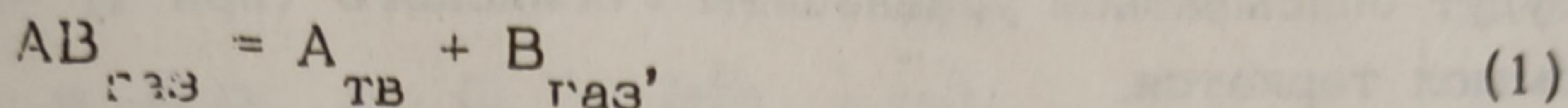


А.К. Баев

УРАВНЕНИЕ РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НА ЯДРАХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

При кинетическом изучении термического разложения ряда карбониллов металлов нами было замечено, что реакции, протекающие по схеме



описываются уравнением Казеева [1] и Рогинского [2] даже в тех случаях, когда осуществляется рост ядер кристаллизации до критического размера. В связи с этим возникла необходимость теоретического анализа процесса разложения карбониллов металлов и вывода уравнения, описывающего кинетические данные распада газообразного вещества.

Особенностью термораспада карбонила является образование ядер кристаллизации и рост их до критического размера. Долевое участие реакции элементарного акта распада карбонила металла несравненно меньше долевого участия гетерогенного процесса, протекающего на образовавшихся ядрах. Непременным условием осуществления реакции на поверхности ядер кристаллизации является выполнение неравенства

$$E_{0.3} > E_p,$$

где $E_{0.3}$ и E_p — энергия активации образования зародышей и роста их.

Чаще всего в этих случаях реакции протекают в кинетической области с кинетическим параметром, близким к единице, когда число образовавшихся зародышей в начальный момент несравненно больше числа зародышей, образующихся в процессе распада.

При выводе уравнения условимся считать, что образовавшееся ядро кристаллизации имеет массу m . При общем числе частиц N их масса

$$Q_i = N m_i. \quad (2)$$

Конечное количество металла, которое может получиться из взятого вещества,

$$Q_k = N m_k. \quad (3)$$

Под m_k следует понимать конечную массу зерна, при условии, если исходные ядра кристаллизации находятся на таком расстоянии, что после полного распада вещества не могут слиться и образовать зону перекрывания. Можно представить также критическое значение массы ядра кристаллизации с критическим размером, образующим зону перекрывания. В этом случае последующий распад карбонила будет осуществляться на поверхности металла. Экспериментальные данные будут описываться уравнением Рогинского (при $n = 1$), и смысл теряется.

Здесь имеет место резкое снижение числа частиц. Отметим, что нас интересует область, в которой число активных центров остается близким к начальному.

При изучении кинетики термического разложения карбонила металла исходное вещество находится в газообразном состоянии и, следовательно, для разложившегося карбонила эквивалентно суммарному количеству образовавшегося металла:

$$\alpha = \frac{p_0 - p_i}{p_0},$$

где α — степень разложения, p_0 и p_i — общее исходное и оставшееся давление карбонила металла.

Доля неразложившегося вещества

$$\beta = \frac{p_i}{p_0}$$

и степень разложения

$$\alpha = 1 - \beta = \frac{p_0 - p_i}{p_0}. \quad (4)$$

При полном разложении вещества $p_0 - p_i = 0$ и $Q_i = Q_k$, т.е. образуется максимально возможное количество металла. Используя уравнение реакции (1) и уравнение Менделеева-Клапейрона, устанавливаем максимальное количество образовавшегося металла

$$Q = \frac{pVA}{RT}, \quad (5)$$

где V — объем реакционного сосуда; A — атомный вес металла; R — газовая постоянная и T — температура.

Количество металла, образовавшегося к моменту t устанавливается из уравнения

$$Q_i = \frac{(p_o - p_i)VA}{RT} \quad (6)$$

Обозначим постоянные в (5) и (6) через B :

$$B = \frac{VA}{RT}$$

Тогда уравнения (5) и (6) примут вид :

$$Q_k = B p_o ; \quad Q_i = B(p_o - p_i).$$

Умножив в уравнении (4) числитель и знаменатель на B :

$$1 - \beta = \frac{B(p_o - p_i)}{B p_o},$$

получаем

$$1 - \beta = \frac{Q_i}{Q_k}.$$

Используя (2) и (3), находим :

$$1 - \beta = \frac{N}{N} \frac{m_i}{m_k}$$

и после сокращений приходим к уравнению

$$1 - \beta = \frac{m_i}{m_k} \quad (7)$$

описывающему изменение массы зерна, образовавшегося к моменту t . Условимся, что наша модель отвечает росту ядра кристаллизации от объема

$$V_i = s_f a_i b_i c_i$$

до

$$V_k = s_f a_k b_k c_k,$$

где s_f характеризует геометрию частиц с размерами зерна a_i, b_i, c_i . Зависимости размеров от времени разложения вещества на образовавшихся ядрах со скоростью роста зерна k_i описываются уравнениями:

$$\begin{aligned} a_k &= a_i + k_i t; \\ b_k &= b_i + k_i t; \\ c_k &= c_i + k_i t. \end{aligned} \quad (8)$$

При условии соответствия а половине наименьшей из величин $2a$, $2b$, $2c$, описывающих размеры зерна, можно принять из [3], что

$$\begin{aligned} b_k &= a_k + \lambda a_k; \\ c_k &= a_k + \lambda a_k; \\ b_i &= a_i + \lambda a_k; \\ c_i &= a_i + \lambda a_k. \end{aligned}$$

