

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ

КИНЕТИКА ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Еще в 1940 г., отправляясь от более ранних экспериментальных работ по кинетике изотопного обмена (и. о.) галогенидов⁽¹⁾, мы сформулировали основные особенности кинетики реакций этого типа в статических условиях⁽²⁾. Правильность основных результатов подтверждалась последующими работами других авторов^(3,4). Расширение круга применений изотопов при научных исследованиях выявило существование типов процессов, требующих особого рассмотрения. Так, новые вопросы возникли при применении соединений дейтерия, практически свободных от легкого водорода, увеличилось число исследований и. о. в потоке и с молекулами, содержащими атомы обменивающегося изотопа в резко различных состояниях (усложненный и. о.). Это сделало желательным новое рассмотрение вопросов кинетики и механизма и. о. В настоящем сообщении рассматриваются закономерности кинетики неусложненного и. о. в динамических условиях*.

Повидимому, детальный теоретический анализ кинетики и. о. проводился до сих пор только применительно к статическому случаю или к замкнутым системам с циркуляцией, которые, как будет показано ниже, кинетически близки к статическим. Между тем, часто удобнее изучать эти процессы в потоке, и имеются случаи, когда статические условия и циркуляция неприемлемы. В первую очередь — это весьма интересные, но мало изученные быстрые реакции и. о. В общем виде переход от статики к динамике и обратно представляет сложную задачу и не имеет удобных общих решений. Как было показано О. М. Тодесом и нами^(5,6), задача сильно упрощается для реакций, протекающих строго изотермично и без изменения объема. Для любых гомогенных, а также для гетерогенных каталитических реакций, удовлетворяющих этим условиям, даже при активности катализатора, резко изменяющейся во время процесса, любое уравнение статической кинетики может быть превращено в уравнение, описывающее процесс в потоке, заменой времени t , отсчитываемого от начала реакции, на время контакта τ , характеризующего длительность перемещения газа в потоке от места входа в реакционный прибор до места наблюдения, расположенного на расстоянии l от входа. Этим местом может быть место выхода из прибора, место окончания слоя катализатора или любое произвольное сечение, перпендикулярное потоку. Для приборов постоянного сечения при режиме параллельного переноса, т. е. без перемешивания по координате потока

$$\tau = l/u, \quad (1)$$

где u — линейная скорость потока.

* Эти результаты были приведены впервые в докладе о механизме изотопного обмена в ноябре 1953 г. на научном совещании в Институте микробиологии АН СССР.

В свою очередь при постоянстве сечения прибора, внутри которого движется поток, линейная скорость

$$u = w / S, \quad (2)$$

где w — объемная скорость потока, а S — его сечение; отсюда:

$$\tau = l/u = lS / w = t. \quad (3)$$

Не останавливаясь на особенностях математического метода, развитого в указанных работах (^{5,6}), для кинетики в динамических условиях, и на полученных частных результатах, подчеркнем, что реакции и. о. всегда строго удовлетворяют обоим поставленным условиям. Тепловой эффект их близок к нулю, и даже для изотопного обмена $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ его основная составляющая — разность нулевых энергий — всего лишь около 77,0 кал/моль HD.

С учетом значений констант равновесия и теплоемкостей, это в строго адиабатических условиях изменило бы температуру всего лишь на 4—6°. Фактически приходится иметь дело с ΔT , которые на 1, а часто и на 2 и более порядка меньше этой величины, поэтому и. о. всегда протекает при строго изотермичном режиме. При и. о. не изменяется ни общее число молекул, ни химический состав фаз, ни межмолекулярные взаимодействия внутри последних, поэтому объем системы при и. о. остается строго постоянным, $dv = 0$. Благодаря $dv = 0$ и $\Delta T \cong 0$ выводы работ (^{5,6}) полностью и безоговорочно применимы к и. о., за исключением немногих особых случаев, на которых мы здесь не будем останавливаться. В частности, к и. о. строго применимо уравнение (3) для перехода от статики к динамике. Это делает возможным по зависимости изотопного состава компонентов от l и w определять вид отправного уравнения кинетики для статического случая и по последнему рассчитывать динамические уравнения и. о. в потоке.

