



Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

С. З. Рогинский, Ю. Л. Хаит, К вопросу о происхождении компенсационного эффекта в химической кинетике, *Докл. АН СССР*, 1960, том 130, номер 2, 366–369

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.173

25 марта 2025 г., 05:07:02



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ и Ю. Л. ХАИТ

К ВОПРОСУ О ПРОИСХОЖДЕНИИ КОМПЕНСАЦИОННОГО
ЭФФЕКТА В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

Впервые в конце двадцатых годов при сравнении активности катализаторов по отношению к одной и той же реакции между кинетическими коэффициентами k_0 и E уравнений Аррениуса $k = k_0 \exp(-E/kT)$ рядом авторов была обнаружена экспоненциальная зависимость $\ln k_0 = \text{const} + \beta E$ ($1-3$). В то же время, независимо, одним из авторов совместно с Л. В. Розенкевичем, были обнаружены при сопоставлении литературных данных для мономолекулярных гомогенных реакций аналогичные соотношения между кинетическими константами (4). Эти выводы одно время оспаривались Хиншельвудом, который позже на основе собственных исследований убедился в реальности и распространенности компенсационного эффекта (кэф) в кинетике органических реакций (5) и признал его одной из основных, хотя и непонятных закономерностей химической кинетики (6). В ряде случаев кэф наблюдался и для таких чисто физических явлений, как диффузия в кристаллах, электронная (дырочная) проводимость проводников (7) и т. д. Типы процессов и системы, в кинетике которых наблюдался кэф, весьма разнообразны. Но наличие конденсированной фазы благоприятно или необходимо для проявлений кэф, так как для гомогенных реакций в газах надежные примеры кэф немногочисленны и при сравнении сходных простых реакций, как правило, наблюдается независимость или слабая зависимость k от E . Кэф особенно важен для каталитических реакций, где он наблюдается при сравнении по отношению к одной и той же реакции: а) катализаторов, подвергавшихся различной термической обработке (8) и приготовленных разными методами; б) катализаторов с различным содержанием модифицирующих добавок (9) и в) разных катализаторов одного и того же типа (9). Менее систематические данные имеются по отношению к кэф различных родственных реакций на одном и том же катализаторе (10). Ввиду невозможности при экспериментальной проверке изменять E на несколько порядков точный вид зависимости $k_0(E)$ нельзя считать твердо установленным. Как показала Г. М. Жаброва (11), большая часть экспериментальных данных может быть удовлетворительно описана уравнением

$$\ln k_0 = \text{const} + \beta E^n, \quad (1)$$

где n изменяется от 1 до 3. В ряде случаев годится и $n \approx 1/2$ (4). Наличие кэф приводит к тому, что при некоторой температуре ряды активности вблизи $T_{\text{обр}}$ переворачиваются. В схематическом уравнении теории абсолютных скоростей для простых реакций кэф отсутствует. Введение кинетического множителя $\exp(\beta E^n)$ в уравнения теории абсолютных скоростей реакций, основанной на статистической термодинамике, эквивалентно введению кинетического множителя в теорию равновесного состояния и не может быть согласовано со статистической термодинамикой. Для сложных реакций возможностей для появления кэф больше, но и там введение множителя $\exp(\beta E^n)$ в теорию абсолютных скоростей реакций влечет за собой его появление в теории равновесного состояния.

Для объяснения кэф выдвигался ряд гипотез: для гетерогенных реакций допускалось, что кэф отражает неоднородность с экспоненциальным распределением активных центров по энергиям активации $(^2)$, это объяснение неприменимо для гомогенных реакций. Постулировались дополнительные равновесия с брэнстедтовской зависимостью E от их теплового эффекта.

