

УДК 543.226

МЕТОДЫ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

B. C. Лившиц

Рассмотрены теоретические основы применения термокинетического метода исследования химических реакций. Проведен анализ использования метода для исследования кинетики адиабатических и неадиабатических реакций, в том числе и гетерогенно-катализитических. Рассмотрены способы вычисления кинетических параметров из экспериментальных термокинетических кривых в различных вариантах метода. Предложены новые формы применения термокинетического метода к исследованию гетерогенно-катализитических реакций в проточных системах. Приведены примеры использования термокинетического метода для исследования широкого круга химических реакций. Данна краткая оценка преимуществ термокинетического метода.

Библиография — 50 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1879
II. Гомогенные реакции	1880
III. Гетерогенные экзотермические реакции	1885
IV. Особенности термокинетических методов исследования быстрых реакций	1887
V. Нестационарные термокинетические методы	1888
VI. Примеры использования термохимических методов	1890
VII. Преимущества термокинетических методов	1891

I. ВВЕДЕНИЕ

Стремление исследователей проводить кинетические измерения в изотермических условиях вполне оправдано, так как изотермическая кинетика обычно легко поддается математической обработке.

В то же время существуют большие группы реакций, которые вследствие высоких значений тепловых эффектов не удается осуществить изотермически. К таким реакциям относятся реакции в средах с низкой теплопроводностью и быстрые реакции, проводимые при высоких исходных концентрациях реагента и приводящие к взрыву или воспламенению.

Большинство промышленно важных реакций полимеризации и поликонденсации являются сильно экзотермическими и протекают обычно со значительным саморазогревом. Для исследования кинетики подобных реакций предложен ряд вариантов термометрического метода, основанного на изучении изменений температуры во времени.

Существуют также типы реакций (например, образование конденсационных олигомеров), которые удается довести до конца, лишь проведя процесс при постепенно повышающейся температуре. Для исследования подобных реакций применимы термокинетические методы, основанные на проведении процесса в режиме программируенного нагрева¹.

Теоретический и экспериментальный материал по термокинетическим методам разбросан по журналам различного профиля в соответствии с характером изучаемых реакций. Назрела необходимость в опубликовании обзора и систематизации существующих методов.

Настоящий обзор посвящен анализу методов обработки экспериментальных термокинетических данных с целью получения из них зависимостей степень конверсии — время и определения констант скоростей и энергии активации. Здесь рассмотрена основная литература вплоть до 1968 года, дана краткая характеристика тепловых режимов и существующих направлений использования термокинетических методов. Мы почти не будем касаться конструкций, используемых в термокинетическом методе датчиков, калориметров и других вопросов методики, так как они исчерпывающе изложены в ряде монографий²⁻⁵.

II. ГОМОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ

1. Адиабатический режим

Наиболее простая связь между экспериментально измеряемой величиной ΔT и конверсией получается в случае адиабатических реакторов, а также псевдоадиабатических калориметров, снабженных автоматическим устройством для компенсации теплопотерь при возникновении перепада температур между стенкой реакционного сосуда и массой реагирующего вещества⁶.

В этих случаях, как можно показать на основании уравнения теплового баланса адиабатической реакции, связь между конверсией α и температурой T в момент времени t имеет следующий простой вид:

$$\alpha = \frac{T - T_0}{T_{\text{ад}} - T_0} = \frac{\Delta T}{\Delta T_{\text{ад}}} \quad (1)$$

где

$$\Delta T_{\text{ад}} = T_{\text{ад}} - T_0 = \frac{Q_p}{C_p}$$

где Q_p — тепловой эффект реакции, кал/моль; C_p — средняя теплоемкость реагирующей смеси, кал/моль · град, T_0 — начальная температура окружающей среды.

В тех случаях, когда отсутствуют надежные значения Q_p и C_p , экспериментатор может определить лишь конверсию $\alpha_{\text{макс}}$, соответствующую максимальному наблюдаемому значению $\Delta T_{\text{макс}}$. Тогда

$$\Delta T_{\text{ад}} = \Delta T_{\text{макс}} / \alpha_{\text{макс}}$$

Крутизна экспериментальных кривых $\Delta T - t$ зависит, как нетрудно видеть, не только от величины константы скорости при $T = T_0$, но и от значения энергии активации E . Это вытекает из кинетического уравнения адиабатической реакции⁷:

$$\frac{dT}{dt} = k_0 (T_{\text{ад}} - T)^n \exp(-E/RT) \left(\frac{x_0}{T_{\text{ад}} - T_0} \right)^{n-1} \quad (2)$$

или

$$\frac{dT}{dt} = k_0 \left(\frac{\bar{C}_p}{Q_p} \right)^{n-1} (T_{\text{ад}} - T)^n \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (2a)$$

где n — порядок реакции, k_0 — предэкспоненциальный множитель, x_0 — исходная концентрация реагирующего вещества.

