

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. ШУШУНОВ и А. И. ШАФИЕВ

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ КАЛЬЦИЯ С ВОДОРОДОМ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 3 IV 1951)

В ряде работ, посвященных исследованию кинетики топохимических реакций металлов с газами (1) и сплавов с парами галоидалкилов (2,3), было обнаружено наличие области температур, в которой температурная зависимость скорости химического процесса не подчиняется закону Аррениуса. Скорость реакции в этой области изменения температуры не только не увеличивается или остается неизменной, но даже уменьшается с повышением температуры. Такое ненормальное протекание топохимических процессов объясняется в цитированных работах образованием неустойчивого промежуточного продукта реакции. С целью подтверждения этого предположения мы изучили кинетику реакции кальция с водородом.

Реакция кальция с водородом протекает со значительной скоростью уже при 150—170°. Этот химический процесс сводится к взаимодействию одного атома металла с одной молекулой газа и образованию одной молекулы твердого продукта превращения — гидрида кальция



В соответствии с этой схемой механизма реакции мы считаем, что в процессе образования гидрида кальция не должно возникать промежуточных продуктов реакции, наличие которых обуславливает отклонение температурной зависимости скорости химического процесса от закона Аррениуса.

Реакция образования гидрида кальция является обратимой, поэтому мы изучали кинетику этого процесса при таких условиях, при которых скорость обратной реакции пренебрежимо мала по сравнению со скоростью прямого процесса. Методика эксперимента существенно не отличалась от ранее описанной (4).

Реакция кальция с водородом в условиях наших опытов протекала без самоускорения. Она имела максимальную скорость в начальный момент контакта металла с газом и постепенно уменьшающуюся со временем реакцию.

В опытах с начальным давлением водорода порядка 5—10 мм рт. ст. и при температуре выше 200° падение давления газа удовлетворительно описывается формулой

$$-\frac{dP}{dt} = KP. \quad (1)$$

Для этих опытов характерно то, что на одной и той же металлической пленке можно провести 2—3 опыта с хорошей воспроизводимостью.

Если реакция проводится при более низкой температуре или более высоком начальном давлении газа, то наблюдается систематическое понижение константы скорости со временем превращения. Вторичное проведение опыта на одной и той же металлической пленке не воспроизводится при этих условиях, т. е. реакция в этом случае протекает со значительно меньшей скоростью.

Такое уменьшение константы скорости реакции обусловлено увеличением толщины пленки гидрида кальция со временем взаимодействия металла с газом. Это, в свою очередь, указывает на то, что скорость диффузии через образующуюся пленку CaH_2 меньше скорости химического процесса.

Падение давления водорода со временем реакции при более высоком начальном давлении и более низких температурах удовлетворительно описывается эмпирической формулой

$$-\frac{dP}{dt} = KP^{3/2}. \quad (2)$$

Если толщина гидридной пленки достигла нескольких десятых миллиметра, то понижение давления водорода со временем реакции опять описывается формулой (1). Это имеет место только в том случае, если увеличение толщины пленки за один опыт много меньше ее начального значения.

Скорость диффузии газов через сплошную пленку ⁽⁵⁾ описывается уравнением

$$-\frac{dP}{dt} = \frac{D}{l} (P - P'). \quad (3)$$

Здесь разность $P - P'$ характеризует градиент концентрации вещества, диффундирующего через пленку, а l представляет собою толщину пленки. В нашем случае значение l растет со временем реакции пропорционально падению давления газа.

Когда реакция начинается на чистой поверхности кальция, то ее скорость в первое время описывается кинетическим уравнением (1). Во время реакции образуется пленка из гидрида, толщина которой в зависимости от скорости химического процесса более или менее быстро увеличивается. Через некоторое время эта пленка становится такой, что скорость диффузии водорода через нее делается сравнимой со скоростью химической реакции.

С дальнейшим превращением диффузия все больше и больше замедляет процесс, пока ее скорость через образующуюся пленку гидрида станет много меньше скорости химической реакции. Это, в свою очередь, обуславливает повышение порядка реакции между газом и металлом.

Если же пленка гидрида, образовавшегося в результате нескольких опытов, проведенных на одном и том же металлическом образце, делается настолько толстой, что ее увеличением в результате последующего отдельного опыта можно пренебречь, то, приняв $l = \text{const}$ в формуле (3), мы получим уравнение, сходное с выражением (1). В этом случае скорость диффузии, так же как и в случае химической реакции первого порядка, линейно зависит от давления, что мы наблюдали в своих опытах.

