

Т.В. Свиридова

«Химия твердого тела: топохимическая кинетика»

электронное учебное пособие

Минск, 2011

ВВЕДЕНИЕ

ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Локализованными называют процессы, протекающие равномерно по всему объему вещества; нелокализованными – процессы, протекающие в определенных местах вещества.

Активные центры - места на поверхности твердого тела или в его объеме, где начинается химическая реакция – (центры реакции – чужеродные включения, дефекты и т.д.).

Дефекты – отклонения структуры реального кристалла от идеального.

Основные дефекты реальных кристаллов:

1. Электроны и дырки.
2. Атомные дефекты. (отклонение от идеального состояния кристаллов в точках). Могут быть как единичные, так и ассоциированные.

2.1. Точечные дефекты (вакансии или атомы в междоузлиях -рис. 1.)

Комбинацию вакансий и иона в междоузлиях называют дефектом по Френкелю, а комбинацию анионной и катионной вакансий – дефектом по Шоттки.

Примесные атомы (могут располагаться либо в междоузлиях, либо в узлах решетки).

Заряженные и незаряженные дефекты (результат улавливания дефектом избыточного электрона, либо улавливание дырки).

2.4. Нестехиометричность (причины - избыток одного из элементов (находится в междоузлиях или в вакансиях и т.д.).

2.5.Образование вакансий при введении примесных атомов с валентностью, отличающейся от валентности соответствующих атомов самого кристалла (рис. 2).

2.6.Контролируемая валентность (образование контролируемого числа ионов Ni^{3+} при введении в решетку NiO определенного количества Li_2O).

3. Линейные и плоские дефекты (отклонение от идеального состояния кристаллов вдоль линий и плоскостей).

3.1. Дислокации (*краевая* (дополнительная неполная атомная плоскость, расположенная в решетке кристалла – рис. 3) и *винтовая* (результат смещения атомов в одной части кристалла по отношению к оставшейся части - рис. 4).

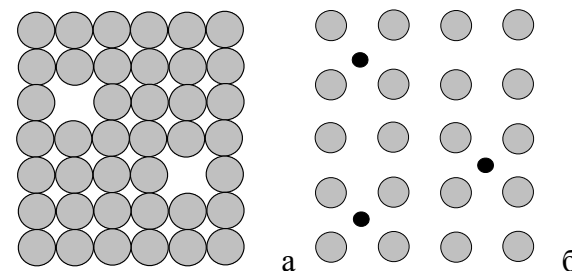


Рис. 1 Вакансии (а) и междоузельные атомы (б).

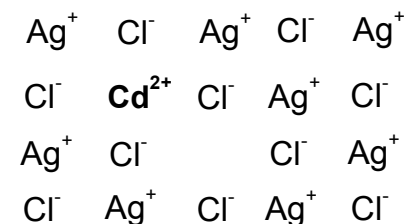


Рис. 2 Образование катионной вакансии в решетке смешанных кристаллов $AgCl-CdCl_2$.

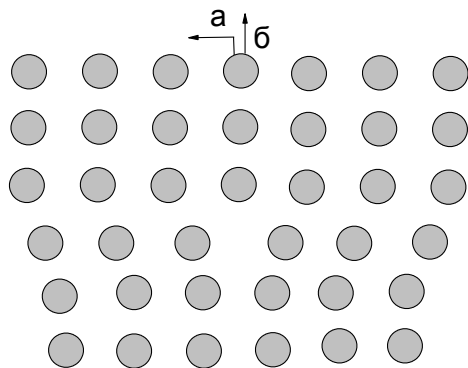


Рис. 3 Краевая дислокация и направления ее движения:
а) скольжение; б) переползание.

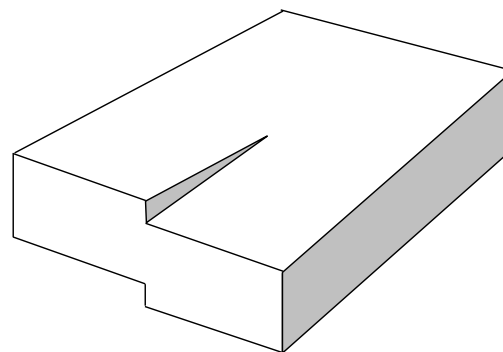


Рис. 4 Винтовая дислокация

3.2. Плоские дефекты. (отклонение от идеального состояния кристаллов в виде поверхностей – рис. 5)

Зародыш (центр кристаллизации, зерно кристаллизации) - способная к росту мельчайшая частица новой фазы, образующейся в результате физического процесса или химической реакции.

Фигура - визуальная характеристика локализованного физического или химического процесса, распространяющегося от активного центра как изотропно, так и анизотропно.

Ядро – частица твердого вещества или жизнеспособный и растущий зародыш (как правило, неоднороден, его объем можно разбить на реакционные зоны – рис. 6).

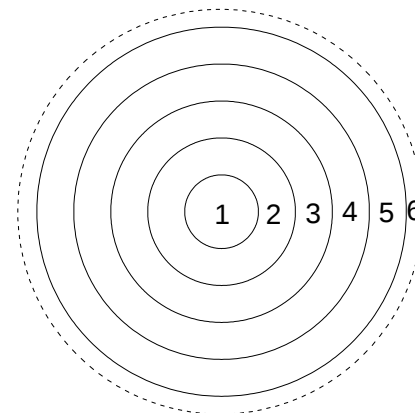
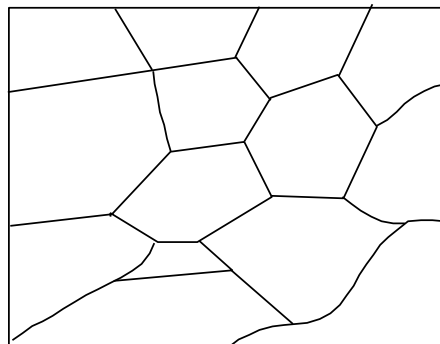
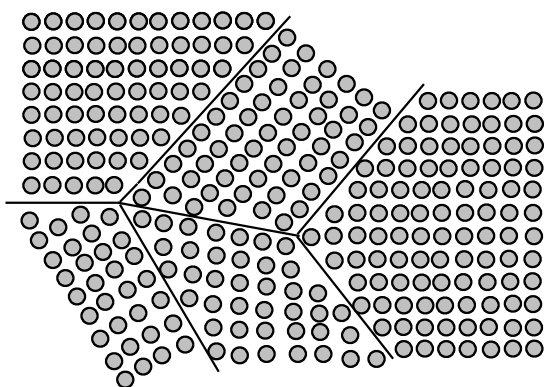


Рис. 6 Схема зонального строения реагирующей частицы твердого вещества. 1 - непрореагировавшее вещество, 2 - зона псевдорешетки, 3 - слой аморфного, 4 - слабо закристаллизованного, 5 - хорошо закристаллизованного продукта реакции.

Рис. 5 Границы зерен, разориентированных под большими углами.

ПРЕДМЕТ И ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ПРИЗНАКИ ТОПОХИМИИ. ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ И ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ТОПОХИМИИ КАК НАУКИ.

Неорганическая топохимия (раздел химии поверхностей и химии твердого тела, находящийся на стыке кристаллохимии, химии твердого тела, неорганической, физической и коллоидной химии) – наука о твердых неорганических веществах и протекающих с их участием химических реакциях.

~150 лет назад - П.П. Аносовым, Н.Н. Бекетовым и Д.И. Черновым (изучали металлические и силикатные системы) положено начало исследованию твердофазных реакций. Хедвалом и Тамманом начато систематическое исследование механизмов твердофазных реакций. Первые механизмы взаимодействия твердых тел предложены К.Вагнером более 80 лет назад. Одна из первых сводок по реакциям твердых тел описана в монографии Лемана (O.Lehmann, 1889 г).

В литературе даются следующие определения: «к топохимическим (термин введен Колшюттером (Kohlschutter) относятся химические реакции, происходящие в твердой фазе, при которых процесс локализован на границе раздела «твердое (исходное) вещество – твердый продукт реакции».

«К классу топохимических (твердофазных) реакций следует отнести многочисленные процессы, в которых среди исходных веществ и также продуктов реакции имеются хотя бы по одному твердому веществу» или «... такие реакции, в которых участвует одно или несколько твердых веществ в качестве реагента, продукта или катализатора».

Если твердый продукт реакции находится в ориентированном соответствии с исходным веществом, а его образование не сопряжено с разрушением или радикальной перестройкой материнской кристаллической решетки, то такие реакции называются топотаксическими.

ОСОБЕННОСТИ И КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

1. Классификация Колшюттера:

- локализованные реакции;
- нелокализованные реакции.

2. Классификация Файткнехта:

- топохимические превращения тесно примыкающих поверхностей;
- топохимические превращения компактнодисперсных веществ;
- пермитоидные (цеолитные) реакции.

4. Классификация Рогинского:

- реакции разложения кристаллического тела;
- реакции образования кристаллов из жидкой или газообразной фазы;
- топохимические реакции в узком смысле слова (в которых участвуют по крайней мере две твердые фазы).

5. Классификация Бенара:

- реакции, протекающие с изменением кристаллической структуры вещества и природы ионов ($4\text{FeO}=\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Fe}$);
- реакции, в которых продукт сохраняет некоторые элементы исходной кристаллической структуры, а природа ионов меняется частично ($\text{Mg}(\text{OH})_2=\text{MgO}_{(\text{ориентирован})}+\text{H}_2\text{O}$);
- реакции замещения, протекающие без изменения кристаллической структуры, но с возможным изменением природы ионов ($\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{FeO}+\text{MgO}=\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}+\text{FeO}$);
- реакции образования твердых растворов замещения, протекающие без изменения кристаллической структуры и природы ионов.

6. Наиболее полная классификация:

- реакции разложения отдельного твердого тела;
- реакции между твердыми телами;
- реакции твердого тела с жидкостью (или раствором);
- реакции твердого тела с газом;
- твердофазные превращения, протекающие при одновременном участии газовой и жидкой фаз;
- фотохимические и радиационно-химические превращения.

7. Классификация по форме кинетических кривых («степень превращения - время» (рис. 7).