Выражение для энергии активации можно получить, используя логарифмическую форму этого уравнения^{6, 8, 9}. При этом энергия актива-

ции определяется из значения тангенса угла наклона прямых в координатах $\ln \frac{dT/dt}{(T - T_0)^n} - \frac{1}{T}$ или $\ln \frac{dT}{dt} - \frac{1}{T}$, который равен $-E/R$.

Следует отметить, что интеграл уравнения (2) не выражается¹⁰ в общем случае в элементарных функциях даже при $n=1$.

Лившиц предложил¹¹ определять энергию активации неизотермических, в том числе и адиабатических реакций, по положению точки перегиба на экспериментальной кривой $T-t$. Появление такой точки, соответствующей достижению максимальной скорости, связано с полной компенсацией «температурного» ускорения (замедления) адиабатической реакции «концентрационным» замедлением (ускорением).

Чтобы проанализировать этот метод, напомним, что кинетическое уравнение адиабатической реакции в общем виде можно представить в форме:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \varphi(\alpha) f(T) \quad (3)$$

Значение скорости $d\alpha/dt$ проходит через максимум, если $\varphi(\alpha)$ и $f(T)$ изменяются со временем противоположным образом. Показано, что это условие реализуется в ряде случаев, которые приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Типы неизотермических реакций с экстремальной зависимостью скорости от времени

Тип реакции и $\varphi(\alpha)$	$\frac{d\varphi(\alpha)}{dt}$	Тепловой эффект, Q_p	Тепловой режим до точки перегиба (dT/dt)
Реакция n -го порядка $(1-\alpha)^n$ при $n > 0^*$	<0	>0	>0
Реакция с торможением n -го порядка $(1-\alpha)^n$ при $n < 0$	>0	<0	<0
Автокаталитическая реакция первого порядка $(1-\alpha)\alpha$, при $0,5 < \alpha < 1$	<0	>0	>0
То же $(1-\alpha)\alpha$ при $0,5 > \alpha > 0$	>0	<0	<0
α^n ; $n > 0$	>0	<0	<0
α^n ; $n < 0$	<0	>0	>0
Реакция первого порядка с торможением $(1-\alpha)/\alpha$	<0	>0	>0

* Для реакции нулевого порядка $n=0$ и скорость неизотермической реакции непрерывно возрастает ($Q_p > 0$) или убывает ($Q_p < 0$). Энергия активации определяется в этом случае по наклону прямой $\ln \frac{dT}{dt} = f\left(\frac{1}{T}\right)$, равному $-E/R$.

Так как $f(T) = \exp(-E/RT)$, то, учитывая независимость k_0 от T , можно, зная вид $\varphi(\alpha)$, определить E в момент, соответствующий точке перегиба при $d^2\alpha/dt^2=0$.

Следовательно, дифференцируя уравнение (3) и приравнивая вторую производную нулю, находим прямую связь между энергией активации и температурой T_p реагирующей смеси в точке перегиба термокинетической кривой. Выражения для энергии активации реакций с различным характером кинетического закона собраны в табл. 2.

2. Неадиабатические неизотермические реакции

Уравнение теплового баланса неизотермической реакции имеет вид:

$$m_0 Q_p \frac{d\alpha}{dt} - H \frac{dT}{dt} - \beta(T - T_0) = 0 \quad (4)$$

ТАБЛИЦА 2

Энергия активации различных адиабатических реакций

Кинетический закон	Выражение для энергии активации	Кинетический закон	Выражение для энергии активации
$(1-\alpha)^n$ $n \neq 0$	$E = \frac{nRT_{\pi}^2}{\Delta T_{\text{ад}} - \Delta T_{\pi}}$	$\alpha^n ; n \neq 0$	$E = \frac{nRT_{\pi}^2}{\Delta T_{\pi}}$
$(1-\alpha)\alpha$	$E = \frac{RT_{\pi}^2(2\Delta T_{\pi} - \Delta T_{\text{ад}})}{\Delta T_{\pi}(\Delta T_{\text{ад}} - \Delta T_{\pi})}$	$(1-\alpha)/\alpha$	$E = \frac{RT_{\pi}^2 \Delta T_{\text{ад}}}{\Delta T_{\pi}(\Delta T_{\text{ад}} - \Delta T_{\pi})}$

где H — эффективная теплоемкость системы, кал/град;

β — коэффициент теплоотдачи, кал/град·сек;

m_0 — число молей реагирующего вещества.

Интегрирование уравнения (4) при начальных условиях ($\alpha=0$, $t=0$ и $T=T_0$) дает:

$$m_0 Q_p \alpha = \int_0^T \beta(T - T_0) dt + H(T - T_0) \quad (5)$$

При условии^{12, 13}, что $T_0 = \text{const}$, можно произвести трансформацию кривой $T-t$ в кривую $\alpha-t$ после определения H и β , используя графическое интегрирование. При небольших значениях ΔT можно считать, что β и H постоянны.

