

УДК 541.(515+64+127)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ
С УЧАСТИЕМ РАДИКАЛОВ

Бондарев Б. В.

Кинетика твердофазных реакций с участием радикалов исследована с точки зрения корреляционной теории. Показано, что эта теория хорошо описывает все основные закономерности ступенчатой кинетики, а константы скорости реакций подчиняются закону Аррениуса. По экспериментальным данным рассчитаны энергии активации для различных веществ.

В работе [1] развита теория кинетики бимолекулярных реакций в конденсированной фазе, учитывающая корреляцию пространственных распределений реагирующих частиц. В данной работе производится сравнение выводов теории с результатами экспериментов. С этой целью теоретические формулы применяют для описания кинетики некоторых твердофазных реакций с участием свободных радикалов, а именно реакций рекомбинации [2–4], окисления [5] и превращения радикалов [6].

1. Кинетические уравнения. Пусть в некоторой матрице растворены частицы сорта А и В, участвующие в реакции $A+B \rightarrow AB$. Согласно теории [1], кинетика этой реакции описывается интегрально-дифференциальными уравнениями

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial n_A}{\partial t} &= - \int_V F(n_A n_B - g) dV_B \\ \frac{\partial n_B}{\partial t} &= - \int_V F(n_A n_B - g) dV_A \\ \frac{\partial g}{\partial t} &= F(n_A n_B - g), \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где $n_A = n_A(r_A, t)$ и $n_B = n_B(r_B, t)$ – концентрации, характеризующие распределения в объеме V матрицы частиц А и В соответственно; $g = g(r_A, r_B, t)$ – корреляционная функция; ядро $F = F(r_A, r_B, t)$ – вероятность образования за единицу времени составной частицы АВ из двух частиц А и В, локализованных в окрестностях точек r_A и r_B . Константа скорости k связана с функцией F соотношением

$$k = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_V F(r_A, r_B, t) dV_A \quad (2)$$

Вероятность F реакции $A+B \rightarrow AB$ в конденсированной фазе быстро убывает с увеличением расстояния $r = |r_B - r_A|$. Поэтому величина F заметно отличается от нуля только внутри области, объем v которой во много раз меньше объема матрицы V . Для стационарных состояний частиц А и В объем v является монотонно возрастающей функцией температуры: $v = v(T)$.

В однородном случае при некоторых упрощающих решения задачи предположениях уравнения (1) приводят к зависимости концентрации n_A от времени, описывающей кинетику изотермической реакции, вида

$$\frac{n_A(t)}{n_{A_0}} = \frac{\gamma + (1-\gamma-\mu)e^{-\lambda(t)}}{1-\mu e^{-\lambda(t)}}, \quad (3)$$

где глубина реакции γ является корнем уравнения

$$n_{A_0}v\gamma^2 + [1 + (n_{B_0} - n_{A_0})v]\gamma - 1 - n_{B_0}v_0 = 0, \quad (4)$$

где $n_{A_0} = n_A(0)$, $n_{B_0} = n_B(0)$ – начальные концентрации частиц, $v_0 = v(T_0)$ (T_0 – начальная температура, которая в момент времени $t=0$ скачком возрастает до значения T)

$$\mu = \frac{v_A(1-\gamma)(1-\gamma+v_B)}{v_B(1+\gamma v_A+v_B)}, \quad (5)$$

где $v_A = n_{A_0}v_0$, $v_B = n_{B_0}v_0$

$$\lambda(t) = \frac{1}{\tau} \int_0^t \varphi(t) dt,$$

где $\lim_{t \rightarrow \infty} \varphi(t) = 1$

$$\tau = \frac{\mu}{kn_{A_0}(1-\gamma)(1-\mu)} \quad (6)$$

Зависимость $\varphi = \varphi(t)$ в рамках предположений, принятых в теории Уэйта [7], описывается формулой

$$\varphi(t) = 1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D t}}, \quad (7)$$

где r_0 – наименьшее расстояние, на которое могут сблизиться частицы А и В; D – коэффициент диффузии.