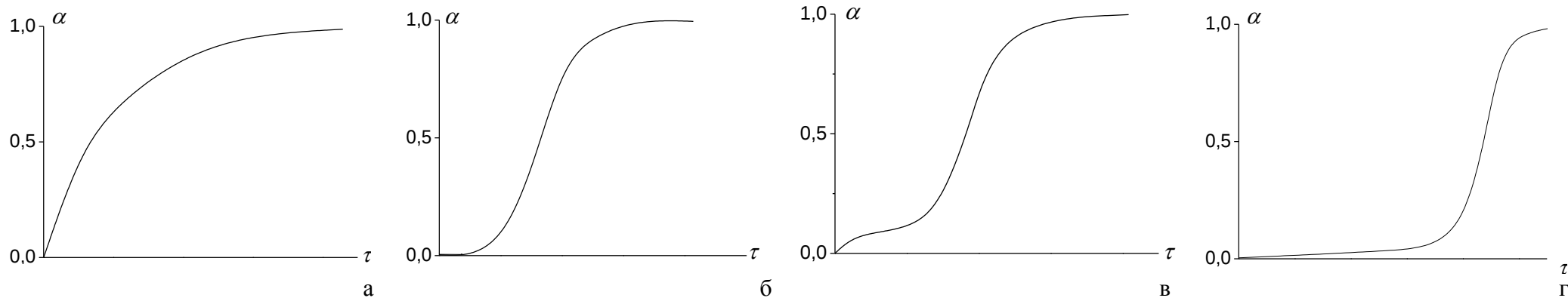


Рис. 7. Типичные формы кинетических кривых термического разложения твердых веществ (а - разложение без самоускорения, б - разложение с самоускорением, которое следует за индукционным периодом, в - индукционному периоду соответствует разложение небольшого количества вещества, г - очень медленное начальное разложение, которое затем самопроизвольно ускоряется и протекает как б и в).

ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАГЕНТОВ (ПОНЯТИЕ О НОРМАЛЬНОМ И АКТИВНОМ СОСТОЯНИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ)

Реакционная способность твердых тел определяется не их химическим и фазовым составом, а их активностью, структурой, удельной поверхностью, а также их дефектностью.

Нормальным называют состояние твердых тел, дефектность которых обусловлена собственной разупорядоченностью решетки, являющейся однозначной функцией параметров состояния. Активным – состояние твердых тел, характеризующееся наличием неравновесных дефектов.

Основные способы изменения реакционной активности твердых тел:

- изменение условий получения;
- специальная обработка (термообработка);
- введение микропримесей (легирование или модифицирование);
- механическое воздействие;
- радиационное воздействие.

Теория пересыщения Рогинского: «активность и обусловленные ею физико-химические свойства твердых тел зависят от того, насколько была далека система от состояния равновесия в момент формирования решетки твердого продукта».

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КИНЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

ОСНОВНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Скорость (истинная) твердофазной реакции – величина, пропорциональная производной от степени превращения вещества по времени.

$$v_{ист} = \frac{d\alpha}{d\tau};$$

$$v_{уд} = \frac{1}{S} \frac{d\alpha}{d\tau};$$

$$v_{yo} = \frac{1}{V} \frac{d\alpha}{d\tau}$$

Удельная скорость твердофазной реакции – скорость реакции, отнесенная к единице реакционной поверхности (или к единице реакционного пространства) – не является константой, т.к. на различных участках поверхности и в разных направлениях кристалла она разная и может меняться в ходе реакции. Более корректно использование понятия истинной (фиктивной) удельной скорости, средней удельной скорости (усредненной по участкам поверхности, по направлениям или во времени), удельной скоростью, полученной отнесением скорости к единице массы или объема вещества.

Индукционный период предшествует началу топохимического процесса (в течение его применяемыми методами исследования не удастся обнаружить признаков протекания процесса).

Температура разложения – одна из базовых характеристик термической стабильности твердых веществ (определяется модификацией, дисперсностью вещества, наличием примесей, временем проведения процесса разложения, температурой и т.д.). Широкое распространение получили также понятия «температура начала разложения» и «температура экстремума разложения».

• Формы локализации твердофазной реакции: 1) сплошная локализация на всех гранях; 2) сплошная на активных гранях; 3) очаговая локализация на гранях; 4) очаговая в объеме кристалла; 5) сплошная в объеме кристалла.

Механизм топохимической реакции – это количество и последовательность элементарных актов и промежуточных стадий, через которые протекает химический процесс (механизм указывает временной и пространственный путь реакции и объясняет экспериментально установленные кинетические и другие закономерности). с учетом законов зарождения реакции на поверхности и в объеме твердого тела, законов ее пространственного развития в разных направлениях, начиная от места зарождения (пространственно-временные эффекты локализации реакции).

При этом различают микрокинетику – кинетику твердофазных реакций на атомно-молекулярном уровне и макрокинетику, которая наряду с явлениями микроуровня учитывает гидродинамические, тепловые и диффузионные явления крупномасштабного характера.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ТВЕРДЫХ ФАЗ

Химическая кинетика изучает количественные закономерности развития реакции во времени.

Кинетическое исследование включает два этапа:

- экспериментальное определение зависимости степени или скорости превращения от времени и ее математическое описание;
- оценка кинетических параметров реакции и их интерпретацию в соответствии с природой происходящих процессов.

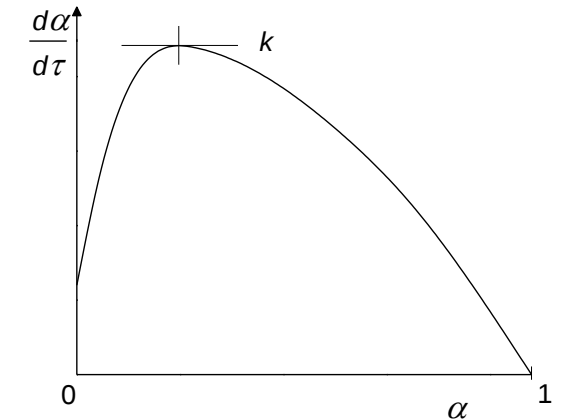
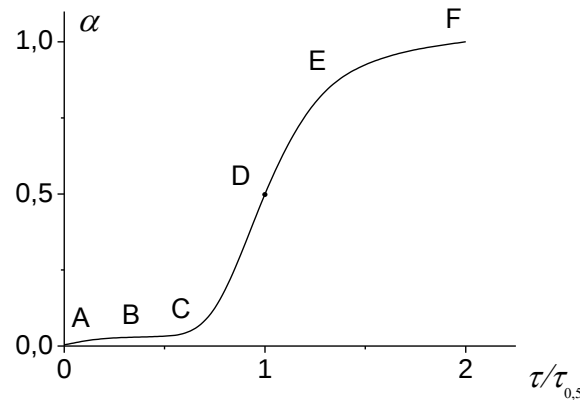
Степени превращения (α_i) - характеристика твердофазных реакций, определяемая соотношением:

$$\alpha_i = N_i / N_{i, \text{исх}} \quad (1)$$

где $N_{i, \text{исх}}$ и N_i - число молей i -ого реагента в исходной системе и к моменту времени τ , прошедшему от начала взаимодействия.

Кинетические кривые (рис. 8) - зависимость степени превращения от времени $\alpha = f(\tau)$ (или приведенного времени $\alpha = f(\tau/\tau_{0,5})$, или скорости реакции от степени превращения ($d\alpha/d\tau = f(\alpha)$).

где $\tau_{0,5}$ - период половинного превращения в тех же единицах, что и τ



а

б

Рис. 8 Кинетические кривые а - степень твердофазного превращения как функция времени, б - скорость твердофазного превращения как функция степени превращения. А - начало процесса, В - индукционный период, С - период ускорения, D - точка перегиба (точка, в которой скорость реакции максимальна), Е - период замедления, F - завершение реакции.

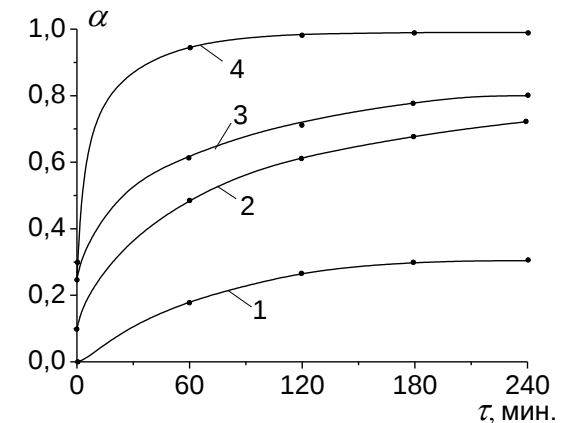
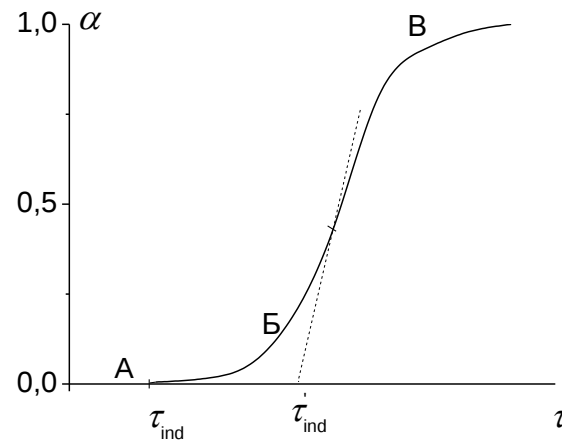
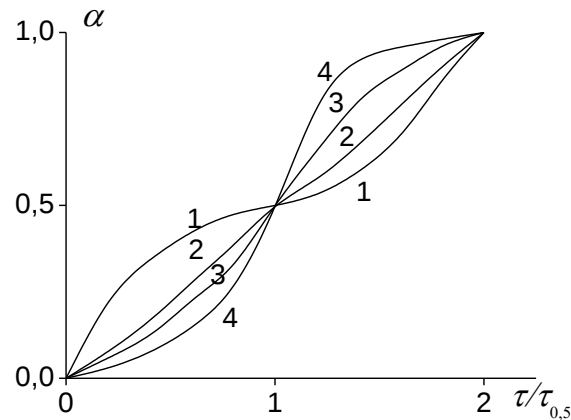


Рис. 9. Эффект обращенного катализа.

$\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$, 4 - без добавки, 3 - добавка Al_2O_3 , 2 - Cu_xO_y , 1 - Ni_xO_y

Рис. 10. Графическое определение индукционного периода твердофазной реакции.

Рис. 11. Кинетические кривые для реакции $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ в атмосфере кислорода при 750 (1), 800 (2), 850 (3) и 900 °C (4).

