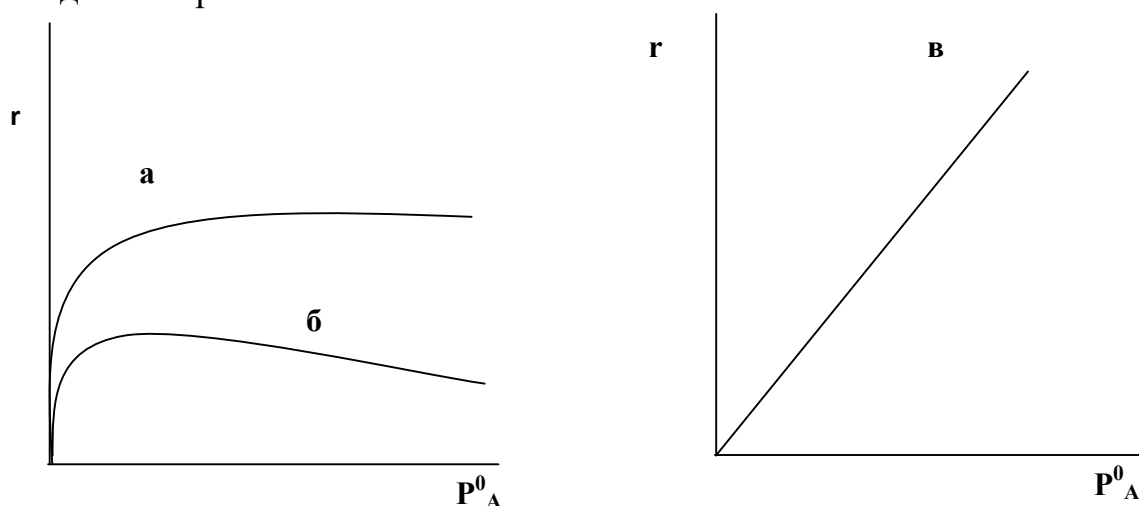


Рис. 4.24. Зависимость скорости реакции от начального давления исходного компонента для различных механизмов: одноцентрового (а) и двухцентрового механизмов адсорбции (б), лимитирует стадия химического превращения; лимитирует стадия адсорбции (в)

Зависимость вида (а) будет характерна для одноцентрового механизма адсорбции, когда лимитирующей стадией является поверхностная реакция. Если лимитирующей стадией также является химическое превращение в адсорбционном слое, но при двухцентровом механизме, зависимость может иметь вид, представленной кривой (б), если лимитирующей стадией является адсорбция, то зависимость будет линейной (в). Такие три модели по виду зависимости скорости реакции от начального давления компонента А существенно отличаются между собой. Следует отметить, что данные зависимости для объективной оценки следует получать при малых степенях заполнения θ поверхности катализатора, когда $P_A \ll P_A^0$ и в отсутствие влияния продукта реакции. Для приведенных механизмов соответствующие кинетические уравнения, описывающие процесс, можно записать в виде (4.89):

$$\begin{aligned} \text{а) } r &= \frac{k \cdot b_A \cdot P_A^0}{1 + b_A \cdot P_A^0}, \\ \text{б) } r &= \frac{k \cdot b_A \cdot P_A^0}{(1 + b_A \cdot P_A^0)^2}, \\ \text{в) } r &= k \cdot P_A^0. \end{aligned} \quad (4.89)$$

Стоит констатировать, что соответствие экспериментальных данных определенному кинетическому механизму нельзя расценивать как однозначное доказательство механизма реакции. Не исключен вариант, когда один и тот же механизм может быть описан различными кинетическими моделями и наоборот. Но, следует помнить, что в этом случае константы, входящие в полученные кинетические уравнения, будут иметь разный физический смысл.

Кривая, аналогичная виду, представленному на рис. 4.24 (кривая б), может быть получена и в случае адсорбционного механизма Ленгмюра-Хиншелвуда с высокой адсорбционной способностью продукта реакции и конкуренции его с исходным соединением за активные места поверхности. Кинетическое уравнение, описывающее лимитирующую стадию процесса, будет иметь вид (4.90):

$$r = \frac{k_i \cdot b_i \cdot P_i}{1 + b_i \cdot P_i + b_j \cdot P_j}. \quad (4.90)$$

В выражении (4.89) индекс i относится к исходным веществам, а j – к продуктам реакции.