В более общем случае следует полагать:

$$\beta = \beta_0 T_0^l; H = H_0 + a(T - T_0).$$

где β_0 , H_0 , l и a — постоянные.

Используя закон охлаждения Ньютона, можно показать¹², что степень конверсии в момент t равна

$$\alpha = \frac{\int_t^\infty (T - T_0) dt + \int_0^t (T - T_0) dt}{\int_0^\infty (T - T_0) dt} \quad (6)$$

Значение интеграла $\int_t^\infty (T - T_0) dt$ получают из кривой охлаждения, измеряя площадь под ней на участке $T-T_0$. Второй интеграл равен площади под экспериментальной термокинетической кривой в интервале от 0 до t , а интеграл в знаменателе равен площади под всей экспериментальной кривой, включая участок охлаждения, до температуры T_0 .

Энтелис и Евреинов¹³ использовали видоизмененный метод¹². Их метод требует определения β и H в соответствии с уравнением (5).

Коэффициент β определяют по охлаждению медных образцов¹⁴ или с помощью электронагрева, достигая температуры $T_{\text{пред}}$, при которой скорость тепловыделения равна скорости теплоотвода. Отсюда

$$\beta = \frac{0,2390 N}{T_{\text{пред}} - T_0}$$

где N — мощность нагревателя в джоулях. Далее из кривой охлажде-

ния получают величину H/β , равную

$$\frac{\int\limits_t^{\infty} (T - T_0) dt}{T - T_0}$$

Важно отметить, что раздельное определение H и β не является обязательным. Действительно, первый интеграл в числителе уравнения (6) можно заменить на $H/\beta(T-T_0)$.

Подобная обработка применима в тех условиях, когда $T_0 = \text{const}$. Если же реакцию проводят при программированном нагреве, то в качестве T_0 в уравнении (6) следует брать такое значение температуры окружающей среды, при котором функция $T-T_0$ имеет максимум¹⁵.

Способы интегрирования уравнений неизотермической кинетики при любом заданном законе изменения температуры можно найти в¹⁶.

Рассмотрен^{14, 17} и более сложный случай, когда значение эффективной энергии активации изменяется с конверсией. В этом случае из уравнения (6) и путем графического дифференцирования экспериментальной кривой $T-t$ получают зависимости $T=f(\alpha)$ и $\frac{d\alpha}{dt}=\varphi(\alpha)$. Затем определяют зависимость неизотермической скорости от обратной температуры при некоторых значениях α . Это позволяет по уравнению $\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E(\alpha)}{RT}\right)\varphi(\alpha)$ определить значение энергии активации при этих выбранных значениях α .

Неизотермическая скорость связана с изотермической скоростью реакции при $T=T_*$ уравнением:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\substack{\text{изот} \\ T=T_*}} = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_T \exp\left[\left(E/R\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_*}\right)\right)\right] \quad (7)$$

Оригинальный метод обработки термокинетических данных описан в работе Королева, Павлова и Берлина¹⁸.

Так как наиболее распространеными реакционными сосудами являются цилиндрические, указанные авторы рассмотрели уравнение теплового баланса для бесконечного цилиндра радиусом r :

$$\rho C \frac{dT}{dt} = \lambda \left(\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dt} \right) + q(t) \quad (8)$$

где $q(t)$ — скорость тепловыделения, ρ — плотность, λ — коэффициент теплопроводности, C — теплоемкость.

Уравнение (8) просто решается при помощи преобразования Лапласа.

Обозначив

$$\tilde{z} = \int\limits_0^{\infty} e^{-pt} T dt$$

и

$$\tilde{q}(p) = \int\limits_0^{\infty} q(t) e^{-pt} dt$$

и интегрируя уравнение (8), умноженное на e^{-pt} , в пределах $0 < \tau < \infty$, получаем:

$$C p \bar{z} = \lambda \left(\frac{d^2 z}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dz}{dr} \right) + \bar{q}(p) \quad (9)$$

Решением, удовлетворяющим условию симметричности по $z \frac{dz}{dt}$ при $r=0$, является Бесселева функция 1-го рода от чисто мнимого аргумента. Проводя разложение в ряд, после несложных преобразований получаем

$$q(t) = \frac{4\lambda}{r_0^2} \left(T + \frac{r_0^2}{4} t_p \frac{dT}{dt} \right) \quad (10)$$

где величина t_p (время релаксации) равна нескольким минутам и определяется экспериментально из кривых охлаждения — нагрев реакционной смеси.