В качестве лимитирующей (скорость определяющей) стадии модели изотермической кинетики рассматривают следующие процессы:

- 1) объемную диффузию реагентов через слой продукта реакции;
- 2) взаимодействие исходных компонентов в реакционной зоне на границе раздела фаз;
- 3) образование и рост зародышей продукта твердофазной реакции.

Практически все уравнения изотермической кинетики можно выразить единым соотношением:

$$\frac{d^z \alpha}{d\tau^z} = k(1 - \beta\alpha)^m \quad (2)$$

где α -степень превращения; τ -время; k -константа; β -безразмерный фактор, обычно близкий к 1; z -величина, определяемая механизмом взаимодействия; m -величина, зависящая как от механизма, так и от формы реагирующих частиц.

МОДЕЛИ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ.

Основное предположение: лимитирующая стадия твердофазного взаимодействия – образование (или рост) зародышей продукта.

Критический зародыш - кристаллический агрегат (кластер), состоящий из атомов или молекул твердой фазы, в процессе роста которого работа (ΔG), затрачиваемая на его образование достигает максимального значения. Зародыши меньшего размера (субкритические) неустойчивы и распадаются, а большие (надкритические) растут.

Варианты процесса зародышеобразования:

- мгновенное зародышеобразование;
- одностадийное зародышеобразование;
- многостадийное зародышеобразование.

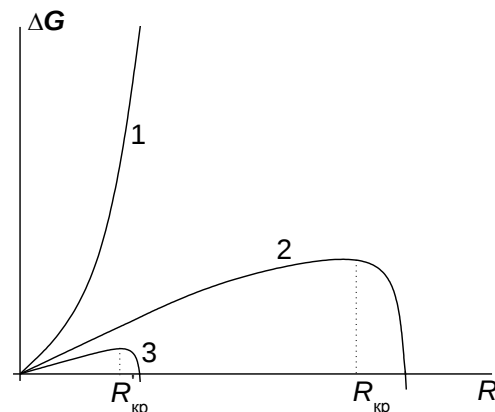


Рис. 12 Изменение работы образования кристаллического зародыша в зависимости от его размера: 1 - условия равновесны, зародыши не растут; 2 - после достижения критической величины пересыщения субкритические зародыши переходят в надкритические; 3 - при дальнейшем увеличении пересыщения размер критического зародыша уменьшается.

Уравнение Аврами-Ерофеева:

$$\ln \ln \frac{1}{1 - \alpha} = \ln k - n \ln \tau$$

или

$$[-\lg(1 - \alpha)]^{1/n} = k\tau$$

(3)

где α -степень превращения; τ -время; n -параметр (чаще всего от 2 до 4), зависящий от механизма реакции, скорости зародышеобразования и геометрии зародышей ($n = \beta + \lambda$, где β - число стадий в образовании зародыша (часто равно 1 или 0, последний случай соответствует мгновенному зародышеобразованию или случаю, когда компактно растущие зародыши полностью покрывают внешние грани) и λ - число направлений эффективного роста зародышей (равно 3 для сфер или полусфер, 2 – для дисков или цилиндров, 1 – для одномерного роста).

Быстрое и сплошное зародышеобразование.

Основное предположение: кинетические характеристики суммарной реакции определяются геометрией продвижения реакционной границы раздела с граней к центру частиц исходного вещества.

$$1 - (1 - \alpha)^{1/n} = k\tau$$

(4)

где α -степень превращения; τ -время; n – число направлений продвижения границы раздела ($n=3$ в уравнении сжимающегося объема; $n=2$ в уравнении сжимающейся площади; $n=1$, уравнение для случая, когда граница раздела продвигается в одном направлении).

ДИФфуЗИОННЫЕ МОДЕЛИ (КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ДИФфуЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫХ РЕАКЦИЙ)

Основное предположение: суммарная скорость реакции определяется продвижением реагента или отдельных его компонентов к реакционной границе раздела или отводом продуктов от нее.

Предпосылки модели Яндера (см. рис.13):

1. Порошкообразный компонент **A** состоит из одинаковых по размеру сферических частиц с начальным радиусом R_0 .
2. Компонент **B** благодаря высокой поверхностной диффузии быстро образует непрерывный слой продукта реакции на поверхности частиц **A**.
3. Твердофазное взаимодействие лимитируется односторонней объемной диффузией компонента **B** через слой продукта к компоненту **A**.
4. Продукт реакции не образует твердых растворов с реагентами.
5. Отношение объема продукта к объему прореагировавшего материала близко к 1.
6. Коэффициент диффузии транспортируемых частиц не изменяется во времени, а активность реагентов на границе реакционного слоя остается постоянной.
7. Толщина слоя продукты изменяется во времени по параболическому закону.

Кинетическое уравнение диффузионной модели анти-Яндера (изменено направление диффузии):

$$F(\alpha) = [(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^2 = k \tau$$

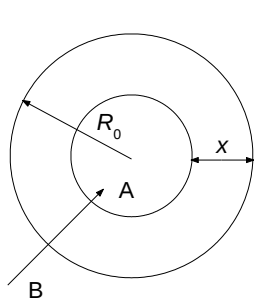
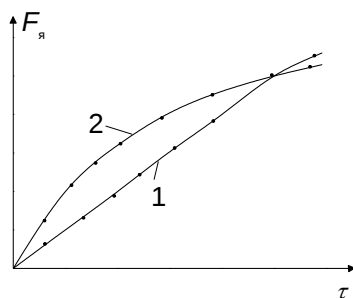
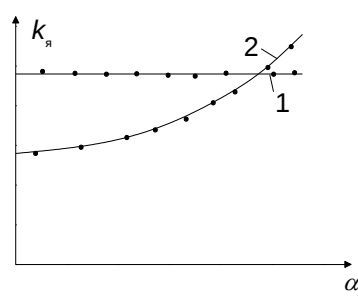


Рис. 13 Схема твердофазной реакции по Яндеру



а



б

Рис. 14 Графический способ проверки применимости кинетического уравнения Яндера для обработки экспериментальных данных. 1 – уравнение применимо, 2 – уравнение неприменимо

Вывод уравнения Яндера:

Эмпирически установлено: $dx/d\tau = k'/x$ (5)
где x -толщина слоя продукта; τ -время; k -константа, зависящая от свойств реагентов и условий процесса.

Теоретически доказано: $k' = kD$ (6)

где D -коэффициент диффузии частиц, лимитирующих процесс.

После интегрирования уравнения (5): $x^2 = 2kD\tau + C$.

Граничные условия: $x=0$ при $\tau=0$,

то: $x^2 = 2kD\tau = k_p\tau$ (7)

где k_p -константа скорости параболического роста продукта.

Непрореагировавший к моменту τ объем V выражается уравнением:

$$V = \frac{4\pi}{3} (R_0 - x)^3 = \frac{4\pi}{3} R_0^3 (1 - \alpha) \quad (8)$$

$$x = R_0(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})$$

$$F(\alpha) = (1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = \frac{2kD\tau}{R_0^2} = k_{я}\tau \quad (9)$$

Следовательно,

$$F(\alpha) = [(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^2 = k \tau \quad (10)$$

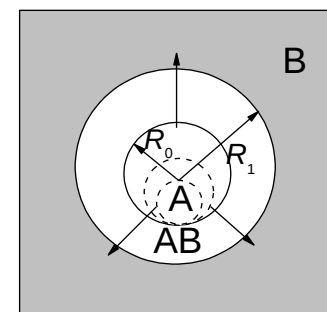


Рис. 15 Схема твердофазной реакции по антияндеровской модели (направление диффузии $A \rightarrow B$, пунктиром обозначены изменения положения частицы компонента после начала взаимодействия).

Уравнение Картера-Валенси (учтено различие эквивалентных объемов покрываемого реагента и продукта реакции):

$$F(\alpha, z) = \frac{z}{z-1} - (1-\alpha)^{2/3} - \frac{[1+\alpha(z-1)]^{2/3}}{z-1} = \frac{2kD\tau}{R_0^2} = k_{KB}\tau \quad (11)$$

где z -отношение эквивалентных объемов продукта и покрываемого реагента; R_0 -радиус частицы компонента **A** в начальный момент времени.

Уравнение Таммана (учитывает то обстоятельство, что дефекты могут являться причиной возникновения реакции, но позднее их концентрация и роль уменьшаются, т.о. скорость исчезновения дефектов изменяется обратно пропорционально времени, т.е. $dx/d\tau = k/\tau$)

$$F(\alpha) = 1 - \sqrt[3]{1-\alpha} = k \ln \tau \quad (12).$$

Уравнение для диффузионно-контролируемых реакций с учетом процесса зародышеобразования:

$$-\lg(1-\alpha) = (k\tau)^m \quad (13)$$

где $m = \beta + \lambda/2$ (см. уравнение Аврами-Ерофеева).

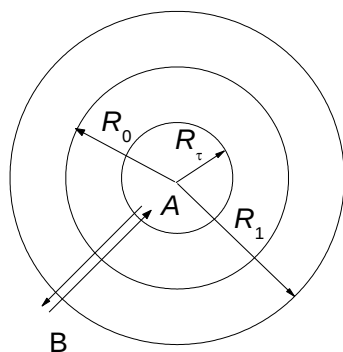
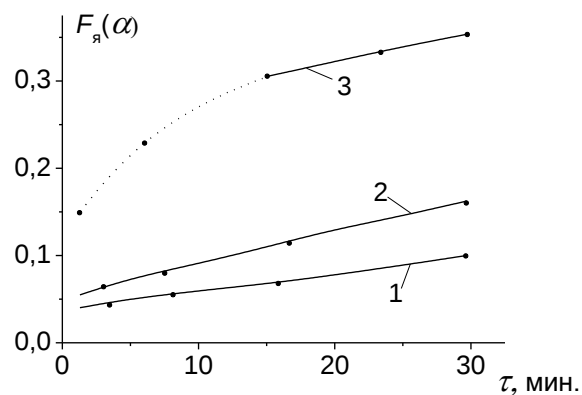
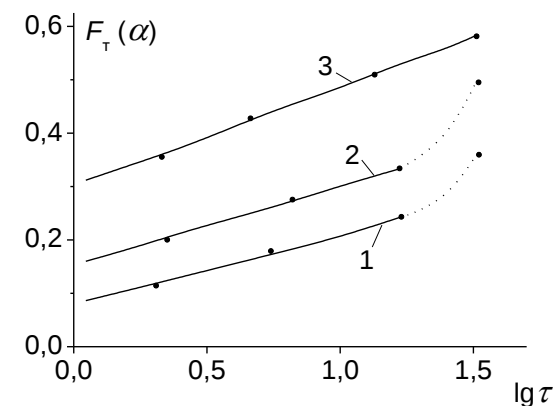


Рис. 16. Схема твердофазной реакции по Картеру-Валенси. (R_τ - радиус частицы **A**, непрореагировавший к моменту τ , R_1 - радиус частицы, состоящей из непрореагировавшего к моменту τ компонента **A** и продукта реакции.