Наибольший вклад в создание различных моделей, в частности, применимых для описания экспериментальных данных реакций жидкофазной каталитической гидрогенизации, проведенных в широком интервале варьируемых параметров, внес С.Л. Киперман.

По мнению С.Л. Кипермана, многообразие промежуточных продуктов и различий в механизмах гидрогенизационных процессов и вытекающих из этого многообразия кинетических закономерностей различных реакций гидрогенизации не позволяют описать их общим кинетическим уравнением. Поэтому попытки унифицировать кинетические закономерности различных реакций гид-

рогенизации обречены на неудачу, также маловероятна возможность охвата многообразия реакций одним механизмом и одним и тем же соотношением скоростей стадий. Сложность реакций, в частности процессов гидрогенизации, связана с многомаршрутностью, т.е. возможностью одновременного осуществления их в стационарных условиях по разным независимым направлениям, которые могут представлять различные пути реакции, приводящие к образованию одних и тех же, а другие – к образованию разных продуктов. Важность проблем селективности в гидрогенизационном катализе делает необходимым кинетический анализ этих процессов по разным стехиометрическим маршрутам. В большинстве случаев авторы заранее принимают определенный характер кинетических закономерностей частных реакций, что исключает возможности общего подхода, в то время как основной задачей должно быть выявление характера кинетических закономерностей по разным независимым маршрутам. В связи с этим, кинетические закономерности реакций могут оказаться решающими факторами для их селективности. Характер селективности и ее особенности не могут быть в должной мере вскрыты без достаточных сведений о кинетических моделях рассматриваемых процессов. С другой стороны, анализ закономерностей селективности позволит получить информацию о кинетических моделях реакций гидрогенизации. В многомаршрутных реакциях оптимальная селективность определяется наибольшей кинетической выгодностью реакции по целевому маршруту или возможно более невыгодными кинетическими характеристиками реакции по остальным маршрутам.

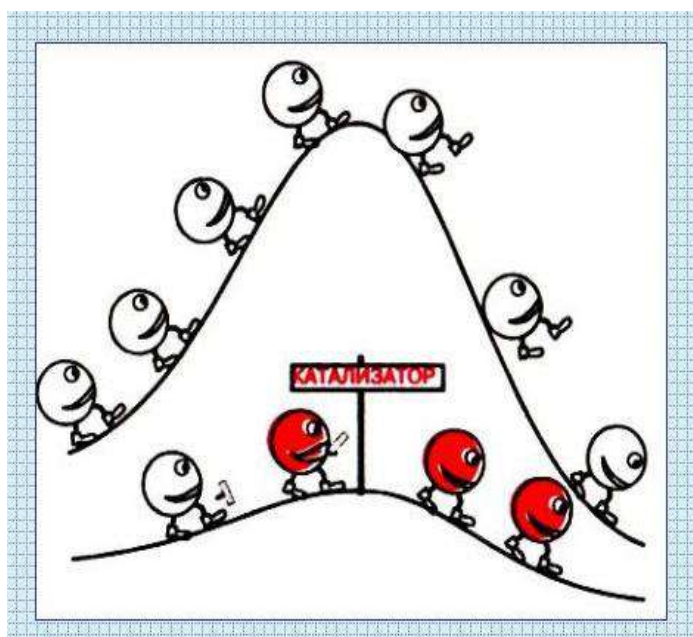
Следует отметить, что многообразие влияния растворителя или самих жидких реагентов, обусловленное эффектами сольватации реакционной системы (катализатора и активированных комплексов, возникновение водородных связей), не находит достаточного количественного отражения в кинетических моделях жидкофазных реакций. Принимается, что гетерогенно-каталитические реакции не имеют гомогенного продолжения процессов, хотя специфика жидкофазных реакций облегчает переход их в объем с поверхности катализатора, т.е. возможно превращение по гетерогенно-гомогенным механизмам. К сожалению, такие механизмы выявлены только для жидкофазного окисления. Отсутствие гомогенного продолжения связано с большей прочностью и меньшим многообразием возникающих промежуточных соединений, чем в окислительных реакциях.