В применении к адиабатическому процессу уравнение (8) переписывается следующим образом:

$$q(t) \simeq \rho C \frac{dT}{dt} \quad (11)$$

В предлагаемом авторами методе анализируют участки термокинетической кривой, для которых $dT/dt = \text{const}$. В этих условиях скорость реакции w равна

$$w = \frac{dT}{dt} \cdot \frac{\bar{C}_p}{Q_p}$$

Если скорость теплоотвода равна скорости тепловыделения (изотермический процесс), то уравнение (10) принимает вид:

$$q(t) = \frac{4\lambda}{r_0^2} T \quad (12)$$

В случае неизотермического неадиабатического процесса необходимая для расчета величина $\frac{\rho C}{\lambda} r_0^2$ определяется по скорости остывания реакционной смеси от температуры T до T_0 . Так, для цилиндра:

$$T = T_0 \exp \left(- \frac{\mu_1^2 \chi t}{r_0^2 \rho C} \right) \quad (13)$$

где: μ_1 — первый коэффициент функции Бесселя первого порядка; $\mu_1 = 2,401$
Если за время t_p температура падает в e раз, то

$$t_p = \frac{\mu_1^2 \lambda}{r_0^2 \rho C} = 1,$$

откуда искомая величина равна

$$\frac{\rho C}{\lambda} r_0^2 = \mu_1^2 t_p$$

Существует также группа методов термокинетического исследования реакций, основанных на имитации тепловыделения в реакционном сосуде пропусканием импульсов тока определенной мощности.

В конструкции, предложенной Скуратовым и др.¹⁹, используется двойной калориметр, состоящий из идентичных по теплоемкости ячеек. В ячейку сравнения автоматически подаются импульсы тока, мощность которых соответствует скорости тепловыделения в рабочей ячейке. Кинетическая кривая выражает зависимость квадрата силы тока в ячейке сравнения от времени. Площадь под кинетической кривой, умноженная на соответствующий коэффициент пропорциональности, равна суммарному количеству тепла, выделившегося за время опыта.

Еще более удобной является конструкция автоматического калориметра, использованного Андерсоном для эмульсионной полимеризации²⁰. Принцип работы калориметра состоит в том, что адиабатический разогрев, возникающий при протекании реакции и измеряемый с помощью чувствительного термоэлемента, преобразуется в электрическую мощность, подаваемую в реактор в виде импульсов и измеряемую ваттметром. Мощность импульса автоматически устанавливается на уровне, соответствующем постоянству суммарной скорости тепловыделения, т. е. разности между мощностью в отсутствие протекания реакции и скоростью термохимического тепловыделения. Расчет конверсии, соответствующей определенному времени, и теплоты полимеризации не требует специальной калибровки, так как мощность в 1W соответствует скорости тепловыделения 0,2390 кал/сек.

III. ГЕТЕРОГЕННЫЕ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Тепловой режим гетерогенных экзотермических реакций впервые рассмотрен Франк-Каменецким²¹. Им показано, что в зависимости от скорости теплоотвода возможны два устойчивых температурных режима: нижний — в кинетической области, верхний — в диффузионной. Величина стационарного разогрева поверхности на верхнем режиме может быть использована для вычисления кинетических параметров.

Выведенное в²¹ критическое условие воспламенения поверхности для реакции первого порядка в параметрической форме имеет вид:

$$\delta_{\text{крит.}} = 0^2 e^\theta \quad (14)$$

и

$$v = e^{-\theta} (0 - 1) \quad (15)$$

где

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{Q_p}{\beta} \frac{E}{RT_0^2} k_0 \exp(-E/RT_0) x_v \\ \theta &= \frac{E}{RT_0^2} (T - T_0) \\ v &= \frac{k_0 \exp(-E/RT_0)}{\gamma} \end{aligned}$$

где x_v — молярная концентрация реагирующего вещества в объеме, γ — коэффициент массоотдачи, определяемый выражением

$$\gamma = \frac{NuD}{d}$$

(Nu — критерий Нуссельта, D — коэффициент диффузии реагирующего вещества, d — характеристический линейный размер системы).

Розовский, Слинько и др. показали возможность определения кинетических параметров гетерогенных реакций нулевого²² и отличного от нулевого порядка²³ по критическим условиям воспламенения.

В случае реакций нулевого порядка критическое условие воспламенения имеет вид:

$$\delta_{\text{крит.}} = \frac{Q_p k_0 \exp(-E/RT'_0) E}{\beta' R (T'_0)^2} \quad (16)$$

(штрихи соответствуют значениям параметров, при которых наступает воспламенение).

Проводя эксперименты с различными условиями теплоотдачи за счет изменения линейной скорости, что приводит, в свою очередь, к изменению температуры воспламенения T'_0 , можно получить следующую зависимость между T'_0 и $\delta_{\text{крит.}}$:

$$\frac{\beta'_{(1)} \delta_{\text{крит.}(1)} (T'_{0(1)})^2}{\beta'_{(2)} \delta_{\text{крит.}(2)} (T'_{0(2)})^2} = \exp E/R (T'_{0(1)} - T'_{0(2)}) \quad (17)$$