а



б

Рис. 17. Проверка применимости кинетических уравнений Яндера (а) и Таммана (б) для описания кинетики реакции $\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgFe}_2\text{O}_4$ с участием активных и неактивных реагентов при 800 (1), 900 (2) и 1000 °C (3)

КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ В ПОЛИДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Поскольку

$$\int_{r_n}^{r_u} M(r) dr = 1 \quad (14)$$

где $M(r)dr$ - массовая доля частиц с размером от r до $r+dr$, r_u, r_n – радиусы самых крупных и самых мелких частиц в объеме реакционной смеси, соответственно, то степень превращения (α) в твердофазной реакции к моменту времени τ составит

$$\alpha(\tau) = \int_{r_n}^{r_u} M(r) \alpha(r, k\tau) dr$$
 - математическое выражение кинетической модели для полидисперсных систем.

Может быть заменено приближенным выражение:

$$F[\alpha(r, \tau)] = [k(T)/r^m] \tau \quad (15)$$

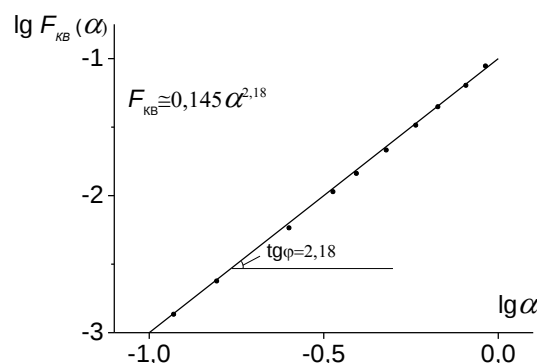


Рис. 18 Обработка данных по кинетике взаимодействия в порошкообразной смеси $\text{PbO} + \text{ZrO}_2$ с помощью уравнения Картера-Валенси.

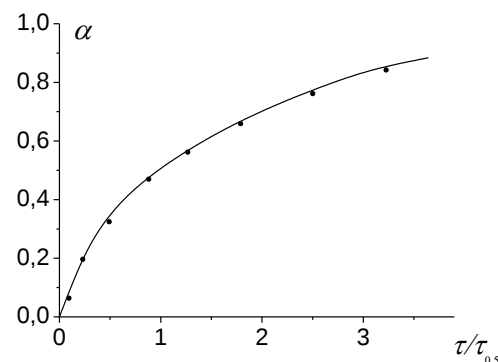


Рис. 19 Экспериментальные данные о взаимодействии в смеси $\text{PbO} + \text{ZrO}_2$ (точки) и теоретическая кривая, рассчитанная по модели Картера-Валенси (экспериментальные данные свидетельствуют, что функция Картера-Валенси хорошо аппроксимируется уравнением $F_{KB}(\alpha) = 0,145 \alpha^{2,18}$ и в таком случае выражение для уравнения (15) имеет вид $\alpha(r, k\tau) = [(6,9k\tau)r^2]^{0,459}$, что полностью согласуется с экспериментальными данными при $k=1$).

МОДЕЛИ РЕАКЦИЙ, ЛИМИТИРУЕМЫХ ПРОЦЕССАМИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ.

Основное предположение: диффузия через слой продукта происходит настолько быстро, что реагенты не успевают взаимодействовать друг с другом, и локальное равновесие на границе раздела фаз и скорость переноса в целом лимитируется реакцией на границе раздела фаз, т.е.

- скорость реакции контролируется на границе раздела фаз;
- скорость реакции пропорциональна поверхности реагентов, не вступивших в реакцию;
- зародышеобразование происходит практически мгновенно, так что поверхность каждой частицы покрыта непрерывным слоем продукта.

$$F(\alpha) = \frac{1}{1-n} [1 - (1-\alpha)^{1-n}] = \frac{k\tau}{R_0} = k\tau \quad (16)$$

где R_0 - начальный радиус частицы реагента.

КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ДЛЯ РЕАКЦИЙ «ЦЕПНОГО» ТИПА.

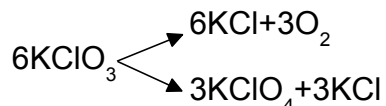
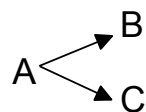
Уравнение Праута-Томпкина (Аустина-Риккетта): $\lg[\alpha/(1-\alpha)] = k_B \tau$

где k_B – константа процесса разветвления цепи.

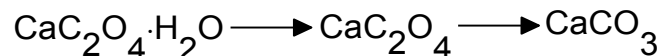
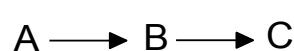
Или с учетом того, что k_B изменяется обратно пропорционально времени:

$$\lg[\alpha/(1-\alpha)] = k_B \lg \tau \quad (17)$$

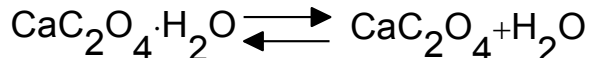
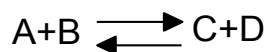
Сложная реакция – определенная совокупность последовательно, или параллельно, или в другой форме сочетающихся простых реакций (т.е. реакция, состоящая из двух и большего количества простых реакций, в той или иной форме связанных между собой).



Параллельные – реакции, при которых исходное вещество (или исходные вещества) могут реагировать одновременно в различных направлениях. Реакция, обладающая большей скоростью (или приводящая к получению основного нужного продукта) – главная, а остальные – побочные. Общая скорость параллельной реакции равна сумме скоростей отдельных реакций.



Последовательные – реакции, где вещество **В** является промежуточным продуктом в процессе получения вещества **С** (если одна из ступеней характеризуется значительно меньшей скоростью, чем остальные, то общая скорость реакции определяется скоростью именно этой ступени).



Обратимые – реакции, которые одновременно протекают в двух направлениях – прямом и обратном, но с различными скоростями (скорость обратной реакции равна разности между скоростями прямой и обратной реакции).

В основе кинетики сложных реакций лежит принцип независимости элементарных стадий топомехимической реакций: полное изменение системы является суммой изменений, внесенных всеми этими независимыми реакциями.

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ КИНЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Наиболее простой вариант метода расчета неизотермической кинетики:

совместное решение трех уравнений:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = kF(\alpha) \quad k = A \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}\right) \quad \frac{dT}{d\tau} = q = \text{const}$$

формально математическим выражением степени превращения как функции времени уравнением Аррениуса условие постоянства скорости изменения температуры

т.о. $\frac{d\alpha}{F(\alpha)} = \frac{A}{q} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$ или в интегральной форме $G(\alpha) = \frac{AE}{qR} \int_{\infty}^a \frac{e^{-u}}{u^2} du = \frac{AE}{qR} P(\alpha),$

где $G(\alpha)$ – интегральное значение функции $\frac{d\alpha}{F(\alpha)}$; u – вспомогательная функция ($u=E/RT$); $P(\alpha) = \int_{\infty}^a \frac{e^{-u}}{u^2} du$.

Интегрирование от $\alpha=0, T=0 (u=\infty)$ до текущего α при $T=T_\alpha$, когда $u=d=E/RT_\alpha$ с последующим логарифмированием дает: $\lg \frac{AE}{qR} = \lg G(\alpha) - \lg P(\alpha).$

Значения $P(\alpha)$ оценивают различными способами (например - подбор значений $E_{\text{акт}}$ методом проб и ошибок). Значения $G(\alpha)$ – табличные данные. Найденные $E_{\text{акт}}$ дают возможность рассчитать также предэкспоненциальный множитель: $\lg A = \lg qR - \lg E$.

МЕХАНИЗМЫ ВАЖНЕЙШИХ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

1. Механизм массопереноса (для реакций типа $A_{ТВ} + B_{ТВ} = C_{ТВ}$) - диффузия (противодиффузия) ионов и заряженных частиц через слой продукта, газовую фазу, кислородный каркас и др.

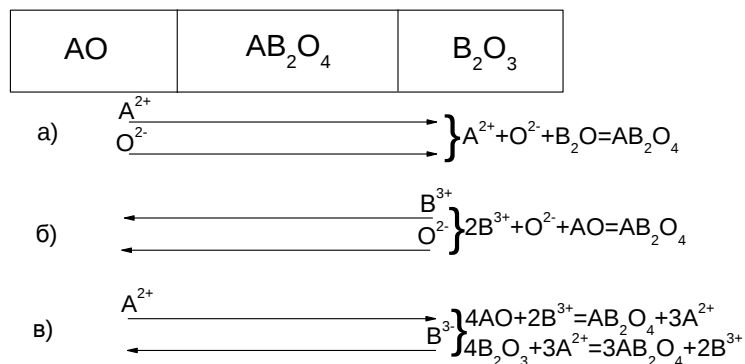


Рис. 20 Наиболее типичные схемы массопереноса для реакции $AO + B_2O_3 = AB_2O_4$.

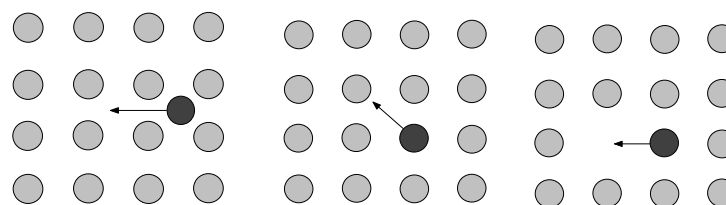


Рис. 21 Механизмы диффузионного массопереноса: а – диффузия по междоузлиям, б – эстафетная диффузия, в – диффузия по вакансионному механизму.

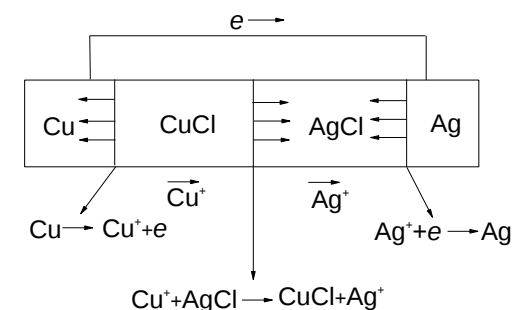


Рис. 22 Схема реакции: $Cu + AgCl \rightarrow CuCl + Ag$.