Проанализируем свойства функции (3). Нетрудно видеть, что в общем случае функция не подчиняется простым кинетическим законам первого или второго порядка. Когда параметр μ мал ($\mu \ll 1$), что имеет место при $v_A \ll v_B$ или при $\gamma \approx 1$, формула (3) приводит к функции

$$n_A(t)/n_{A_0} = \gamma + (1-\gamma)e^{-\lambda(t)} \quad (8)$$

Если реакция протекает до конца ($\gamma=0$), функция (3) совпадает с решением кинетических уравнений теории Уэйта [7]. При этом за пределами ускоренного начального участка реакция протекает по закону кинетики второго порядка.

В общем случае, согласно уравнению (4), глубина реакции не равна нулю, т. е. теория [1] объясняет явление кинетической остановки реакции. Как следует из равенства (4), глубина реакции зависит от начального T_0 и конечного T значений температуры матрицы, а также от начальных концентраций частиц. Можно показать, что глубина реакции не зависит от закона $T=T(t)$, по которому температура приближалась к данному установившемуся (конечному) значению. Этот вывод теории [1] соответствует результатам экспериментов [4–6].

Введем величину

$$\alpha(t) = \frac{n_A(t) - n_A(\infty)}{n_{A_0}}, \quad (9)$$

представляющую собой долю частиц А, которым предстоит погибнуть начиная с момента времени t . Подставив функцию (3) в формулу (9), будем иметь зависимость

$$\alpha(t) = \alpha_0 \frac{(1-\mu)e^{-\lambda(t)}}{1-\mu e^{-\lambda(t)}}, \quad (10)$$

где доля α_0 всех частиц А, погибших в ходе изотермической реакции вследствие мгновенного повышения температуры от T_0 до T , равна $\alpha_0 = 1 - \gamma$.

Так как при достаточно больших значениях t , когда функция (7) $\varphi(t) \approx 1$, функция $\lambda(t)$ имеет вид $\lambda(t) = t/\tau$, для измерения постоянной времени τ по наклону кинетических кривых последние удобно строить в ко-

ординатах $\ln \alpha - t$. Логарифмируя равенство (10), придем к соотношению

$$\ln \alpha(t) = \ln \alpha_0 - \lambda(t) - \ln \frac{1-\mu e^{-\lambda(t)}}{1-\mu} \quad (11)$$

Из формул (3) и (11) следует, что при $\mu \neq 0$ концентрация убывает со временем быстрее, чем по экспоненте, и тем быстрее, чем больше значение параметра μ .

На рис. 1 приведены кинетические кривые, построенные по формуле (3) для различных значений параметров γ и μ . Штриховые кривые есть экспоненты, соответствующие формуле (8). Сплошные кривые описывают кинетику бимолекулярной реакции, когда концентрации реагирующих частиц равны, а параметры v_A и v_B удовлетворяют неравенству $v_A = v_B \ll \alpha_0$. При этом $\mu \approx (1-\gamma)^2$.

2. Кинетика рекомбинации свободных радикалов. Кинетика гибели свободных радикалов R^\cdot вследствие их рекомбинации $R^\cdot + R^\cdot \rightarrow M$ описывается функцией (3), в которой параметры γ и μ определяются равенствами

$$[R^\cdot]_0 v \gamma^2 + \gamma - 1 - [R^\cdot]_0 v_0 = 0 \quad (12)$$

$$\mu = \frac{(1-\gamma)(1-\gamma+v)}{1+(1+\gamma)v}, \quad (13)$$

где $v = [R^\cdot]_0 v_0$. При достаточно низких температурах наблюдали «ступенчатую» кинетику гибели свободных радикалов, когда при скачкообразном повышении температуры кинетические кривые имели вид ступенек [2–4]. Обозначим T_i – значения, которые последовательно принимает температура матрицы ($i=0, 1, 2, 3 \dots$ – номер ступеньки на кинетической кривой). Каждое значение температуры поддерживается постоянным до тех пор, пока не произойдет кинетическая остановка реакции. По «ступенчатообразным» кинетическим кривым удобно находить температурную зависимость константы скорости. Согласно уравнению (6), константа скорости гибели радикалов при температуре T_i равна

$$k_i = k(T_i) = \frac{\mu_i}{\tau_i [R^\cdot]_{ct_{i-1}} (1-\gamma_i) (1-\mu_i)} \quad (14)$$