Тем не менее, вопреки мнению С.Л. Кипермана, хотелось бы отметить, что, в частности для замещенных нитро- и, особенно, для 2-гидрокси-нитроазобензолов, зафиксированы и изучены стадии гомогенных превращений, имеющих место при каталитической гидрогенизации в растворах. Однако следует согласиться, что разработка кинетических моделей для таких схем превращений не проводилась и в литературе ранее не обсуждалась.

В общем случае, кинетические модели могут предусматривать осуществление процесса через взаимодействие исходного вещества в адсорбированном состоянии с растворенным водородом. И наоборот, предполагают одновременное взаимодействие обоих реагентов из раствора с образованием и последую-

щим разложением поверхностного комплекса, образование полугидрированных форм через взаимодействие с адсорбированным или растворенным водородом через тройное взаимодействие, через взаимодействие обоих реагентов, находящихся в хемсорбционном слое и пр. Такая модель является упрощенной, так как не учитывает возможность обратимости некоторых стадий, различную реакционную способность адсорбционных форм одного и того же вещества на поверхности, вклад которой в суммарную скорость процесса может быть различен. Учет такого вклада может быть неосуществимым, если между различными поверхностными формами: водород, реагент устанавливается равновесие. В этом случае концентрация наиболее реакционной формы, реагирующей быстрее других, непрерывно будет восполняться.

В каждом конкретном случае заключение об адекватности выбранной модели может быть сделано только с привлечением детальных кинетических исследований комплексными методами, в частности, исследования влияния давлений водорода на скорость реакций гидрогенизации. С.Л. Киперман в своих работах подчеркивает, что кинетические модели, вытекающие из измерений начальных скоростей реакции нельзя считать обоснованными и корректными, вследствие изменения закономерностей процесса при переходе от малых к более высоким степеням покрытия поверхности и т.п.



Примеры описания кинетики гетерогенно-каталитических реакций, в том числе с варьированием лимитирующей стадии процесса, с учетом влияния обратимости стадий и свойств реальной поверхности катализатора и т.п., подробно описаны в монографиях: Киперман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М. : Наука, 1964. С.134-168, 322-352, 444,543-551; Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М. : Химия. 1979. с. 204-219. 246-331.