Привлечение квантовомеханических эффектов (туннельных переходов) $(^4, ^{10})$ может быть оправдано лишь для некоторых электронных механизмов и для реакций водорода при низких температурах $(^{12}, ^{13})$. Оно отпадает в качестве сколько-нибудь общего объяснения кэф. В старой статистической теории мономолекулярных реакций Кассель, Райс и др. $(^{14}, ^{16})$ получали множитель $k_0 \sim E^n$, который при больших n трудно отличить от $\exp(\beta E)$. После работы Л. Д. Ландау $(^{15})$ эта теория не получила признания. Резюмируя, приходится признать, что за 30 с лишним лет не удалось найти сколько-нибудь удовлетворительного объяснения кэф. Тот факт, что кэф наблюдается в процессах и системах весьма различной природы, дает основания предполагать, что его появление вытекает из каких-то общих закономерностей статистической кинетики.

Специфика конкретных систем и процессов может приводить к усилению или ослаблению части кэф, общей для широкого класса систем и процессов. Ниже сделана попытка дать объяснение кэф, исходя из развитого одним из авторов статистического метода расчета скоростей активационных процессов в конденсированных телах $(^{17})$, не прибегающего к детальным механическим моделям. В основе этого метода лежит представление о том, что активационный процесс состоит из конечного (счетного) множества элементарных актов. Каждый элементарный акт обусловлен тем, что энергия E' , равная или превышающая некоторое критическое значение $E \gg kT$, случайно собирается на отдельных связях в объеме d^3 порядка объема одной частицы за счет некоторого понижения энергии других степеней свободы окружающего объема l^3 . Объем l^3 оказывается макроскопически малым, так как скорость переноса энергии в системе конечна и не очень велика (электромагнитный перенос энергии в системе не рассматривается), а длительность элементарного акта мала. Точнее, размеры объема l^3 , из которого в среднем черпается энергия $E' \geq E \gg kT$, ограничены условиями

$$l^2 < \frac{Ed^3}{a\hbar l_0} \tau_0; \quad l^3 > \frac{E_0^3}{ad^3} > \frac{E_0^3}{kTa}, \quad (2)$$

где l_0 и τ_0 — средняя длина и среднее время свободного пробега квазичастиц (частиц), переносящих энергию (например, фононов), при условии, что $E \gg kT$. В неравенствах (2) параметр a ограничен несколькими единицами. В работе $(^{17})$ учитывалось, что элементарный акт активационного процесса сопровождается скачкообразным заметным временным изменением состояния области l^3 (акт разрывного случайного процесса $(^{18})$).

Путем сочетания методов статистической термодинамики с принципом детального равновесия было показано, что вероятность W (отнесенную к единице времени) элементарного акта активационного процесса определенного типа в области l^3 можно получить интегрированием выражения

$$\frac{kT(U_c - E)}{\hbar} \exp\left(-\frac{F_c - F_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{S(U_c - E) - S(U_c)}{k}\right) \quad (3)$$

по всем допустимым значениям энергии U_c области l^3 $(^{17})$. Здесь F_c , $S(U_c)$, $S(U_c - E)$, $T(U_c - E)$ представляют свободную энергию, энтропию и температуру объема l^3 , соответствующие энергиям U_c и $U_c - E$.

В работе $(^{17})$ был использован тот факт, что выражение (3) имеет максимум и интегрирование по U_c не проводилось. При этом была получена приближенная формула

$$W \approx W_0 q \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (4)$$

в которой зависимость W_0 от E не рассматривалась (q — относительная концентрация веществ, ответственных за рассматриваемый процесс ρ). При этом отнесенное к единице времени число элементарных актов активационного процесса определенного типа в объеме V вычислялось по формуле $N_1 = \frac{V}{l^3} W$, где V — объем системы. Здесь, пользуясь соотношением

$$W \approx q \frac{k}{\hbar \sqrt{2\pi}} \int T(U_c - E) \exp\left(-\frac{(\Delta U)^2}{2\alpha^2}\right) \exp\left(\frac{S(U_c - E) - S(U_c)}{k}\right) \frac{dU_c}{\alpha}, \quad (5)$$