где $[R^\cdot]_{ct_{i-1}}$ – «высота» $i-1$ -й ступеньки на кинетической кривой, индексом i отмечены параметры, характеризующие кинетику гибели радикалов при температуре T_i .

Значение постоянной времени τ_i измеряется по наклону кинетической кривой, построенной в координатах $\ln \alpha_i - t$. Глубину реакции γ_i и параметр μ_i вычисляли по формулам

$$\gamma_i = \frac{[R^\cdot]_{ct_i}}{[R^\cdot]_{ct_{i-1}}} \quad (15)$$

$$\mu_i = \frac{(1-\gamma_i)(1-\gamma_i+v_i)}{1+(1+\gamma_i)v_i}, \quad (16)$$

где

$$v_i = [R^\cdot]_{ct_{i-1}} v_{i-1}$$

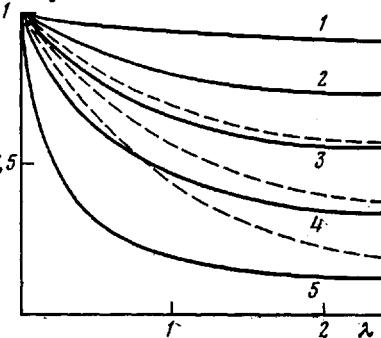


Рис. 1. Теоретические кривые зависимости относительной концентрации частиц А от параметра λ при различных значениях параметров γ и μ : $\gamma: 0,9$ (1), $0,7$ (2), $0,5$ (3), $0,3$ (4), $0,1$ (5); штриховые кривые – $\mu=0$, сплошные – $\mu=(1-\gamma)^2$

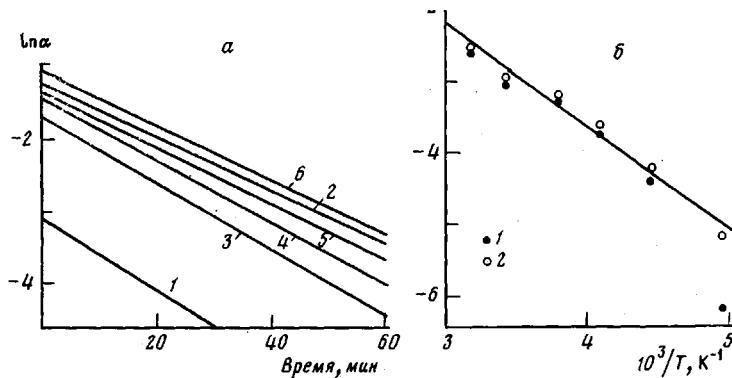


Рис. 2. Изотермическая гибель свободных радикалов в облученном ПЭ [2]: а – зависимость $\ln \alpha$ от времени при 202 (1), 225 (2), 245 (3), 264 (4), 293 (5), 314 (6) К; б – зависимость $\ln(k[R']_0)$ от обратной температуры; $v_i=0$ (1), 0,1 (2)