2. Механизм твердофазных превращений без изменения состава (полиморфизм - существование различных кристаллических модификаций у одного и того же вещества). Полиморфные превращения делят на:

- превращения, связанные с изменением первичной координации (деформационные и реконструктивные превращения);
- превращения, связанные с изменением вторичной координации;
- превращения, обусловленные разупорядочением (например, в кристаллах YF_3 , анионная подрешетка которых при температуре выше 1350 К переходит в «квазижидкое» состояние);
- превращения с изменением типа химической связи (например, белое олово (металлическая форма) при охлаждении переходит в серое олово с ковалентной структурой).

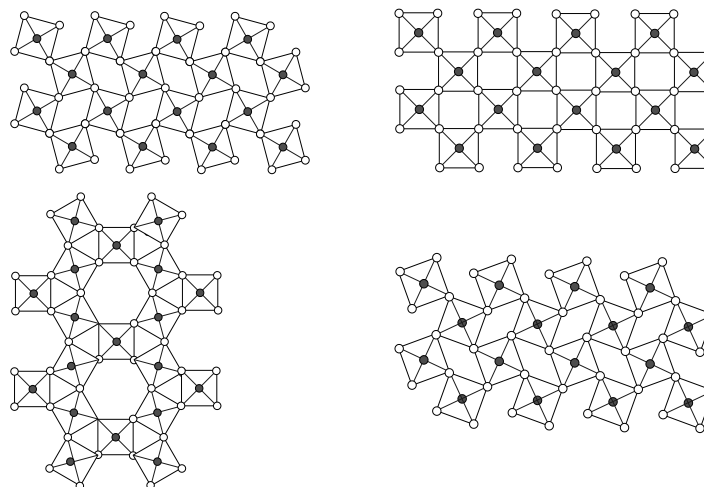


Рис. 23 Схема превращений с изменением вторичной координации атомов.

3. Превращения первого рода (энергия Гиббса непрерывна, тогда как ее первые производные претерпевают разрыв) и второго рода (непрерывное изменение энергии Гиббса и ее первых производных по параметрам состояния, тогда как вторые производные претерпевают разрыв).

Превращения первого порядка- твердофазные превращения с изменением типа химической связи или координации атомов. Переходы второго порядка - процессы упорядочения и разупорядочения в сплавах, появление ферромагнетизма или антиферромагнетизма, переход в сегнетоэлектрическое состояние, появление сверхпроводимости.

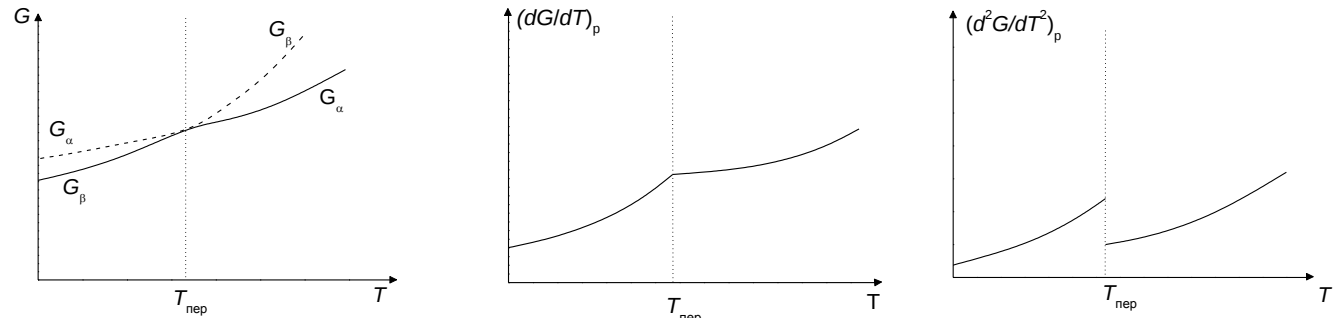


Рис. 24 Изменение термодинамических функций при фазовом переходе второго рода.

4. Энантиотропные (обратимые переходы между кристаллическими модификациями одного и того же вещества) и монотропные (необратимые превращения одной модификации в другую) превращения.

5. Мартенситовые– превращения, необратимые в термодинамическом смысле, но обратимы в структурном отношении (характерно для металлов и сплавов).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

- метод Тубанда-Вагнера (о направлении массопереноса в ходе реакции судят по изменению массы отдельных реагентов и продукта);
- метод меченых граничных поверхностей Бенгсона и Ягича;
- метод свободной поверхности;
- методы дифракции электронов и метод микрорентгеноспектрального анализа;
- методы исследования коэффициента самодиффузии и чисел переноса составных частей кристаллического продукта;
- совокупность методов, позволяющих одновременно наблюдать несколько параметров реагирующей системы (фазовый состав, тепловые эффекты, изменения массы, размеров, электропроводности и теплопроводности).

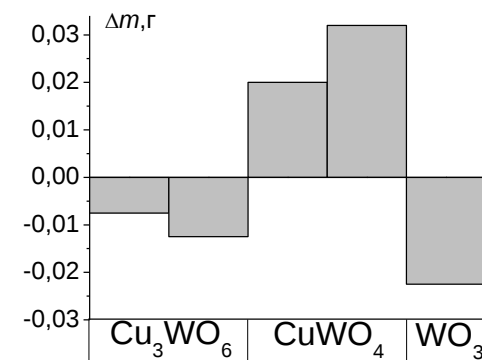


Рис. 25 Диаграмма изменения массы таблеток в эксперименте по методу Тубанда-Вагнера.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Все экспериментальные методы исследования кинетики топохимических реакций можно разделить на:

- непрерывные (термогравиметрия, дифференциальный термический анализ, методы делактометрии и калориметрии, измерение электропроводности, рентгенофазовый анализ и т.д.) и периодические методы (рентгенофазовый анализ, магнитные измерения и т.д.);
- изотермические (анализ выделяющегося газа, измерение изменения веса и т.д.) и неизотермические методы (термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, дифференциальный термический анализ, термомеханический анализ, и др.)

Наиболее распространенными методами исследования кинетики твердофазных реакций являются:

- дифракционные методы (методы рентгенографии и электронографии);
- микроскопические методы (оптическая и электронная микроскопия);
- анализ выделяющегося газа;
- спектроскопические методы (инфракрасная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, мессбауэровская спектроскопия);
- термические методы (термогравиметрия, дифференциальный термический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, определение выхода газообразных продуктов, термолюминисценция, метод электропроводности, термомеханический анализ, термометрическая титриметрия);
- газоаналитические методы (масс-спектрометрия, газовая хроматография и др.).

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ

Термогравиметрия (ТГ) – метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры. Виды термогравиметрии:

- изотермическая или статическая (масса образца измеряется на протяжении некоторого времени при постоянной температуре);
- квазистатическая (образец нагревается при каждой из ряда возрастающих температур до достижения постоянного значения массы);
- динамическая (температура среды, окружающей нагреваемый образец, изменяется по заданному закону).

Регистрируется зависимость изменения массы от температуры ($m=f(T \text{ или } \tau)$ - кривая термолиза или пиролиза, термограмма или термогравиметрическая кривая)

Термогравиметрия по производной (ТГП) или дифференциальная термогравиметрия (ДТГ).

Регистрируется производная изменения массы по времени $dm/d\tau$ как функция температуры или времени, т.е. $\frac{dm}{d\tau} = f(T \text{ или } \tau)$.

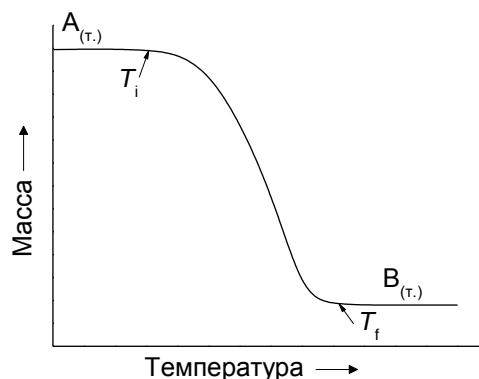


Рис. 26 Характеристики термогравиметрической кривой в случае одностадийной реакции $A_{(m)} \rightarrow B_{(m)} + C_{(z)}$, где T_i - начальная температура, или наблюдаемая температура разложения, T_f - конечная температура разложения.

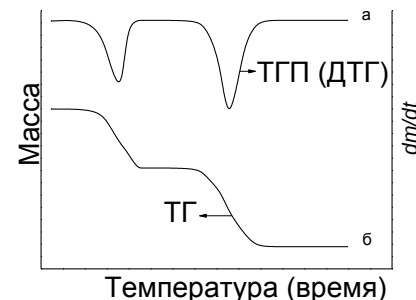


Рис.27. Сравнение термогравиметрической кривой (а) и кривой дифференциальной термогравиметрии (б).

Расчеты кинетических параметров с помощью ТГ по методу Фримена и Кэрролла:

$$-\frac{dx}{d\tau} = kx^n \quad (18)$$

где x – масса образца, вступившая в реакцию, n – порядок реакции, k – удельная константа скорости реакции.

С учетом уравнения Аррениуса:

$$x = \frac{m_0}{w_\infty} (w_\infty - w) \quad k = Ae^{-E_{акт}/RT} \quad (19)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, $E_{акт}$ – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная.

Очевидно:

$$-dx = \frac{m_0}{w_\infty} dw$$

где x – масса образца, вступившая в реакцию, m_0 – начальная масса образца, w_∞ – максимальная потеря массы, w – уменьшение массы образца.

После интегрирования от m_0 до x (левая часть уравнения) и от 0 до w (правая часть), получим:

$$x = \frac{m_0}{w_\infty} (w_\infty - w) \quad (20).$$

Подстановкой (20) и (19) в (18) и дифференцированием в логарифмической форме получают требуемое кинетическое выражение.