Допустим, масса ядра m , а его плотность -- ρ . Получаем соотношение

$$m = \rho \cdot V.$$

Определив массы m_i и m_k и подставив их в уравнение (7), получаем

$$1 - \beta = \frac{s_f \rho [a_i^3 + a_i^2 a_k (\lambda + \mu) + a_i a_k^2 \lambda \mu]}{s_f \rho a_k^3 [1 + (\lambda + \mu) + \lambda \mu]}.$$

Выполнив преобразование, приходим к уравнению

$$1 - \beta = \frac{\left(\frac{a_i}{a_k}\right)^3 + \left(\frac{a_i}{a_k}\right)^2 (\lambda + \mu) + \left(\frac{a_i}{a_k}\right) \lambda \mu}{1 + (\lambda + \mu) + \lambda \mu}. \quad (9)$$

Преобразуем уравнение (8):

$$1 - \frac{a_i}{a_k} = \frac{k_i t}{a_k}.$$

Если $a_i \rightarrow a_k$, то

$$k_i t : a_k = 0.$$

При условии $a_i \ll a_k$

$$k_i t : a_k \approx 1.$$

Таким образом,

$$\tau = \frac{k_i}{a_k} \quad (10)$$

изменяется от единицы до нуля, т.е. $\frac{k_i}{a_k} = 0$ при полном разложении веществ $Q_i = Q_k$ или при условии образования зон перекрывания, когда имеет место резкое изменение числа ядер кристаллизации.

Подставляем a из уравнения (8):

$$a_i = a_k - k_i t$$

в уравнение (9), приходим к уравнению вида

$$1 - \beta = \frac{\left(1 - \frac{k_i t}{a_k}\right)^3 + \left(1 - \frac{k_i t}{a_k}\right)^2 (\lambda + \mu) + \left(1 + \frac{k_i t}{a_k}\right) \lambda \mu}{1 + (\lambda + \mu) + \lambda \mu},$$

которое подстановкой уравнения (10) преобразуется в уравнение

$$1 - \beta = \frac{(1 - \tau)^3 + (1 - \tau)^2 (\lambda + \mu) + (1 - \tau) \lambda \mu}{1 + (\lambda + \mu) + \lambda \mu}. \quad (11)$$

Если образующийся твердый продукт реакции имеет форму сферы или куба, то $\lambda = \mu = 0$ и уравнение (11) преобразуется к виду

$$1 - \beta = (1 - \tau)^3. \quad (12)$$

При выполнении условия

$$\frac{k_i a_i}{a_k} = \frac{k_i b_i}{b_k} = \frac{k_i c_i}{c_k} = k_{отн}$$

уравнение (12) принимает вид

$$1 - \sqrt[3]{1 - \beta} = kt \quad (13)$$

и справедливо для термораспада вещества, протекающего на ядрах некритического размера, имеющих равные расстояния противоположных поверхностей. Таким образом, уравнение (13) будет описывать экспериментальные данные, отвечающие росту ядер по всем трем направлениям.

Уравнение (13) по форме подобно уравнению Рогинского

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = k_1 t^n. \quad (14)$$

Однако вывод уравнения (14) основан на принципиально отличной модели — модели сокращающейся сферы. Тем не менее

Табл.1 Кинетический параметр и константы скорости (C^{-1}) термораспада карбонила

$T, ^\circ C$	n	k		
		(13)	(14)	(15)
335	1,05	$C_r(CO)_6$ 0,0156	0,0069	0,0098
340	1,17	0,0167	0,0074	0,0110
$Co_4(CO)_{12}$				
106,5	1,25	0,00533	0,00079	0,00096
111,0	1,62	0,00652	0,0043	0,00208
114,2	1,53	0,0105	0,0035	0,00448
118,2	3,35	0,0143	0,0078	0,0088
122,0	1,80	0,0081	0,0229	0,0145

эти две модели характеризуют не только скорость убыли вещества, но также и скорость роста новой фазы — ядер не критического размера или толщину поверхности ядра (модели сокращающейся сферы) при разложении нелетучего вещества.

При подстановке (4) (13) и (14) принимают вид

$$1 - \sqrt[3]{\alpha} = kt; \quad (13')$$

$$1 - \sqrt[3]{1 - \beta} = k_1 t. \quad (14')$$

Оно характеризуется различными значениями скоростей. При одинаковом количестве исходного вещества, заданном t в константах скорости, будет выполняться неравенство $k > k_1$

В табл.1 приведены результаты расчета констант скоростей разложения карбонила хрома и додекакарбонила кобальта, полученные при математической обработке исходных данных по уравнениям: (13), (14) и уравнению Казеева

$$\alpha = 1 - 1 - kt^n \quad (15)$$

Эти данные подтверждают высказанные положения.

Значения энергий активации термораспада карбониллов железа, полученные из графической зависимости (табл.2), указывают на хорошее соответствие их между собой.

Табл.2. Энергия активации термораспада карбониллов железа, ккал/моль

Соединения	E		
	(13)	(14)	(15)
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	$4,3 \pm 0,8$	$5,2 \pm 0,8$	$5,3 \pm 0,9$
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	$5,5 \pm 1,2$	$6,1 \pm 1,2$	$6,4 \pm 1,3$

Из этого следует, что характер температурной зависимости констант термораспада, определенные по уравнениям (13) — (14) в пределах погрешности, одинаков. Это оправдано, поскольку каталитическое действие металла на распад его карбонила постоянно и не зависит от выбранной модели вывода уравнения (13), а также уравнений Рогинского и Казеева.

Л и т е р а т у р а

1. Рогинский С.З., Шульц Е. Укр.хим.журн., 1928, 3, 177.
2. Казеев С.А. Кинетика в приложении к металлосодержащим соединениям. М., 1956.
3. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М., 1972.