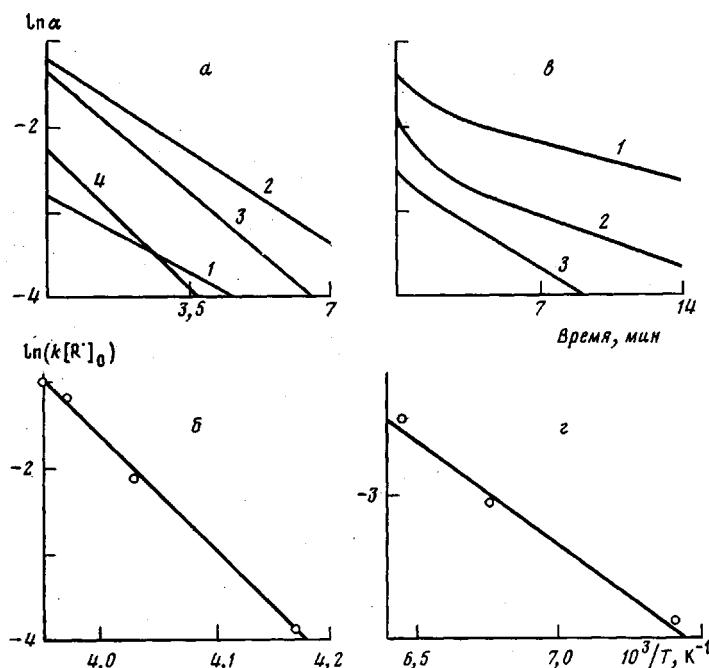


Рис. 3. Кинетика рекомбинации свободных радикалов в *n*-октиловом спирте [3] (а, б) и в облученном феноле [4] (с, д): а, с – зависимость $\ln \alpha$ от времени; б, д – зависимость $\ln(k[R']_0)$ от обратной температуры. а: 1 – 240, 2 – 248, 3 – 252, 4 – 253°; с: 1 – 135, 2 – 148, 3 – 155°

Введем обозначение

$$\gamma_i^* = \frac{[R']_{ct_i}}{[R']_{ct_0}} \quad (17)$$

Теперь из уравнения (12) получим формулу

$$v_i = \frac{1 - \gamma_{i-1}^* + v_i}{\gamma_{i-1}^*} \quad (18)$$

для расчета параметра v_i , в которой параметр $v_i = [R']_{ct_i} v_0$ считается известным.

Используя обозначение (17), преобразуем равенство (14) к виду

$$k_i [R']_{ct_0} = \frac{\mu_i}{\tau_i \gamma_{i-1}^* (1 - \gamma_i) (1 - \mu_i)} \quad (19)$$

В работе [2] исследована кинетика рекомбинации радикалов в облученном ПЭ. Показано, что кинетика имеет «ступенчатый» характер и подчиняется закону первого порядка. Кинетические кривые, построенные по экспериментальным данным этой работы в координатах $\ln \alpha - t$, приведены на рис. 2, а. После каждого повышения температуры отсчет времени начинался заново от нуля. Рассчитанные по формуле (16) значения параметра μ меньше 0,17. Согласно теории [1], зависимость (11) при малых значениях μ изображается прямой, что согласуется с результатами экспериментов. Измеренные по наклону кривых значения постоянной времени τ находятся в пределах 21–28 мин. Рассчитанная по формулам (15)–(19) зависимость величины $\ln (k[R^{\cdot}]_0)$ от $1/T$ приведена на рис. 2, б. При значениях параметра $v_i \approx 0,1$ точки «ложатся» на прямую. Это означает, что константа скорости удовлетворяет закону Аррениуса

$$k = k_0 e^{-E/k_B T},$$

где E – энергия активации, k_B – постоянная Больцмана.

Наклон прямой на рис. 2, б соответствует значению энергии активации $E \approx 11$ кДж/моль. Продолжая прямую до пересечения с осью ординат, найдем, что $\ln (k_0[R^{\cdot}]_0) \approx 1$. Используя приведенное в работе [2] начальное значение концентрации радикалов $[R^{\cdot}]_0 \approx 5 \cdot 10^{18}$ см⁻³, получим значение предэкспоненциального множителя $k_0 \approx 10^{-20}$ см³/с.