рассмотрим вопрос о зависимости W_0 от E , где $\Delta U = U_c - \bar{U}$, \bar{U} — средняя энергия объема l^3 ; $\alpha^2 \approx k c T^2$ — средний квадрат флуктуации энергии в нем, c — его теплоемкость. Формула (5) получена интегрированием (3) с заменой множителя $\exp\left(-\frac{F_c - F_0}{kT}\right)$ нормированным гауссовым распределением, для которого только и справедлив принцип Больцмана (19). Ограничимся случаем, когда выполняется соотношение $\partial^n c / \partial T^n \approx 0$ ($n=1, 2, \dots$), справедливое при обычных условиях. Проводя разложение $S(U_c - E)$, по $E < U_c$ и пользуясь тем, что $\partial^n c / \partial T^n = 0$, получаем $S(U_c - E) - S(U_c) \approx \approx k \ln \left[1 - \frac{E}{cT(U_c)}\right]^{c/k}$. Учитывая, что $c/k \gg 1$ и $\lim_{n \rightarrow \infty} (1-x/n)^n = e^{-x}$, находим $S(U_c - E) - S(U_c) = -\frac{E}{T(U_c)}$, что вместе с (5) дает

$$W \approx \frac{kq}{\hbar \sqrt{2\pi}} \int T(U_c - E) \exp\left(-\frac{(\Delta U)^2}{2\alpha^2}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT(U_c)}\right) \frac{dU_c}{\alpha}. \quad (6)$$

Для вычисления интеграла в (6) воспользуемся возможностью представить $T(U_c)$ и $T(U_c - E)$ в виде $T(U_c) = T + \frac{\Delta U}{c}$, $T(U_c - E) = T + \frac{\Delta U - E}{c}$. Проводя в (6) замену переменных $y = (\Delta U - E)/\alpha$, учитывая, что обычно $\left(\frac{\Delta U}{cT}\right)^2 \ll 1$, и интегрируя в интервале $(-\infty, \infty)$, получаем окончательно

$$W \approx q \frac{kT}{\hbar} \left(1 + \frac{kT}{\alpha}\right) \exp\left(\frac{E^2}{2\alpha^2}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (7)$$

или

$$W_0 \approx q \frac{kT}{\hbar} \left(1 + \frac{kT}{\alpha}\right) \exp\left(\frac{E^2}{2\alpha^2}\right). \quad (8)$$

Для того чтобы множитель $\exp(E^2/2\alpha^2)$ играл заметную роль, необходимо выполнение условия

$$E^2/2\alpha^2 > 1, \quad (9)$$

где неравенство (9) предполагает, что $E^2/2\alpha^2$ порядка нескольких единиц и больше. Но так как из (2) следует, что $l^2 < \frac{Ed^3}{a\hbar l_0} \tau_0$, а $\alpha^2 \approx kT^2 c_0 \rho l^3$ (c_0 — удельная теплоемкость, ρ — плотность), то (9) выполняется при условии

$$\frac{E^2}{\alpha^2} > \sqrt{\frac{E}{kT}} \left(\frac{k}{c_0 \rho d^3}\right) \left(\frac{\hbar v a}{dkT}\right)^{3/2}. \quad (10)$$

Таким образом, при не слишком малых E неравенство (10), а вместе с ним и условие (9) оказываются выполненными. Из (10) следует, что

большая величина скорости v переноса энергии, а также увеличение плотности $\rho \sim 1/d^3$ способствуют проявлению кэф'а. Поэтому для проявления кэф'а благоприятны конденсированные среды и особенно твердые тела. Полученные формулы указывают, что $\exp(E^2/2\alpha^2)$, вообще говоря, зависит от T . Но, как видно из дальнейшего, эта зависимость на фоне множителя $\exp(-E/kT)$ оказывается мало заметной. Обычно для описания экспериментальных данных строят графики зависимости $Z = \ln W$ от $x = 1/kT$. Логарифмируя (7) и подставив $\alpha^2 = kT^2c$, находим