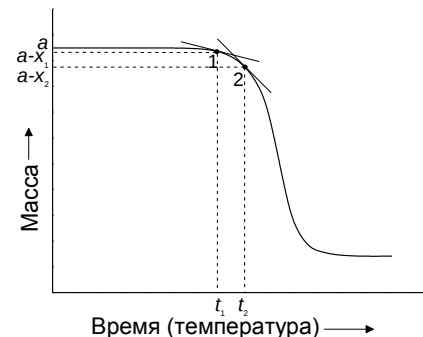


Рис. 29 Определение скорости реакции и массы прореагировавшего вещества по термогравиметрической кривой с помощью графического метода Ньюкирка.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Метод дифференциального термического анализа (ДТА) основан на сравнении термических свойств образца исследуемого вещества и термически инертного вещества, принятого в качестве эталона.

Регистрируется разность температур образца и эталона ($T_s - T_r$), измеряемая при нагревании или охлаждении образца с постоянной скоростью, и которая может быть представлена в виде функции температуры образца (T_s), эталона (T_r) или нагревателя (T_n), т.е.

$$T_s - T_r = f(T_s, T_r, T_n)$$

Основная формула количественного ДТА:

$$\Delta Hm = KA$$

где ΔH – теплота превращения или реакции; m – масса реагирующего образца; K – калибровочный коэффициент; A – площадь пика кривой.

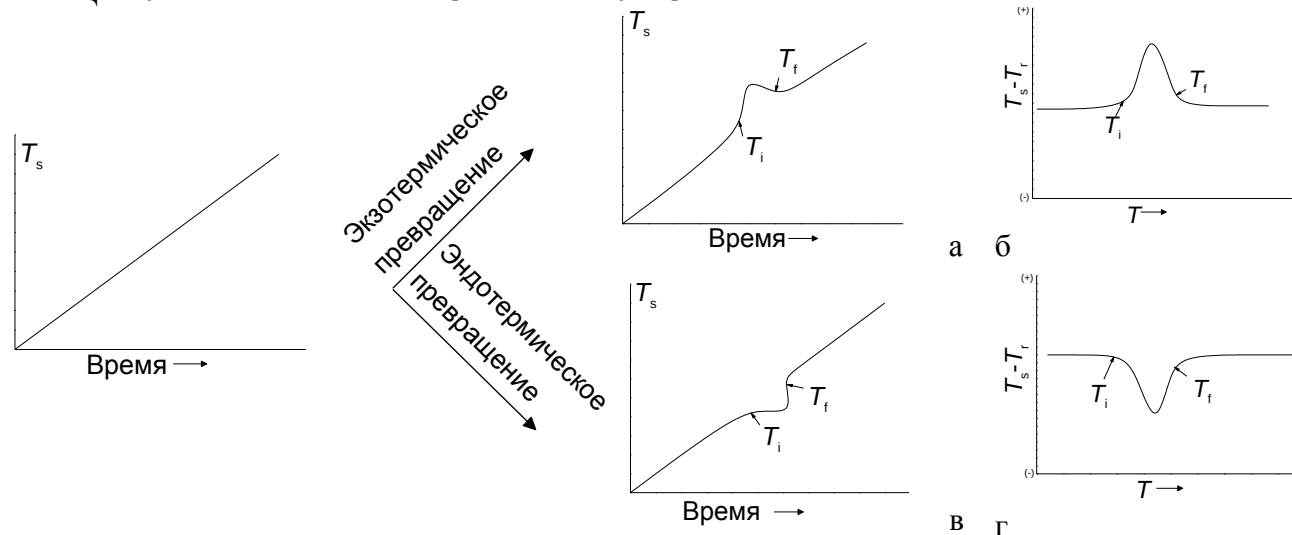


Рис. 30 Сравнение термического анализа (а, в) и дифференциального термического анализа (б, г).

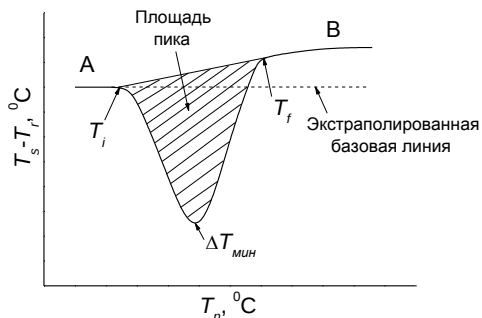


Рис. 31 Общий вид кривой ДТА (А - участок базовой линии до начала превращения; В - участок базовой линии после завершения процесса; T_i - температура, соответствующая началу отклонения кривой от базовой линии; $\Delta T_{\min}$ - температура, соответствующую минимуму пика кривой; T_f - температура, соответствующая окончанию отклонения кривой).

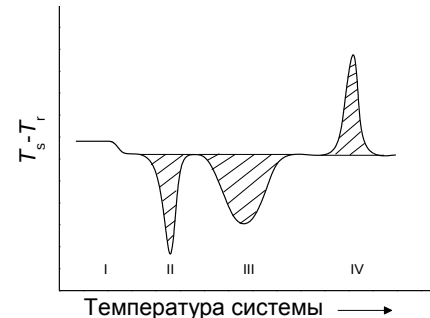


Рис. 32 Типичная кривая ДТА. I - сдвиг базовой линии (переход второго рода); II - пик, соответствующий эндотермическому превращению (плавление); III - эндотермический пик (разложение или диссоциация); IV - экзотермический пик (фазовые изменения в кристалле).

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Образец или эталон нагреваются или охлаждаются с одинаковой скоростью, причем их температуры поддерживаются постоянными. Экспериментальные кривые представляют собой зависимость теплового потока $dH/d\tau$ от температуры.

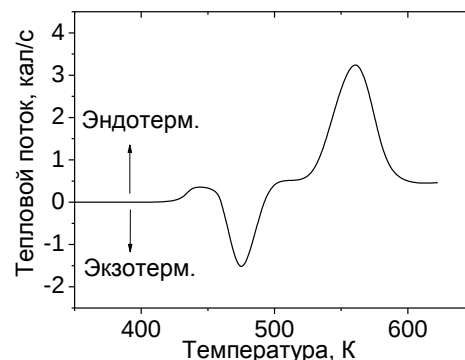


Рис. 33 Кривая ДСК.

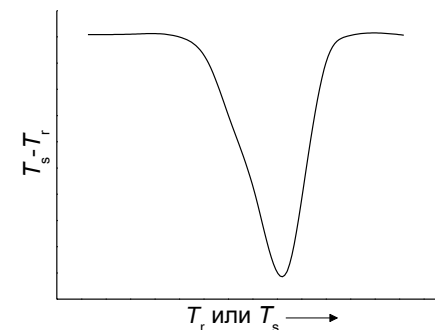
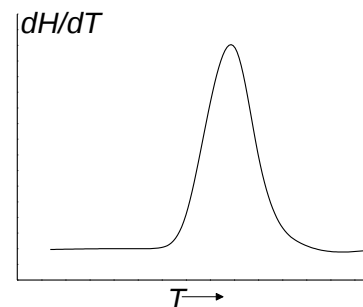


Рис. 34 Разница между методами ДСК (а) и ДТА (б).

Кинетические расчеты, основанные на результатах ДТА и ДСК, базируются на уравнениях:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = f(\alpha, T) \text{ или } \frac{d\alpha}{dt} = A(1-\alpha)^n e^{-E_{акт}/RT} \text{ и } H = B\rho \frac{d\alpha}{dt}$$

где $d\alpha/d\tau$ - скорость реакции, $f(\alpha, T)$ - функция доли прореагировавшего вещества α и абсолютной температуры T в момент времени τ , A - предэкспоненциальный множитель, n - порядок реакции, H - скорость выделения тепла B - количество тепла на единицу объема и ρ - плотность образца.

Полуэмпирические кинетические уравнения имеют вид:

$$n \approx 1,26S^{1/2} \quad k = \frac{\Delta T}{A-a} \quad (\text{для реакций первого порядка}) \quad k = \frac{(AV/N_0)^{n-1} \Delta T}{(A-a)^n} \quad (\text{в общем случае}) \quad -\frac{d(N/N_0)}{d\tau} = -\frac{d\alpha}{d\tau} \approx \frac{\Delta T}{A} \quad -E = \frac{R(\ln d_1 - \ln d_2)}{1/T_1 - 1/T_2} = \frac{4,58 \lg(d_1/d_2)}{1/T_1 - 1/T_2}$$

где n - порядок реакции, S - показатель формы кривой, определяемый как абсолютное значение отношения тангенсов углов наклона кривой в точке перегиба, k - константа скорости реакции, ΔT - высота пика, A - общая площадь пика, a - площадь пика к моменту времени τ , V - объем, N_0 - начальное число молей реагента, N - число молей реагента, присутствующее в любой момент времени, d_1, d_2 - скорости выделения тепла при температурах соответственно T_1 и T_2 .

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КРИВЫЕ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Факторы, влияющие на кривые термического анализа, можно разделить на две основные группы:

- Факторы, связанные с измерительным прибором: скорость нагрева печи, скорость записи кривых, атмосфера, размер и форма печи, форма, материал и геометрия держателя образца, чувствительность записывающего устройства, химический состав материала контейнера для образца, скорость нагревания, быстроедействие регистрирующего устройства и ряд других специфических характеристики.
- Характеристики образца: масса образца, растворимость в образце выделяющихся из него газов, размер частиц образца, теплота реакции, плотность упаковки частиц образца, состав образца, теплопроводность и теплоемкость, набухание или усадка образца, степень кристалличности образца, влияние инертного наполнителя.

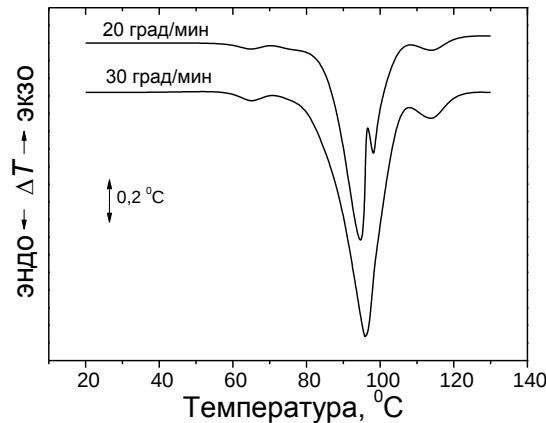


Рис. 37 Влияние скорости нагрева на разрешение пиков на кривой ДТА для холестеринпропионата.

