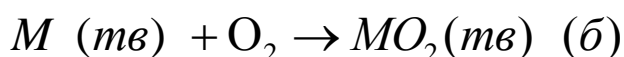


Твердофазные (топохимические) реакции.

Твердофазной химической реакцией можно назвать растворение, испарение, сублимацию, но наиболее характерны процессы, в которых твердыми являются хотя бы один продукт и хотя бы один реагент. Такие реакции составляют класс топохимических.

Скорость твердофазных реакции не подчиняется основному закону химической кинетики.

Этот закон описывает скорость химической реакции в газах и растворах. Предполагается, что реагенты однородно распределены по системе, и элементарная реакция может происходить в любой точке трехмерного объема. Наиболее естественная бимолекулярная реакция есть столкновение двух молекул (атомов), которая может произойти в любой точке системы (трехмерного пространства). Скорость пропорциональна числу столкновений, т.е. для элементарной бимолекулярной реакции – произведению концентраций реагентов. Чаще всего скорость реакции падает со временем, поскольку реагенты расходуются, и их концентрация падает. Твердофазная, топохимическая реакция может идти только в определенном месте системы. Реакционная зона в системе локализована. Она происходит на поверхности раздела твердых фаз, фазы твердого продукта и твердого реагента. Примерами топохимических реакций могут служить реакции разложения твердых веществ с образованием других твердых (а), или реакции взаимодействия с газами, например, реакции окисления металлов:



Скоростью твердофазной реакции считают величину

$$r(t) = \frac{d\alpha(t)}{dt}; \quad \alpha(t) = \frac{M_n(t)}{M_{0,p}} \quad (1)$$

Здесь, $\alpha(t)$, степень превращения, отношение массы образовавшегося продукта $M(t)$ к исходной массе реагента, $M_{0,p}$.

Характерные зависимости скорости топохимической реакции от времени приведены на рисунке 1.

Существенный параметр, определяющий скорость – это площадь поверхности раздела S . Скорость пропорциональна этой площади. Изменение размера реакционной зоны – важнейший фактор, влияющий на скорость реакции. Фаза

продукта сначала возникает в виде зародышей, которые со временем увеличиваются. В общем случае нужно предполагать, что с течением времени происходит постоянное возникновение новых зародышей и увеличение размеров уже существующих. Скорость реакции на единице площади, W , может зависеть от геометрической формы зародыша и его размера. В общем случае уравнение для скорости реакции может записать так:

$$r(t) = \frac{d\alpha}{dt} = \int_0^{\tau=t} W(\tau) \times \frac{dS(\tau)}{d\tau} d\tau \quad (2)$$

Производная площади по времени должна описывать и скорость возникновения новых зародышей, и скорость роста всех зародышей. Оба множителя под интегралом являются сложными функциями времени.

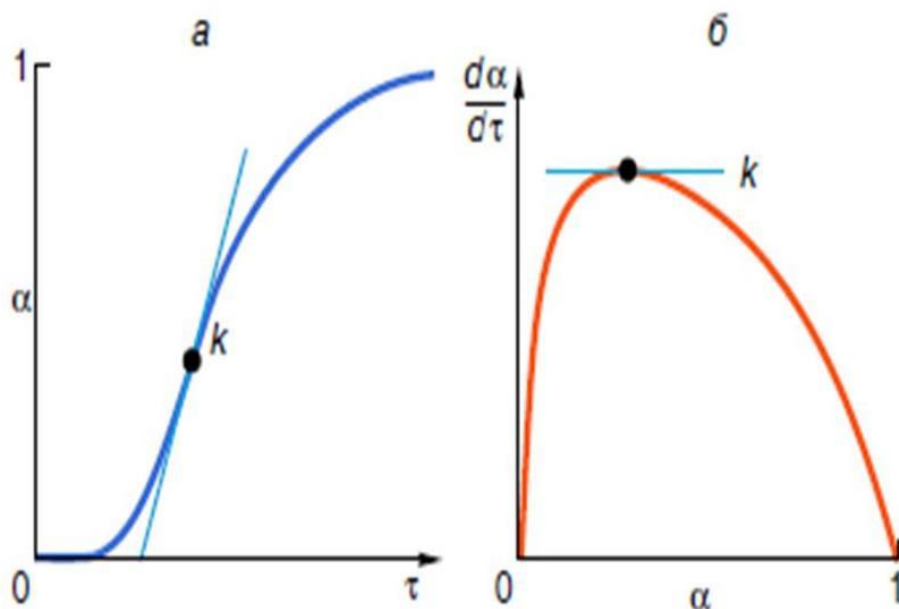


Рис. 1. (а) Кинетическая кривая для продукта топохимической реакции (б) Зависимость скорости от времени для топохимической реакции.

На рисунках 1а,б показана кинетическая кривая продукта и зависимость скорости от времени для топохимической реакции. Видим, что скорость реакции растет со времени в начале реакции. Рост связан с увеличением количества и размеров зародышей и, следовательно, с увеличением поверхности раздела двух твердых фаз: реагента и продукта.