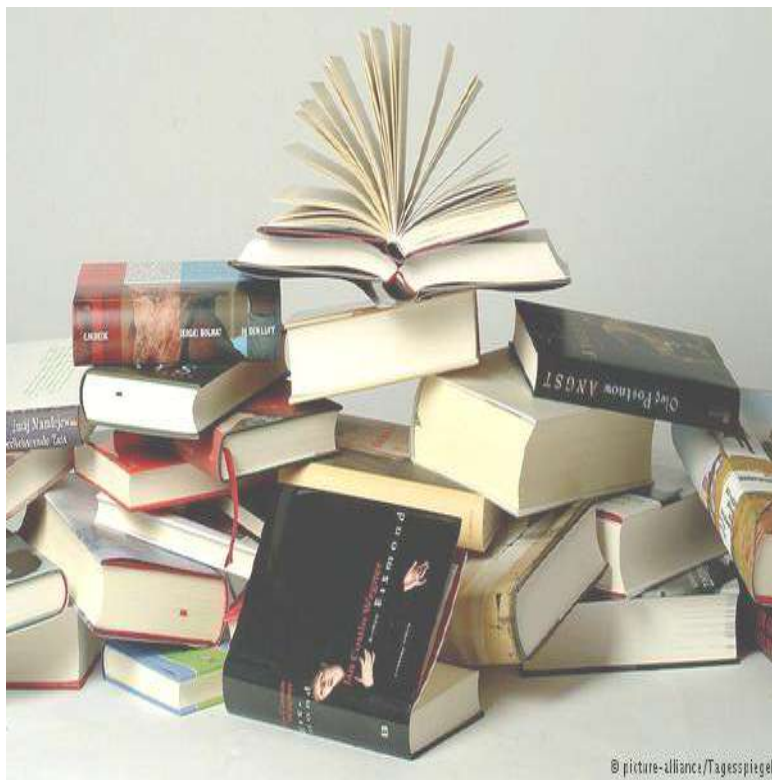
Библиографический список

1. Вишняков, А.В. Физическая химия / А.В. Вишняков, Н.Ф. Кизим. – М. : Химия, 2012. – 840 с.
2. Чоркендорф, И. Современный катализ и химическая кинетика / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. - Долгопрудный : Интеллект, 2010.– 504 с.
3. Физическая химия / под ред. К.С. Краснова. – М. : Высш. шк., 1995.– 512 с.
4. Бенсон, С. Основы химической кинетики / С. Бенсон. – М. : Мир, 1964. – 286 с.
5. Киперман, С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций / С.Л. Киперман. – М. : Наука, 1964. – С.134–168, 322–352, 444, 543–551.
6. Панченков, Г.М. Химическая кинетика и катализ / Г.М. Панченков, В.П. Лебедев. – М. : Химия, 1974. – С.390–427.
7. Еремин, Е.Н. Основы химической кинетики / Е.Н. Еремин. – М. : Высш. шк., 1976. – 348 с.
8. Денисов, Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций / Е.Т. Денисов. - М : Высш. шк., 1978. – 367 с.
9. Эвери, Г. Основы кинетики и механизма химических реакций / Г.Эвери. – М. : Мир, 1978. – 320 с.
10. Эйринг, Г. Основы химической кинетики / Г. Эйринг, С.Г. Лин, С.М. Лин. – М. : Мир, 1983. 342 с.
11. Эмануэль, Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. – М. : Высш. шк., 1983. – 435 с.
12. Экспериментальные методы химической кинетики / под ред. Н.М. Эмануэля, М.Г. Кузьмина. – М. : Моск. гос. ун-т, 1985. – 384 с.
13. Даниэльс, Ф. Физическая химия / Ф. Даниэльс, Р. Олбери. – М.: Мир, 1987. – 542 с.
14. Семиохин, И.А. Кинетика химических реакций / И.А. Семиохин, Б.В. Страхов, А.И. Осипов. – М. : Моск. гос. ун-т, 1995. – 129 с.
15. Пурмаль, А.П. Химическая кинетика / А.П. Пурмаль. – Моск. физ.-техн. ун-т, 1999. – 327 с.
16. Денисов, Е.Т. Химическая кинетика / Е.Т. Денисов, О.М. Саркисов, Г.И. Лихтенштейн. – М. : Химия, 2000. – 327 с.
17. Физическая химия / под ред К.С. Краснова. – М. : Высш. шк., 2001.– С.93–303.
18. Пригожин, К. Современная термодинамика / К. Пригожин, Д. Кондепуди. – М. : Мир, 2002. – 549 с.
19. Байрамов, В.М. Основы химической кинетики и катализа / В.М. Байрамов. – М. : Akademia, 2003. – 252 с.
20. Боженко, К.В. Кинетика элементарных химических реакций / К.В. Боженко, В.Д. Ягодовский. – М. : Рос. ун-т дружбы нар., 2003. – 320 с.
21. Романовский, Б.В. Основы химической кинетики / Б.В. Романовский. – М. : Экзамен, 2006. – 416 с.
22. Методические указания для программированного опроса студентов заочного отделения по физической химии / сост. О.В. Лефедова, А.В. Барбов, А.А. Трунов, М.В. Улитин; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново : ИГХТУ, 2001. – 44 с.
23. Селективность и механизмы химических реакций / сост. Лефедова О.В., Макаров С.В., Улитин М.В.; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. : ИГХТУ, 2003. – 52 с.
24. Кинетика и механизмы ферментативных реакций / сост. Гостикин В.П., Немцева М.П.; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново. : ИГХТУ, 2002. – 86 с.
25. Основные понятия и определения курса «Физическая и коллоидная химия» / сост. Лефедова О.В., Немцева М.П., Кротов А.Г.; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Ивано-

во. : ИГХТУ, 2005. – 48 с.