Экспериментальные кинетические кривые рекомбинации радикалов в *n*-октиловом спирте [3] и в феноле [4] спрямляются в координатах $\ln \alpha - t$ (рис. 3, а, в). При этом, как видно из рис. 3, б, г, температурные зависимости констант скорости в обоих случаях следуют закону Аррениуса. Рекомбинация радикалов в *n*-октиловом спирте характеризуется энергией активации $E \approx 110$ кДж/моль, а в феноле $E \approx 13$ кДж/моль.

Кинетика рекомбинации радикалов в циклогексане [3] также удовлетворительно описывается функцией (3), а константа скорости удовлетворяет закону Аррениуса ($E \approx 25$ кДж/моль).

3. Окисление и превращения радикалов. Реакции окисления $R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot}$ радикалов в ПС и превращения алкильных радикалов в аллильные в ПП, исследованные в работах [5, 6], протекали в условиях, когда концентрация частиц, с которыми реагируют радикалы (в первом случае концентрация молекул кислорода, а во втором – концентрация двойных связей много больше концентрации самих радикалов: $[R^{\cdot}] \ll [O_2]$ или $[R^{\cdot}] \ll [C=C]$.

При этих условиях характеризующий кинетику гибели радикалов параметр $\mu \ll 1$. Будем обозначать буквой В молекулу кислорода O_2 для первой реакции или двойную связь для второй. После подстановки выражения (5) в формулу (6) будем иметь

$$\tau = \frac{1 - \gamma + v_B}{kn_{B_0}(1 + v_B)} \quad (20)$$

Пусть при скачкообразном повышении температуры наблюдается ступенчатая кинетика гибели радикалов. Тогда, измеряя для каждой ступеньки значения τ_i и γ_i и вычисляя параметр v_{B_i} по формуле

$$v_{B_i} = n_{B_0} v_{i-1} = \frac{1 - \gamma_{i-1}^* + v_{B_i}}{\gamma_{i-1}^*},$$

которая выводится из равенства (4) и в которой

$$\gamma_{i-1}^* = \frac{[R^{\cdot}]_{ct_{i-1}}}{[R^{\cdot}]_{ct_0}},$$

можно найти значение величины

$$k_i n_{B_0} = \frac{1 - \gamma_i + v_{B_i}}{\tau_i (1 + v_{B_i})},$$

соответствующее температуре T_i .

Математическая обработка экспериментальных кинетических кривых реакции окисления радикалов в ПС [5] и реакции превращения радикалов в ПП [6] показывает, что эти кривые спрятываются в координатах $\ln \alpha - t$, а расчет константы скорости по формуле (20) приводит к закону Аррениуса (рис. 4). Энергия активации реакции окисления радикалов в ПС оказывается равной $E \approx 4$ кДж/моль. Для реакции превращения радикалов в ПП энергия активации равна $E \approx 8$ кДж/моль. Интересно отметить, что рассчитанные по экспериментальным данным точки зависимости $\ln(k[C=C]_0)$ от обратной температуры для образцов ПП с различными степенями кристалличности ложатся на одну прямую (рис. 4). Очевидно, это означает, что константа скорости, определенная формулой (2), характеризует химическое взаимодействие частиц и не зависит от физических свойств матрицы, которые, однако, учитываются при выводе конкретного выражения для функции $F(r_A, r_B, t)$ [1]. Основной характеристикой свойств матрицы, влияющей на кинетику реакций, является объем $v = v(T)$, в котором вероятность F образования за единицу времени составной частицы заметно отличается от нуля.

Наиболее распространенным объяснением ступенчатой кинетики твердофазных реакций является полихроматическая модель [4], основанная на предположении о достаточно широком распределении пар реагирующих частиц по константам скорости или энергии активации, которое обусловлено локальной неоднородностью свойств матрицы. За основу теории [1], результаты которой используются в данной работе, взято предположение о существовании корреляций пространственных распределений реагирующих частиц. Эти два предположения не только не находятся в противоречии, но скорее дополняют друг друга. Возможно, существуют системы, на ход бимолекулярных реакций в которых эти факторы влияют почти в равной степени. Возможно также, что в некоторых случаях только один из этих факторов имеет решающее значение. Так, например, кинетика гибели радикальных пар может быть успешно описана, по-видимому, только в рамках полихроматической модели.