Рассмотрим простейшие модели. Допустим, что количество зародышей новой твердой фазы, N , постоянно. Все зародыши одинаковы и имеют сферическую форму. Рост массы продукта приводит к увеличению объема сфер. Масса прореагировавшего реагента, $M = \alpha \times M_0$, связана с радиусом R отдельной сферы соотношением

$$\frac{\alpha M_0}{N} = d_n \times V = d_n \times \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) \quad (3)$$

Здесь d_n – плотность вещества продукта. Одновременно с массой и объемом зародыша растет площадь внешней поверхности зародыша

$$S = 4\pi NR^2 = k^* \alpha^{2/3} \quad (4)$$

В константе k^* объединены все постоянные величины. Скорость реакции на единице поверхности, W , считаем постоянной, тогда

$$r(t) = \frac{d\alpha}{dt} = k^* \times W \times S(t) \times n = k^* \times W \times \alpha^{2/3} \quad (5)$$

Уравнение (5) перестает работать, когда зародыши вырастают и начинают сливаться (см. рис.3). Поверхность разделы теперь становится равной поверхности сферы непрореагировавшего реагента. В ходе реакции реагент расходуется и внутренняя сфера сжимается, уменьшается ее поверхность.

$$M_p(t) = M_0 - M_n = M_0 (1 - \alpha) = d_p \times V = d_p \times \left(\frac{4}{3} \pi r_p^3 \right)$$

$$S \sim V^{2/3} = k^{**} (1 - \alpha)^{2/3}$$

Здесь d_n – плотность вещества реагента.

Скорость реакции образования продукта со временем падает (см. правую часть рис. 1б).

$$r(t) = \frac{d\alpha}{dt} = W \times S(t) = k^{**} (1 - \alpha)^{2/3}$$

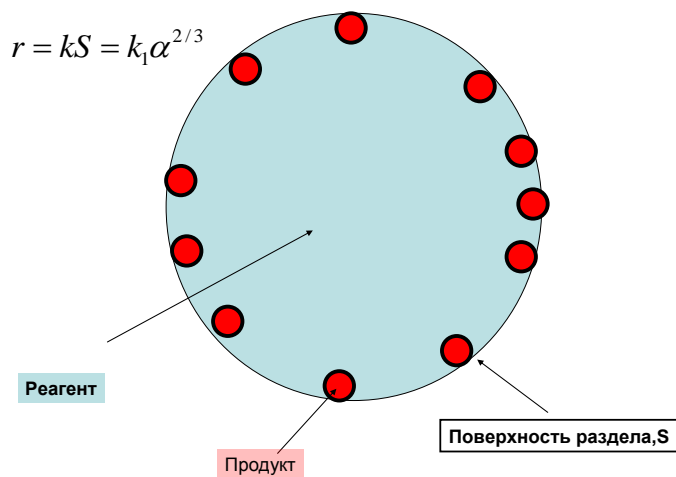


Рис.2 Начальные моменты топохимической реакции. Модель Рогинского.

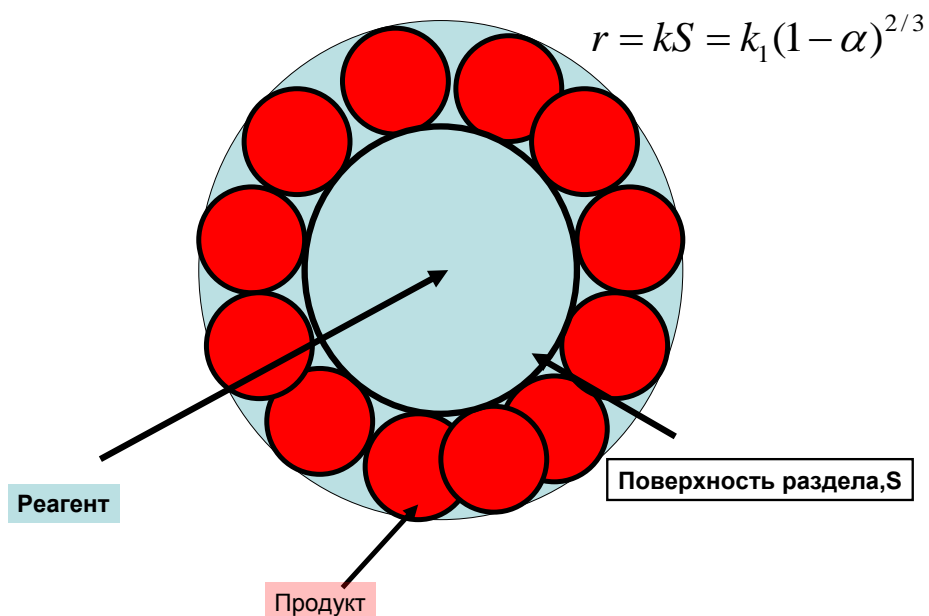


Рис.3. Модель развития топохимической реакции. «Сжимающаяся сфера».

Литература.

- 1) Ю.Д. Третьяков. Твердофазные реакции. Соросовский журнал. №4, 1999
- 2) А.Я. Розовский Кинетика топохимических реакций. Москва. Химия. 1974.