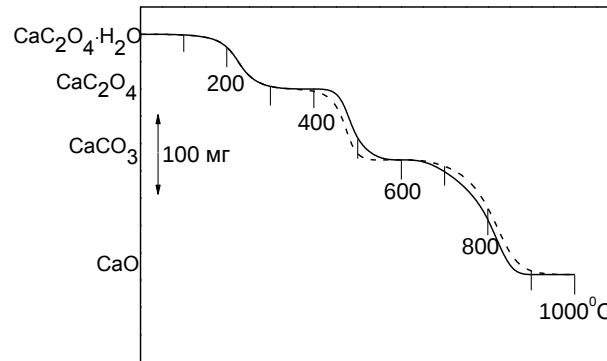


Рис. 38 Влияние атмосферы на кривую изменения массы $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (---- атмосфера сухого кислорода, — сухого азота).

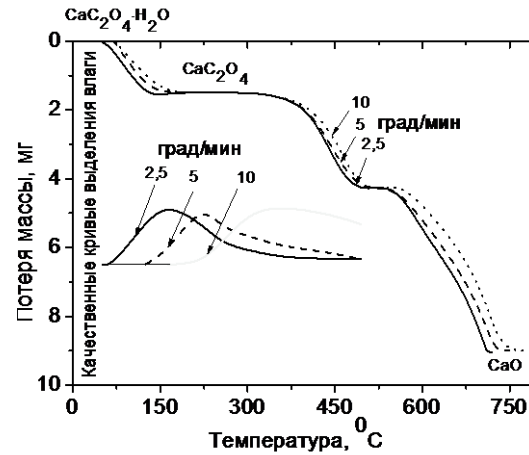


Рис. 35 Влияние скорости нагрева на термогравиметрические кривые для процесса разложения $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

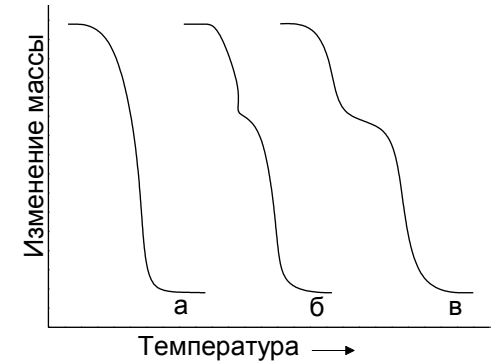


Рис. 36 Влияние скорости нагрева и записи на термогравиметрические кривые: а — высокая скорость нагрева, б — низкая скорость нагрева, в — низкая скорость нагрева и пониженная скорость записи.

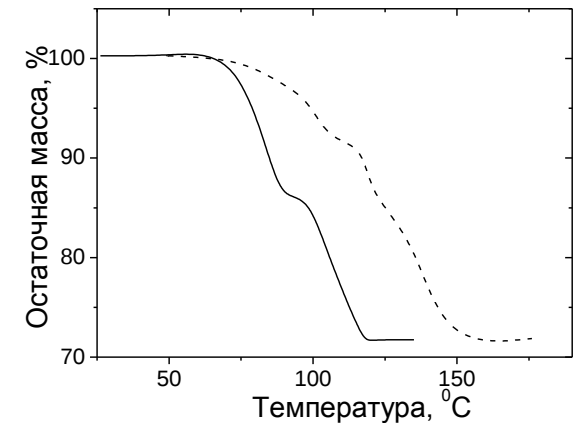


Рис. 39 Влияние массы образца на термогравиметрическую кривую $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (— 0,426 мг, ---- 18 мг)

3. ПЛАНИРОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные способы приготовления твердофазных образцов для кинетических экспериментов:

- очистка и кристаллизация коммерческих реактивов;
- синтез новых препаратов;
- изменение дисперсности готовых образцов (метод кристаллизации в гелях, криогенная сушка (синтез), испарение капель разбавленного раствора в вакууме).

Основные приемы предварительной обработки образцов:

- дегидратация;
- механическая обработка;
- облучение;
- контролируемое введение примесей (допирование).

Способы приготовления твердофазной реакционной смеси с воспроизводимыми кинетическими характеристиками:

- смешение мелкодисперсного реагента с существенно более крупнодисперсным;
- использование большого избытка одного из реагентов по отношению к другому;
- приготовление отдельных плоских таблеток или монокристаллов каждого из двух чистых реагентов и приведение их в соприкосновение плоскими гранями.

Основные направления влияния атмосферы на результаты кинетического анализа:

- затруднение процессов теплообмена и удаления газообразных продуктов;
- смещение равновесия обратимых реакций;
- подавление сублимации;
- инициирование побочных и параллельных процессов.

ОСНОВНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

1. Уравнения ускоряющегося типа:

степенной закон $\alpha^{1/n} = k\tau$,

экспоненциальный закон $\ln \alpha = k\tau$.

2. Уравнения сигмоидного типа:

Аврами-Ерофеева $[-\lg(1-\alpha)]^{1/n} = k\tau$,

Праута-Томпкинса $\lg[\alpha/(1-\alpha)] = k_B\tau$

3. Уравнения замедляющегося типа:

Диффузионные механизмы:

одномерная диффузия $\alpha^2 = k\tau$,

двумерная диффузия $(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha = k\tau$,

трехмерная диффузия $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = k\tau$,

Гинстлинг-Браунштейн $[1-(2\alpha/3)]-(1-\alpha)^{2/3} = k\tau$.

Геометрические модели:

сжимающаяся площадь $1-(1-\alpha)^{1/2} = k\tau$,

сжимающийся объем $1-(1-\alpha)^{1/3} = k\tau$.

Порядок реакции по отношению к α :

первый $-\ln(1-\alpha) = k\tau$, второй $(1-\alpha)^{-1} = k\tau$, третий $(1-\alpha)^{-2} = k\tau$

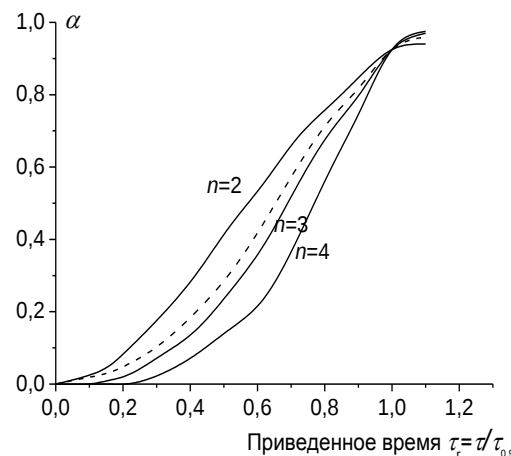


Рис. 40 Графики уравнения Авраами-Ерофеева для $n=2, 3, 4$; график уравнения Праута-Томпкинса (показан пунктирной линией).

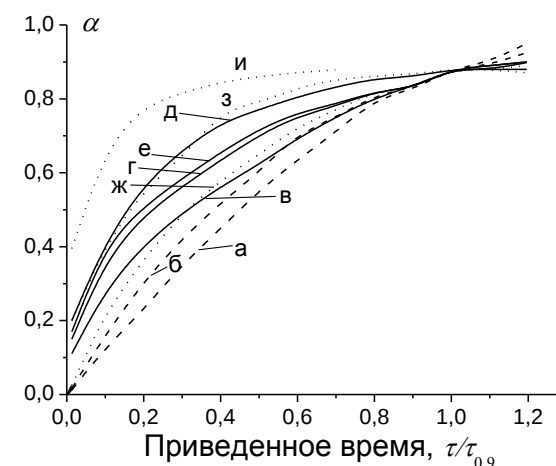


Рис. 41 Графики для экспоненциального закона (а), уравнений сжимающейся площади и сжимающегося объема (б), для диффузионно-контролируемых реакций, протекающих в одном (в), двух (г), трех (д) направлениях, для уравнения Гинстлинга-Браунштейна (е), для реакций первого (ж), второго (з) и третьего (и) порядков.

ВЫБОР КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ

Математическую обработку кинетических данных выполняют:

- формально (находят уравнение, наилучшим образом описывающее эксперимент);
- с использованием кинетических уравнений, основанных на теоретически обоснованных моделях твердофазного взаимодействия.

Алгоритм выбора между двумя подходящими кинетическими уравнениями:

- проверка линейности графика зависимости $F(\alpha)$ от времени (тангенс угла наклона является константой скорости для валовой реакции);
- сравнение формы кривых в координатах «степень превращения - приведенное время» и кривых, вычисленных с помощью различных функций (табличные данные приведены в литературе);
- сравнение экспериментального графика « $d\alpha/d\tau - \alpha$ » со стандартными кривыми.

Основные причины понижения точности интерпретации кинетических данных:

- скорость реакции внутри реагента может быть неодинаковой;
- в ходе реакции может измениться ее механизм;
- вклад от различных процессов может изменяться с изменением степени превращения;
- присутствие продукта может осложнять протекание реакции;
- наличие влияния характеристик образца (размер частиц, характер предварительной обработки и т.д.) на закономерности протекания реакции

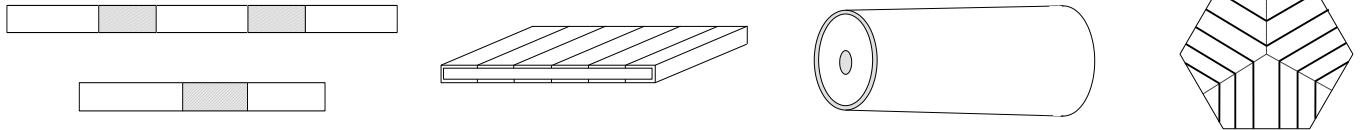


Рис. 43 Различные формы реакционной границы раздела, описываемые уравнением нулевого порядка (продукт реакции заштрихован).

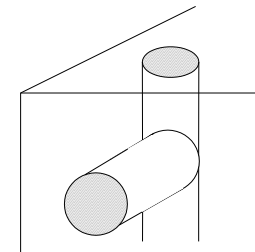
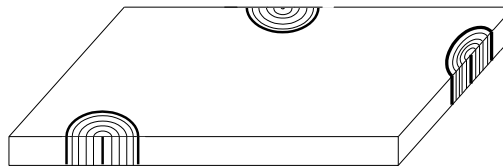


Рис. 44 Две геометрические модели реакции, соответствующей степенному закону ($\alpha^{1/n} = k\tau$, $n=2$) при малых α или уравнению Авраами-Ерофеева ($n=2$) в более широком интервале значений α (в обоих случаях после стадии быстрого образования зародышей ($\beta=0$) наблюдается двумерный рост зародышей ($\lambda=2$)).