26. Корзухин, М.Д. Математическое моделирование химических и экологических автоколебательных систем / М. Д. Корзухин, А.М. Жаботинский. – М.: Наука, 1965. – 129 с.
27. Белоусов, Б. П. Периодически действующая реакция и её механизм / Б. П. Белоусов. // Автоволновые процессы в системах с диффузией: сборник. Горький : Горьковский гос. ун-т, 1951. – 76 с.
28. Белоусов, Б. П. Периодически действующая реакция и её механизм / Б. П. Белоусов. // Сборник рефератов по радиационной медицине за 1958 г. – М : Медгиз, 1959. – С.145.
29. Семёнов, Н.Н. Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения / Н.Н. Семёнов. – М. : Мир, 1969. – 201 с.
30. Семёнов, Н. Н. Проблемы химической кинетики / Н.Н. Семенов. – М. : Мир, 1979. – 32 с.
31. Налбандян, А.Б. Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений / А.Б. Налбандян, И. А. Варданян – Ереван : Гос. полит. ун-т, 1986. – 23 с.
32. Галанин, А. Д. Теория ядерных реакторов на тепловых нейтронах / А. Д. Галанин. – М. : Мир, 1959. – 2 изд. 34 с.
33. Вейнберг, А. Физическая теория ядерных реакторов / А.Вейнберг, Е.Вигнер; пер. с англ. – М. : ИЛ. 1961. – 324 с.
34. Зельдович, Я.Б. Проблемы ядерной энергетики / Я.Б. Зельдович, Ю.Б. Харитон // Журн. эксп. и теор. физики. – 1940. т. 10. – № 1. – С. 29–36. – №5. – С. 477–482.
35. Ферми, Э. Научные труды / Э.Ферми. – М. : Мир, 1972. – Т. 2. – С. 308.
36. Корзухин, М.Д. Колебательные процессы в биологических и химических системах / М.Д. Корзухин. – М. : Мир, 1967. – С. 231.
37. Гарел, Д. Колебательные химические реакции / Д.Гарел, О. Гарел. – М. : Мир, 1986. – 148с.
38. Вольтер, Б.В. Легенда и быль о химических колебаниях / Б.В. Вольтер // Ж. Знание и сила. – 1988. – №4. – С. 34-39.
39. Жаботинский, А.М. Концентрационные колебания / А.М. Жаботинский. – М : Наука, 1974. – 178 с.
40. Филд, Р. Колебания и бегущие волны в химических системах / Р. Филд, М. Бургер. М. : Мир, 1988. – С.49-54.
41. Масао, Тсукада. Органические субстраты, производящие двойную частоту колебаний реакции Белоусова – Жаботинского / Масао Тсукада. – М. : Хим.лит., 1987. – С.1537-1540.
42. Вавилин, В.А. Колебательные реакции и процессы / В.А. Вавилин, П.В. Гулак, А.М. Жаботинский, А.Н. Заикин Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969.–Т.11.– С. 2618-2625.
43. Янг, Д. Кинетика разложения твердых веществ / Д. Янг; пер. с англ. – М. : Наука, 1969. – 132 с.
44. Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных реакций / Б.Дельмон; пер. с франц. – М. : Наука, 1972. – 345 с.
45. Розовский, А.Я. Гетерогенные химические реакции / А.Я. Розовский. – М. : Высш. шк., 1980. – 231 с.
46. Химическая кинетика / сост. В.В. Буданов, О.В. Лефедова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново. : ИГХТУ, 2011. – 177 с.

47. Разработка принципов целенаправленного изменения свойств волокнообразующих полимеров под воздействием постоянного электрического тока, токов ВЧ и СВЧ



и плазмы. Кинетика растворения дисперсных и кубовых красителей / сост. В.П. Гостикин, М.В. Улитин, О.В. Лефедова. Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново. : ИХТИ, 1991. – 52 с.

48. Лебедев, Н.Н. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев, М.Н. Мананов, В.Ф. Швец. – М. : Химия, 1984. – С. 246-267.

49. Стромберг, А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высш. школа, 1973. – 469 с.

50. Воробьев, А.Х. Диффузионные задачи в химической кинетике / А.Х. Воробьев; Моск. гос. ун-т. – М. : МГУ, 2003. – 96 с.

51. Википедия.isuct.ru



Учебное издание

Лефедова Ольга Валентиновна

Шаронов Николай Юрьевич

Романенко Юрий Евгеньевич

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Учебное пособие

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 22.04.2016. Формат 60 × 84 1/16. Бумага писчая. Усл. печ. л.

9.77. Тираж 50 экз. Заказ

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико–технологический университет»

Отпечатано на полиграфическом
оборудовании кафедры экономики и
финансов ФГБОУ ВО «ИГХТУ»
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7