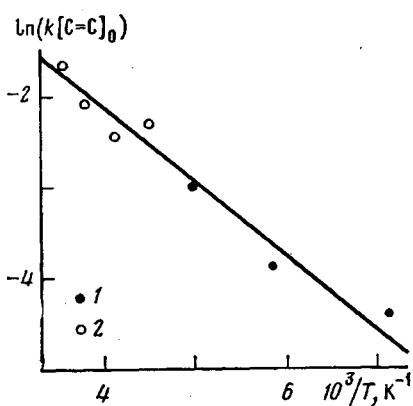


Рис. 4. Аррениусовская зависимость константы скорости темнового превращения алкильных радикалов в аллильные в ПП со степенью кристалличности 50 (1) и 80% (2) [6]

Большинство реакций в которых эти факторы влияют почти в равной степени. Возможно также, что в некоторых случаях только один из этих факторов имеет решающее значение. Так, например, кинетика гибели радикальных пар может быть успешно описана, по-видимому, только в рамках полихроматической модели.

Согласно полихроматической модели, кинетические кривые приближенно спрятываются в координатах концентрация — логарифм времени. По теории работы [1], кинетические кривые спрятываются в координатах $\ln \alpha - t$. Анализируя вид кинетических кривых, можно решить, какая из двух моделей справедлива в том случае, когда доминирует одна из них. К сожалению, точность имеющихся в литературе экспериментальных данных не всегда позволяет сделать такой выбор по результатам анализа кинетических кривых.

Следует отметить, что, как и полихроматическая модель, корреляционная теория является формально кинетической. Определение вида функции $F(r_A, r_B, t)$ вероятности реакции не входит в круг задач этой теории. Аналитическое решение уравнения (3) системы (1) имеет место в предположении, что вероятность реакции как функция от $r=r_B-r_A$ равна k/v внутри некоторой области G , а вне этой области она всюду равна нулю. Истинное «запределивание» кинетических кривых, описываемое решением уравнения (3), является следствием этого предположения. Если же вероятность реакции с увеличением расстояния асимптотически приближается к нулю, то соответствующее решение системы (1) со временем не будет стремиться к некоторому предельному значению, т. е. будет иметь

место так называемое кажущееся «запределивание» изотермической кинетики.

Математическая обработка экспериментальных данных по кинетике некоторых твердофазных реакций с участием радикалов [2–6] обнаруживает согласие между этими данными и корреляционной теорией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бондарев Б. В. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, № 2, с. 334.
2. Cracco F., Arvia A. J., Dole M. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 10, p. 2449.
3. Ермолаев В. К., Моллин Ю. Н., Бубен Н. Я. Кинетика и катализ, 1962, т. 3, № 1, с. 58; № 3, с. 314.
4. Михайлов А. И., Лебедев Я. С., Бубен Н. Я. Кинетика и катализ, 1965, т. 5, с. 1020; т. 6, № 1, с. 48.
5. Михайлов А. И., Кузина С. И., Луковников А. Ф., Гольданский В. И. Докл. АН СССР, 1972, т. 204, № 2, с. 383.
6. Клишонок Э. Р., Милинчук В. К., Пшежецкий С. Я. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 7, с. 1509.
7. Waite T. R. Phys. Rev., 1957, v. 107, № 2, p. 463.

Московский авиационный институт
им. Серго Орджоникидзе

Поступила в редакцию
25.V.1981

STUDY OF KINETICS OF SOLID-PHASE REACTIONS WITH THE PARTICIPATION OF RADICALS

Bondarev B. V.

Summary

The kinetics of solid-phase reactions proceeding with the participation of radicals has been studied from the view-point of the correlation theory. This theory describes well all main regularities of step-wise kinetics, and rate constants of reactions obey Arrhenius law. On the basis of experimental data the energies of activation for various compounds are calculated.