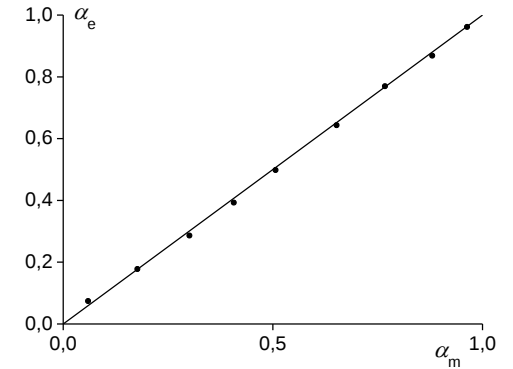
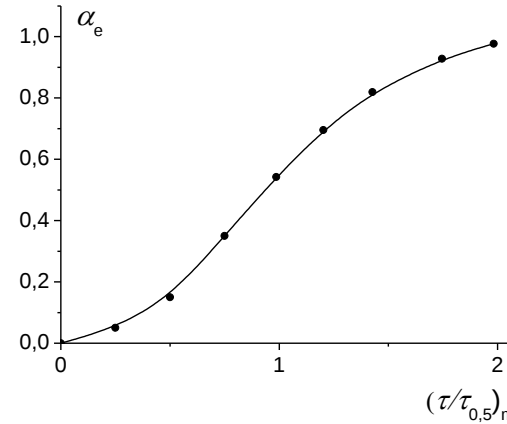


Рис. 42 Применение метода линеаризации для кинетических кривых изотермического разложения ванадилосалата аммония в координатах. Стандартные значения $(\tau/\tau_{0.5})_m$ и α_m соответствуют уравнению Авраами-Ерофеева ($n=2$). Экспериментальные измерения – точки; точное соответствие данных уравнению – сплошная линия.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ДАВЛЕНИЯ

Влияние давления на скорость твердофазных реакций существенно лишь в случае, когда давление газа превышает критические границы предельного вакуума.

Основные последствия повышенного давления:

- смещение равновесия обратимых реакции;
- стимулирование побочных процессов;
- адсорбция активных компонентов газа и их взаимодействие с реагирующим веществом и продуктами реакции.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Энергия активации – энергия, необходимая для эффективного столкновения молекул реагентов с образованием одного моля продукта (для *газовых реакций*) - **энергетический барьер, который необходимо преодолеть в ходе превращения реагентов в продукты при протекании лимитирующей стадии** (для *твердофазных реакций*).

Частотный фактор (предэкспоненциальный множитель) – частота молекулярных столкновений или частота колебаний по координате реакции (для *газовых реакций*) - **частота реализации реакционной конфигурации** (для *твердофазных реакций*).

Наиболее корректный метод изучения температурной зависимости скорости реакции – метод разделения переменных:

- при различных температурах снимается серия изотермических кинетических кривых и обрабатывается в виде $F(\alpha)=k\tau$,
- предполагается, что соотношение между k и T можно записать в виде уравнения Аррениуса ($v = A_v \exp(-E_v / RT)$) или $k = A_k \exp(-E_k / RT)$ или модифицированного уравнения $k = A' T^n \exp(-E/RT)$

где A_v - предэкспоненциальный множитель, E_v - энергия активации, R - универсальная газовая постоянная, T - температура, т.е. $\lg k = a - \frac{b}{T}$);

- из полученной зависимости находят значения энергии активации и преэкспоненциального множителя.

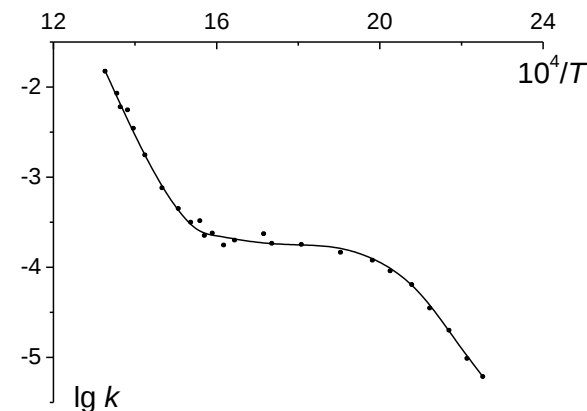


Рис. 45 Температурная зависимость константы скорости термического разложения HgO в вакууме (давление 10^{-2} гПа, размер частиц реагента 0,5-18,5 мкм).

4. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

РЕАКЦИЙ РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

дегидратация кри-
сталлогидратов

- реакция обратима;
- реакция эндотермична;
- зачастую реакция многостадийна;
- скорость контролируется процессами, происходящими на реакционной границе раздела или диффузией.

гидроксиды
(схема реакции: $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$)

- выделению продукта предшествует химическое взаимодействие между анионами;
- скорость реакции чувствительна к присутствию паров воды.

разложение бинар-
ных соединений и
гидроксидов

оксиды
(схема реакции: $2\text{O}^{2-} - 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$)

- реакция обратима;
- скорость реакции зависит от давления кислорода;
- зачастую процесс сопровождается выделением полиморфных модификаций продукта.

гидриды, карбиды, нитриды

- почти все представители данного класса соединений плавятся до температуры разложения.

соединения внедрения

- вещества исключительно устойчивы;
- кинетика реакции изучена ограниченно;
- реакция может быть обратима;
- скорость реакции определяется окружающими условиями.

карбонаты

- реакция эндотермична;
- реакция обратима;
- скорость реакции чувствительна к давлению и составу окружающей атмосферы.

сульфаты
($\text{Me}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Me}_2\text{O} + \text{SO}_3$,
 $\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$)

- реакция эндотермична;
- реакция обратима;
- реакция осложнена диссоциацией газообразного продукта;
- скорость реакции уменьшается в присутствии SO_3 ;
- реакция может протекать через образование промежуточных солей;
- в процессе реакции может меняться степень окисления катиона.

разложение солей
металлов

нитраты

- возможны побочные процессы;
- возможны фазовые превращения;
- реакция экзотермична;
- скорость реакция зависит от реакционных условий;
- газообразные продукты разнообразны;
- зачастую порядок реакции первый.

нитриты
($2\text{MeNO}_2 = \text{Me}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2$)

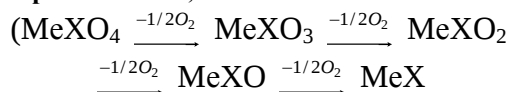
- нитриты разлагаются при более низких температурах, чем нитраты;
- возможно окисление нитрита в нитрат.

фосфаты

- реакция многостадийна;
- возможны фазовые превращения;
- процесс исследован ограниченно.

разложение солей
металлов

пергалогенаты, галогенаты и галогениды



- реакция многостадийна;
- возможны побочные процессы.

разложение аммо-
нийных солей

- катион способен взаимодействовать с анионом;
- возможные побочные процессы;
- возможны полиморфные фазовые превращения;
- возможны процессы сублимации и/или плавления;
- реакция обратима.

разложение коорди-
национных соедине-
ний.

- реакция многостадийна;
- зачастую реакция обратима;
- возможны процессы плавления, сублимации, разложения, процессы перераспределения связей внутри и между координационными сферами;

разложение твердых
растворов и двойных
солей

- в кинетическом отношении реагент напоминает простую соль;
- возможна многостадийность реакции;
- возможно образование жидкой фазы.

РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ «ТВЕРДОЕ - ТВЕРДОЕ»

Основные типы реакций:

- $T_1 \rightarrow T_2$;
 - $T_1 \rightarrow T_2 + T_3 + \dots + T_n$;
 - $T_1 + T_2 \rightarrow T_3$;
 - $T_1 + T_2 \rightarrow T_3 + G$;
 - $T_1 + T_2 \rightarrow G_1 + G_2$.
- и т.д.

- скорость реакции зачастую контролируется процессом диффузии;
- скорость реакции зависит от изменений формы и расположения реакционной границы раздела;
- зародышеобразование зачастую является практически мгновенным;
- кинетика реакций зачастую чувствительна к присутствию следовых количеств некоторых га-
зов;
- величины энергии активации зачастую значительны;
- на скорость реакции в значительной степени влияют кристаллическая форма и нестехиометрия
твердого вещества.

Примеры реакций:

- $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$;
- $\text{SnO}_2 + 2\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{NO} + 3/2\text{O}_2$;
- $\text{SnO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SnO}_3$.

РЕАКЦИИ В СИСТЕМЕ «ГАЗ - ТВЕРДОЕ»

Основные типы реакций:

- $T_1 + G_2 \rightarrow G_2$;
 - $T_1 + G_1 \rightarrow T_2$;
 - $T_1 + G_1 \rightarrow T_2 + G_2$;
 - $T_1 \rightarrow T_2 + G_1 + \dots + G$;
 - $T_1 \rightarrow G_1 + \dots + G$.
- } см. реакции разло-
жения тв. веществ.

- процесс зачастую вначале идет с ускорением, затем скорость его может
уменьшаться;
- сведения о кинетике ряда реакций носят ограниченный характер;
- возможна многостадийность процесса;
- скорость процесса (как правило) определяется количеством газовой фазы.

Примеры реакций и процессов:

- $\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}$;
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- цементация стали (суммарный процесс:
 $2\text{CO} + 3\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$);
- азотирование металлов и сплавов.

РЕАКЦИИ В СИСТЕМЕ «ТВЕРДОЕ - ЖИДКОСТЬ»

Основные типы реакций:

- $T_1 + Ж_2 \rightarrow Ж_2$;
- $T_1 + Ж_1 \rightarrow T_2$;
- $T_1 + Ж_1 \rightarrow T_2 + Ж_2$;

и т.д.

- кинетика процессов зачастую определяются концентрацией жидкости;
- кинетика большинства реакций определяется химической реакцией на межфазной границе, а также массообменом;
- многие процессы многостадийны;
- многие процессы характеризуются монотонным увеличением реакционной поверхности;
- энергия активации может изменяться по мере прохождения реакции

Примеры реакций и процессов:

- процессы химического растворения;
- процессы выщелачивания;
- рост кристаллов из жидкой фазы;
- $CuSiO_3 \cdot 2H_2O + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SiO_2 + 3H_2O$.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ И РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

- процесс, зачастую, характеризуется наличием нескольких стадий;
- реакции, как правило, обратимы;
- ряд реакций идет уже при комнатной температуре;
- радиационные превращения характеризуются большими энергиями, чем фотохимические процессы;
- многим процессам предшествует возбуждение твердых тел и генерация значительного количества дефектов.

Примеры процессов:

- фотографический процесс;
- процессы, сопряженные с люминесценцией.