После логарифмирования и пренебрегая членом $\ln \frac{\delta_{\text{крит.}(1)}}{\delta_{\text{крит.}(2)}}$, получаем выражение для энергии активации, в которое входят лишь температуры воспламенения и отношение коэффициентов теплоотдачи, которое можно заменить отношением линейных скоростей в степени $s=0,65$:

$$E = \frac{RT'_{0(1)} T'_{0(2)} \left(\ln \frac{\beta'_1}{\beta'_2} + 2 \ln \frac{T'_{0(1)}}{T'_{0(2)}} \right)}{T'_{0(1)} - T'_{0(2)}} \quad (18)$$

(цифры в скобках обозначают номер опыта). Значения константы скорости при температуре воспламенения рассчитываются по формуле:

$$k = \frac{\delta_{\text{крит.}} \beta' R (T'_0)^2}{Q_p E} \quad (19)$$

Значение $\delta_{\text{крит.}}$ вычисляется по одной из приближенных формул в зависимости от величины параметра $b = \frac{RT_0}{E}$

$$\delta_{\text{крит.}} \approx \frac{1+b}{e} \quad \text{или} \quad \delta_{\text{крит.}} \approx \frac{1+b+b^2}{e}.$$

Константы скорости при любой другой температуре T рассчитываются по формуле:

$$k_T = k_{T_0} e^{\frac{E(T-T_0)}{RT_0}}$$

эквивалентной уравнению (7).

Если порядок реакции отличается от нулевого, то выражение для энергии активации, рассчитанное по данным двух опытов, сохраняет вид уравнения (18), а предэкспоненциальный множитель находится по уравнению:

$$f(x_{i,\text{пов}}) k_0 = \frac{\delta'_{\text{крит.}} \beta' k (T'_0)^2}{Q_p E \exp(-E/RT'_0)} \quad (20)$$

а порядок реакции n по i -му компоненту из зависимости T'_0 от $x_{i,\text{пов}}$ (концентрация на поверхности) в соответствии с уравнением:

$$\lg \delta_{\text{крит.}} + 2 \lg T'_0 + \frac{E}{4,575 T'_0} = n_i \lg x_{i,\text{пов}} + A_i$$

где A_i — константа.

Исходным уравнением для вывода всех приведенных в этом разделе формул служило уравнение теплового баланса:

$$\beta(T - T_0) = Q_p k_0 \exp(-E/RT) f(x_{i,\text{пов}}),$$

где $i = 0, 1, 2$.

Следует подчеркнуть, что от величины коэффициента теплоотдачи, меняющегося с изменением объемной скорости, зависит только значение критической температуры воспламенения. Стационарный же разогрев поверхности, как показал Бубен на примере каталитического окисления водорода и аммиака на платине²⁴, не зависит от скорости газового потока.

В заключение добавим, что термокинетические методы исследования гетерогенных каталитических реакций приводят к той же математической форме уравнений, которая имеет место в случае гомогенных процессов. Только в последнем случае экспериментально снимается кривая $T-t$, а в случае контактных реакций — стационарный разогрев поверхности в данной точке в зависимости от положения этой точки по длине слоя катализатора.

Ясно, что при установившемся процессе каждому сечению катализатора в интегральном реакторе отвечает свое время контакта и определенная степень конверсии. Определяя, таким образом, распределение температуры (при равномерности теплового поля электронагревателя) по слою катализатора, можно вычислить необходимые кинетические параметры по формулам, приведенным в разделе II.

IV. ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ БЫСТРЫХ РЕАКЦИЙ

Применительно к быстрым реакциям, у которых время полупревращения $\tau_{1/2}$ составляет 1 сек. и менее, термокинетические методы имеют свою специфику как в смысле аппаратурного оформления, так и в смысле используемого математического аппарата.

Ниже вкратце рассматриваются термометрические методы исследования быстрых реакций, предложенные первоначально в статическом и проточном вариантах.

В первом случае²⁵ газовая смесь через специальное окошко в реакционном сосуде освещается УФ светом вызывающим инициирование реакции и имеющим удельную интенсивность на входе в окошко I_0 . Вследствие поглощения света газом в сосуде создается градиент интенсивности, и поэтому скорость термохимического тепловыделения уменьшается по мере удаления от входного окошка. При конечной скорости теплопередачи по сечению реакционного сосуда возникает легко обнаруживаемый температурный градиент. Из условия теплового баланса нетрудно получить выражение, связывающее разогрев ΔT в центральной зоне сосуда с величиной коэффициента экстинкции ϵ и расстоянием X от окошка при исходном давлении P :

$$\Delta T = \frac{I_0 h v [1 - \exp(-\epsilon X)]}{\lambda \epsilon} \quad (21)$$

где h — постоянная Планка, v — частота инициирующего излучения, λ — коэффициент теплопроводности газа. Для быстрых жидкофазных реакций разработана модификация статического варианта, известная под названием метода теплового максимума.