Использовать непосредственно формулу (3) для обработки результатов наших опытов не представляется возможным, так как неизвестно время, в течение которого процесс находится в кинетической области. Для оценки интенсивности процесса лучше пользоваться периодом половинного превращения $\tau_{1/2}$, т. е. временем, за которое начальное давление водорода понизилось наполовину.

Скорость диффузии газов через сплошную твердую перегородку, аналогично скорости химической реакции (5), растет с температурой по экспоненциальному закону. Следовательно, для нашего случая имеем

$$\frac{1}{\tau_{1/2}} = \frac{D}{l} (P - P') = \frac{D_0}{l} e^{-E/RT} (P - P'). \quad (4)$$

Так как температурная зависимость скорости диффузии аналогична той же зависимости для химического процесса, то наблюдается перелом прямых на графиках, построенных в координатах $\lg \tau_{1/2}$ и $1/T$.

На рис. 1 по экспериментальным точкам проведено несколько таких прямых, пересекающихся при определенном значении температуры. Как видно из рисунка, каждой серии опытов с постоянным начальным давлением газа соответствуют две прямые, различающиеся по упругому коэффициенту. Последнее указывает на различие в значении E в формуле (4) и в формуле Аррениуса.

Для реакции при низких температурах вычисленное из наклона прямых 2, 4 и 5 значение E оказалось независимо от начального давления газа (P_0), одинаковым для всех трех кривых и равным 15 000 кал/моль.

Для реакции, проведенной при более высоких температурах, наклон прямых, выражающих зависимость $\lg \tau_{1/2} = f(1/T)$, увеличивается с начальным давлением газа.

Так, значение кажущейся энергии активации, вычисленное из наклона прямой 1, проведенной по экспериментальным точкам, снятым при $P_0 = 10$ мм рт. ст., равно 5500 кал/моль. То же самое значение E было получено при вычислении из наклона прямой, выражающей зависимость $\lg K = f(1/T)$, где K рассчитывалось по формуле (1).

Вычисленное из наклона прямой 3 значение E равно 7200 кал/моль. При этих условиях проведения опытов наблюдалось заметное понижение рассчитанной по формуле (1) константы скорости со временем реакции.

Для опытов с $P_0 = 100$ мм рт. ст. значение E повысилось до 15 000 кал/моль и больше с ростом P_0 уже не увеличивалось.

Пересечение прямых 1 и 2, 3 и 4 рис. 1 указывает на переход процесса из диффузионной области в кинетическую с повышением температуры.

Смещение точек пересечения прямых, выражающих зависимость $\lg \tau_{1/2} = f(1/T)$ с ростом P_0 в область более высоких температур и воспроизводимость нескольких опытов при низких давлениях газа и высоких температурах на одной и той же металлической пленке указывает на то, что в высокотемпературной области скорость реакции определяется кинетикой химического процесса, а в низкотемпературной — скоростью диффузии. Для химического процесса $E = 5500$ кал/моль, а для диффузии $E = 15 000$ кал/моль.

Следует особо отметить, что закон Аррениуса применим в данном случае во всей исследованной нами области изменения температуры, вплоть до температуры заметной термической диссоциации гидрида

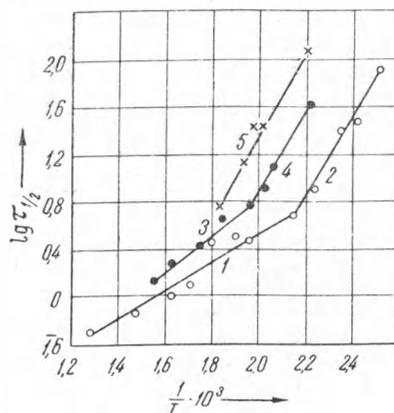


Рис. 1. Зависимость времени половины превращения от температуры. Прямые 1 и 2 сняты при $P_0 = 10$ мм; 3 и 4 — при $P_0 = 50$ мм рт. ст.; 5 — при $P_0 = 100$ мм рт. ст.

кальция. Это указывает на отсутствие неустойчивых продуктов, образования которых можно было ожидать в процессе реакции.

Научно-исследовательский институт химии
Горьковского государственного университета

Поступило
30 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. А. Шушуннов, ЖФХ, **23**, 1322, 1328 (1949). ² Л. И. Абраменко, М. И. Гербер, М. Б. Нейман и В. А. Шушуннов, там же, **20**, 1347 (1946).
³ М. Б. Нейман и В. А. Шушуннов, там же, **22**, 145, 161 (1948). ⁴ В. А. Шушуннов и А. П. Ауров, там же, **25**, 13 (1951). ⁵ Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, 1948.