Как было показано (²), для разнообразных гомогенных и гетерогенных процессов обмена между молекулами, содержащими по одному атому соответствующего изотопа (или по нескольку атомов в совершенно аналогичном положении в молекуле), типа



изменение со временем ρ_A и ρ_B , т. е. удельного содержания молекул AX^* и BX^* с необычным изотопом X^* :

$$\rho_A = \frac{[AX^*]}{[AX] + [AX^*]}, \quad \rho_B = \frac{[BX^*]}{[BX] + [BX^*]}, \quad (5)$$

может быть выражено уравнениями

$$\rho_A = \rho [1 - \exp(-kt)], \quad \rho_B = \rho \left[1 + \frac{N_A}{N_B} \exp(-kt) \right], \quad (6)$$

где ρ — удельное содержание изотопа X^* при равнораспределении, представляющем предельное состояние при равновесии:

$$\rho = \frac{\Sigma^* N_i}{\Sigma N_j}. \quad (7)$$

Здесь Σ^* — общее число меченых молекул, а Σ — общее число всех меченых и немеченых молекул в системе; N_B и N_A — соответственно,

общее число меченых и немеченых молекул ВХ и АХ. Для скорости изменения ρ_A и ρ_B это дает:

$$\frac{d\rho_A}{dt} = -\frac{N_A}{N_B} \frac{d\rho_B}{dt} = k \exp(-kt), \quad (8)$$

или, по (3):

$$\rho_A = \rho [1 - \exp(-kls/w)], \quad \frac{d\rho_A}{dt} = k \exp\left(-\frac{kls}{w}\right) \quad (9)$$

и т. д. В последнее время для и. о. часто применяют кинетическое уравнение

$$Rt = \frac{[A][B]}{[A] + [B]} \ln(1 - F), \quad (10)$$

где R — суммарная скорость изотопного обмена как приводящего, так и не приводящего к ощутимым изменениям распределения изотопов Х между разными формулами: $[A]$ и $[B]$ — концентрации молекул АХ и ВХ, включая и их меченую часть, которые пропорциональны, соответственно, N_A и N_B ;

$$F = \frac{\rho_A - \rho_{A_0}}{\rho_B - \rho_{B_0}} \quad (11)$$

доля и. о. в момент времени t (7).

Вводя τ в уравнение (10), получаем:

$$\ln(1 - F) = \frac{[A] + [B]}{[A][B]} RS \frac{l}{w}. \quad (12)$$

По графикам зависимости логарифмов ρ_A и ρ_B или, соответственно, $\ln(1 - F)$ от l и $1/w$ легко определить константы k и R . Зависимость этих констант от температуры, состава смеси и т. д. позволяет вскрыть подлинную кинетику и. о., скрывающуюся за почти универсальным экспоненциальным законом. Уравнения (9) и (12) дают возможность простого установления диффузионных и промежуточных режимов для гетерогенного и. о.

Изложенные выше соображения показывают, что анализ кинетики и. о. в динамических условиях ничуть не сложнее, чем в статических, и дает такие же возможности проникновения в механизм процесса. В то же время для наименее изученных быстрых реакций обмена динамический метод имеет несомненные преимущества перед статическим, расширяя круг систем, поддающихся количественному исследованию.

Остановимся коротко на кинетике в циркуляционных установках. Благодаря тождественности уравнений статической и динамической кинетики (при замене t на τ) часто применяемые замкнутые циркуляционные установки кинетически равноценны статическим. Действительно, при условии, что длительность проведения обмена в такой установке $t_{\text{цирк}}$ много больше времени контакта, т. е. времени нахождения в реакционном приборе за один пробег τ :

$$t_{\text{цирк}} \gg \tau, \quad (13)$$

в кинетические уравнения входит $t_{\text{цирк}} = n\tau$, где n — число циклов, состоявшихся за время $t_{\text{цирк}}$ от начала опыта. В этом случае постановка τ вместо t и замена t на ls/w незаконна.

Заметим, что замкнутые циркуляционные методы ничего не дают для изучения быстрых процессов и что в случае и. о., протекающего через лабильные неравновесные формы, непрерывные большие τ и те же τ , но составленные из отрезков с перерывами, могут быть неравновесными. Для обнаружения диффузионных и промежуточных режимов циркуляционная методика представляет те же возможности, что и динамическая.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
7 VIII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Е. Брежнева, С. З. Рогинский, А. Н. Шилинский, ЖФХ, 8, 849 (1936); 10, 367 (1937); Н. Е. Брежнева, С. З. Рогинский, Усп. хим., 7, 150 (1938). ² С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, ОХН, 601 (1940). ³ А. И. Бродский, Химия изотопов, М., 1952. ⁴ M. Haissinsky, J. Chim. Phys., 47, 957 (1952). ⁵ С. З. Рогинский, О. М. Тодес, Изв. АН СССР, ОХН, в. 4, 381 (1946); в. 5, 475 (1946). ⁶ О. М. Тодес, там же, в. 4 (1946). ⁷ O. Meyers, J. Prestwood, Сборн. под ред. Wahl and Bonner, Radioactivity Applied to Chemistry, 1951.