Согласно этому методу²⁶, ампулу, содержащую один из реагентов, разбивают в растворе второго реагента при высокой и воспроизводимой

скорости перемешивания. В случае экзотермической реакции наблюдается разогрев, величина которого определяется значением константы скорости и интенсивностью теплообмена и, если порядок отличен от нулевого, проходит во времени через максимум. Константа скорости k_1 для реакции первого порядка* вычисляется из уравнения²⁶:

$$\frac{\Delta T_{\max}}{\Delta T_{\text{ад}}} = (k_1/k_2)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \quad (22)$$

где k_2 — константа охлаждения, определяемая законом Ньютона:

$$-\frac{dT}{d\tau} = k_2(T - T_0) \quad (23)$$

В случае, когда тепловой эффект реакции неизвестен, величину адиабатического разогрева получают путем измерения ΔT_{\max} для ряда возрастающих концентраций первого реагента и экстраполяции к бесконечности. Метод позволяет изучать скорости реакции с $\tau_{1/2}$ порядка 0,2 сек.²⁷.

Проточный вариант метода приложим к исследованию как жидкофазных²⁸, так и газофазных²⁹ реакций (так называемый метод непрерывной струи).

В методе, разработанном Рафтоном^{28 **}, два потока жидкых реагентов, движущиеся с линейной скоростью порядка нескольких метров в секунду, эффективно смешиваются и попадают в капилляр, где установлена чувствительная термопара, положение спая которой можно регулировать. В описанных условиях реакция протекает адиабатически***. Поэтому величину разогрева, имеющую порядок 0,2—0,3°, можно легко связать со степенью превращения. Изменения конверсии по длине капилляра позволяют определить константу скорости с воспроизводимостью $\pm 7\%$ при предельно исследуемых $\tau_{1/2} \approx 0,1$ сек. При применении струевого метода к газофазным реакциям существенно изменяются не только размеры аппаратуры и линейная скорость, но и метод обработки результатов измерений, что связано с неадиабатичностью процесса и необходимостью использования уравнения теплопередачи в частных производных (преобразование Лапласа)²⁹.

V. НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Как известно, нестационарные кинетические методы применяются в тех случаях, когда число подлежащих определению кинетических констант больше числа кинетических уравнений, которые можно написать в квазистационарном приближении. Мы продемонстрируем применение нестационарных термохимических методов на двух примерах: радикальной полимеризации и ферментативного катализа с кинетикой Михаэлиса — Ментен.

* В случае второго порядка уравнение включает неэлементарные функции.

** В отечественной литературе часто встречается неправильная транскрипция фамилии Roughton — Роутон.

*** В контрольных опытах должно быть проверено, равна ли нулю теплота смешения реагентов.

1. Радикальная полимеризация виниловых мономеров

В соответствии с кинетическим уравнением радикальной полимеризации скорость убыли концентрации мономера равна:

$$-\frac{d[M]}{dt} = w_i^{1/2} \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [M] \quad (24)$$

где $[M]$ — концентрация мономера, w_i — скорость инициирования, k_p и k_t — константы скорости роста и обрыва цепи соответственно.

Как следует из уравнения (24), исследование стационарной кинетики радикальной полимеризации позволяет определить лишь комбинацию констант k_p и k_t ($k_p/k_t^{1/2}$).

Бенуа и Мелвилл³⁰ разработали безынерционный метод, основанный на измерении адиабатического разогрева полимеризующейся смеси в начальный период реакции при непрерывном освещении (фотоинициирование) и вычислении средней продолжительности жизни радикалов τ . Степень конверсии за время t после начала освещения при условии, что при $t \gg \tau$ (практически при $t > 5\tau$), определяется соотношением

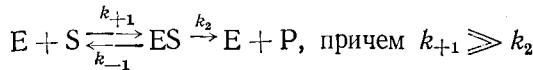
$$\alpha = \frac{\Delta T}{\Delta T_{\text{ад}}} = \frac{k_p}{k_t} \left(\frac{t}{\tau} - \ln 2 \right) \quad (25)$$

Величину $\tau \ln 2$, а из нее τ определяют по величине отрезка, отсекаемого прямой $a-t$, имеющей наклон $\frac{k_p}{k_t \tau}$, на оси ординат. Одновременное знание $\frac{k_p}{k_t}$ и $\frac{k_t}{k_t^{1/2}}$ позволяет определить обе кинетические константы отдельно. Достоинством метода является возможность определения конверсий, имеющих порядок 10^{-4} мол. %.

Оригинальный нестационарный кинетический метод определения k_p и k_t разработали Багдасарян и Ревзин³¹, использовавшие для этого измерения адиабатического подъема температуры при резком уменьшении интенсивности инициирующего освещения после того, как достигнута стационарная скорость полимеризации (метод фонового инициирования). В этом методе, кроме $\Delta T_{\text{ад}}$, надо знать стационарную скорость до и после уменьшения скорости инициирования. Таким образом, нестационарный термокинетический метод можно применять как на ранних, так и на поздних стадиях полимеризации.