$$Z = A - xE \left(1 - \frac{Exk}{2c}\right), \quad (11)$$

где $A = \ln \frac{kT}{\hbar} \left(1 + \frac{kT}{\alpha}\right)$. Обычно $cT = \frac{c}{kx} > E$ (так как $cT \approx 10 \div 50$ эв, $E \approx 1 \div 4$ эв). Поэтому второй член в скобках в (11) (даже если он и сильно зависит от T) при относительно небольших интервалах температур, в которых обычно проводят измерения, даст малые отклонения от прямой с угловым коэффициентом $-E$. Такой вывод согласуется с экспериментом. Но, с другой стороны, $E^2/2\alpha^2$ представляет произведение двух сомножителей $E/2cT < 1$ и $E/kT \gg 1$. Поэтому при некоторых значениях E выполняется (9), и множитель $\exp(E^2/2\alpha^2)$ может на несколько порядков изменять скорости реакций.

Таким образом, возможно, что кэф может быть объяснен тем, что условная вероятность концентрации избыточной энергии $E' \gg E \gg kT$, пропорциональная $\exp(-E/T(U_c)k)$, зависит от локальной (временной) температуры $T(U_c)$ той области l^3 , в которой совершается элементарный акт. Но $T(U_c)$, соответствующая максимуму (3) (или максимуму подинтегральных выражений в (5) и (6), равная $T_m \approx T + E/c$ зависит от E . Это приводит к более сложной зависимости скорости процесса от E и возникновению кэф. Отметим, что условие $\partial^n c / \partial T^n \approx 0$, пренебрежение корреляцией между областями l^3 и использование распределения Гаусса устанавливает определенные границы рассмотренного выше объяснения кэф.

В дальнейшем желательно: а) провести количественную оценку коэффициентов пропорциональности, входящих в основные формулы, что дает возможность более точных оценок $\exp(E^2/2\alpha^2)$ для отдельных частных случаев; б) проверить выполнение справедливости различных значений n в (1); в) подробнее рассмотреть и проверить зависимость $\exp(E^2/2\alpha^2)$ от T , а также выяснить некоторые другие вопросы, связанные с применением полученных результатов и перспективами их развития.

Поступило
6 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Constable, Proc. Roy. Soc., A, **108**, 355 (1926). ² G. M. Schwab, E. Gremer, Zs. phys. Chem., A., **144**, 243 (1929). ³ A. Balandin, Zs. phys. Chem., B, **19**, 451 (1932); ЖФХ, **4**, 257 (1933). ⁴ С. З. Рогинский, Л. В. Розенкевич, ЖФХ, **1**, 293 (1930); S. Roginsky, L. Rosenkewitsch, Zs. phys. Chem., B, **10**, 293 (1930). ⁵ C. Hinshelwood et al., J. Chem. Soc., **1937**, 538, 858, 862, 1575. ⁶ C. Hinshelwood, J. Chem. Soc., **1947**, 694. ⁷ Ф. Ф. Волькенштейн, Электропроводность полупроводников, 1947. ⁸ А. Б. Шехтер, ДАН, **89**, 619 (1953). ⁹ С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, 1947. ¹⁰ E. Gremer, Adv. in Catal., **7**, 75 (1955). ¹¹ Г. М. Жаброва, Усп. хим., **24**, 598 (1955). ¹² R. P. Bell et al., Trans. Farad. Soc., **54** (1958). Докл. на 8-м Менделеевск. съезде по общ. и прикладн. хим., Сборн. рефератов докл. и сообщ. иностран. ученых, 1959, стр. 40. ¹³ В. И. Гольданский, ДАН, **124**, № 6 (1959). ¹⁴ Л. С. Кассель, Кинетика гомогенных газовых реакций, Л., 1937. ¹⁵ Л. Д. Ландау, Sov. Phys., **10**, 67 (1936). ¹⁶ В. Н. Кондратьев, Кинетика химических реакций, 1958. ¹⁷ Ю. Л. Хаит, Тезисы докл. на 2-й Всесоюзн. конф. по физ. диэлектриков, Изд. АН СССР, 1958. ¹⁸ Б. В. Гнеденко, Курс теории вероятностей, 1954. ¹⁹ М. А. Леонтович, Статистическая физика, 1944.