2. Ферментативный катализ

Классическая схема ферментативного катализа включает образование промежуточного комплекса фермент — субстрат (ES), который далее распадается с образованием продукта P и может одновременно частично вновь диссоциировать на исходные компоненты:



Обычные методы позволяют³² определить лишь k_2 и константу Михаэлиса K_m

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_{+1}}$$

Метод непрерывной струи благодаря использованию малоинерционных методов регистрации, в том числе и термометрических, позволяет уловить образование фермент-субстратного комплекса, когда реакция образования продукта протекает нестационарно (с ускорением). Экстраполируя линейный (стационарный) участок кинетической кривой к оси времени, можно определить среднее время жизни τ фермент-субстратного комплекса. Зная τ и начальную концентрацию субстрата $[S_0]$, определяют k_{+1} из уравнения:

$$\tau = \frac{1}{k_{+1} [S_0]},$$

а затем k_{-1} из значения K_m^{33} .

Другой вариант обработки экспериментальных данных, предложенный Рафтоном³⁴, позволяет из кривой накопления продукта в нестационарный период получить произведение $k_{+1} k_2$.

В заключение этого раздела следует отметить, что к нестационарным термокинетическим методам иногда относят предложенный Эйгеном³⁵ метод температурного скачка, применяемый к системам, находящимся в равновесном состоянии. Метод состоит в практически мгновенном ($10^{-6} \div 10^{-7}$ сек.) подъеме температуры на $12 \div 10^\circ$ (за счет разряда высоковольтного конденсатора или вспышки от лазера) и наблюдении релаксации системы, т. е. ее прихода к новому равновесию. Метод был применен и к ферментативным реакциям, однако даже для мономолекулярной реакции измерение времени релаксации дает возможность определить лишь сумму констант скоростей прямой и обратной реакции.

VI. ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Термокинетические методы применялись для исследования кинетики ряда жидкофазных реакций (гидролиз сложных эфиров^{12, 26}, поликонденсация дихлорангидридов с гликолями¹³, полимеризация стирола¹⁵, окисей олефинов³⁶, этиленимина⁵⁰ и олигоэфиракрилатов³⁷ в блоке). С помощью компенсационных калориметров изучена кинетика полимеризации стирола²⁰.

Из числа быстрых газовых реакций термокинетически исследованы фотохимическая диссоциация этилена²⁵, взаимодействие фтористого бора с алифатическими аминами²⁹.

Адиабатический характер теплового взрыва и теплового воспламенения установлен Семеновым⁴⁰, а использование адиабатического режима для исследования соответствующих реакций описано в монографиях Зельдовича и Воеводского⁷, Франк-Каменецкого²¹ и Кондратьева⁴¹. Ряд исследований посвящен применению термокинетических методов для исследования топохимических реакций (термическое разложение неорганических веществ с применением дифференциальной термографии⁸, разложение взрывчатых веществ^{6, 42}, термодеструкция полимеров⁴³). Калориметрически исследована кинетика ряда гетерогенных процессов (адсорбция, растворение)². По критическим условиям воспламенения изучена кинетика гетерогенно-катализитической реакции синтеза спиртов из CO и H₂⁴⁴.

Применение быстрых термокинетических методов описано для гидратации ацетальдегида²⁷, реакций получения полиамидов⁴⁵, полиэфиров⁴⁶ и др. Нестационарные термокинетические методы применялись для исследований полимеризации винилацетата, акрилатов³⁰ и олигоэфиракрилатов⁴⁷. Методом температурного скачка исследована кинетика обра-

зования ферментсубстратного комплекса при катализе рибонуклеазой⁵⁸ и химотрипсином⁴⁹.

Нет сомнения, что число работ с применением термокинетических методов будет быстро расти параллельно с прогрессом экспериментальной техники в этой бурно развивающейся области химической кинетики.

VII. ПРЕИМУЩЕСТВА ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Термокинетические методы незаменимы для исследования кинетики сильно экзотермических реакций, для которых не удается соблюсти условие изотермичности; для реакций, проводимых в условиях высокой вязкости среды, исключающей эффективное перемешивание. Большинство вариантов термокинетических методов позволяет получить всю кинетическую кривую в ходе одного опыта. Проведение реакции при повышающейся температуре (за счет экзотермического саморазогрева или за счет программируемого нагрева) позволяет исследовать кинетику реакций на глубоких стадиях, что не всегда осуществимо при изотермическом проведении реакции. Наконец, термометрический метод в применении к реакциям с известным заранее кинетическим законом позволяет определить эффективную энергию активации из единственной экспериментальной кривой¹¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мережанов, В. Г. Абрамов, ЖФХ, 38, 2640 (1964).
2. Э. Кальве, А. Прат, Микрокалориметрия, ИЛ, М., 1963.
3. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, изд. 2-е Изд. МГУ, М., 1954.
4. Е. Колдин, Быстрые реакции в растворе, «Мир», М., 1966.
5. С. М. Скуратов, В. П. Колесов, А. Ф. Воробьев, Термохимия, ч. I—II, Изд. МГУ, М., 1964—1966.
6. D. Gross, A. B. Amster, 8th Symposium on Combustion, Baltimore, 1962, стр. 728.
7. Я. Б. Зельдович, В. В. Воеводский, Тепловой взрыв и распространение пламени в газах, Изд. Моск. механического ин-та, М., 1947, стр. 90, 107.
8. Б. М. Моисеев, ЖФХ, 37, 685 (1963).
9. Г. И. Лихтенштейн, Ю. М. Сивергин, А. А. Берлин, Теорет. и эксперим. химия, 1, 690 (1965).
10. И. Гольдман, ЖФХ, 21, 1293 (1947).
11. В. С. Лившиц, Кинетика и катализ, 9, 712 (1968).
12. R. Vaughtart, P. Duhaudt, Bull. soc. chim. France, 1960, 1187.
13. В. Евреинов, С. Г. Энтелис, Кинетика и катализ, 6, 922 (1965).
14. В. Н. Кондратьев, Тепловые измерения, Машгиз, М.—Л, 1957.
15. А. Г. Мережанов, В. Г. Абрамов, Л. Т. Абрамова, ЖФХ, 41, 179 (1967).
16. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», М., 1962, стр. 390.
17. А. Г. Мережанов, В. Г. Абрамов, Л. Т. Абрамова, ДАН, 171, 901 (1966).
18. Г. В. Королев, Б. В. Павлов, А. А. Берлин, Высокомол. соед., 1, 1396 (1959).
19. Г. М. Чиль-Геворгян, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, ЖФХ, 39, 1794 (1965).
20. H. M. Anderson, J. Polymer Sci., A1, 783 (1966).
21. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. 2-ое, «Наука», М., 1967, стр. 393, 398, 301.
22. Ю. Б. Каган, А. Я. Розовский, М. Г. Слинько, А. Т. Пономаренко, Кинетика и катализ, 5, 920 (1964).
23. Ю. Б. Каган, А. Я. Розовский, М. Г. Слинько, А. Т. Пономаренко, Там же, 5, № 11 (1964).
24. Н. Я. Бубен, Сб. работ по физической химии, Изд. АН СССР, М., 1947, стр. 148, 154.
25. A. B. Calleag, J. C. Robb, Disc. Faraday Soc., 17, 21 (1954).
26. R. P. Bell, J. C. Clunie, Proc. Roy. Soc., 212A, 16 (1952).

27. R. P. Bell, M. H. Rand, K. M. A. Wynne-Jones, Trans. Faraday Soc., **52**, 1093 (1956).
28. L. Pearson, B. R. Pinsent, F. J. Roughton, Disc. Faraday Soc., **17**, 141 (1954).
29. D. Garvin, V. P. Guinn, G. B. Kistiakowsky, Там же, **17**, 32 (1954).
30. W. J. Bengough, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc. **225A**, 330 (1954); **230A**, 429 (1955).
31. Х. С. Багдасарьян, А. Ф. Ревзин, Кинетика и катализ, **4**, 844 (1963).
32. В. А. Яковлев, Кинетика ферментативного катализа, «Наука», М., 1965, стр. 41—42.
33. М. Диксон, Э. Уэбб, Ферменты, Изд. 2-е, «Мир», М., 1966, стр. 101, 102.
34. F. J. Roughton, Disc. Faraday Soc., **17**, 116 (1954).
35. M. Eigen, Там же, **17**, 194 (1954).
36. К. С. Казанский, В. В. Евреинов, С. Г. Энтелис, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 274.
37. Г. В. Королев, Докт. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1965.
38. О. Б. Соломатина, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, И. С. Ениколопян, Высокомол. соед., **9Б**, 313 (1967).
39. Г. М. Чиль-Геворгян, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Н. С. Ениколопян, Высокомол. соед., **9А**, 1363 (1967).
40. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, ОНТИ, Л., 1934.
41. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 547.
42. А. Г. Мержанов, А. Г. Струнина, Научно-технич. проблемы горения и взрыва, **1**, 59 (1965).
43. L. Reich, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 3033 (1965); **10**, 465 (1966).
44. Ю. Б. Каган, А. Т. Пономаренко, А. Я. Розовский, Кинетика и катализ **7**, 679 (1966).
45. С. Г. Энтелис, Е. Ю. Бехли, О. В. Нестеров, Там же, **6**, 331 (1965).
46. Е. Ю. Бехли, О. В. Нестеров, С. Г. Энтелис, J. Polymer Sci., **C1**, 209 (1967).
47. Н. Н. Творогов, Г. В. Королев, Высокомол. соед., **6**, 877 (1964).
48. R. E. Kathouc, G. G. Hammes, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3240 (1964).
49. A. Yarel, R. Lumguy, Там же, **86**, 4499 (1964).
50. О. О. Бартан, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1966.

ЦНИИШвейпром
Москва