

ПРОГРАММА
специального курса *«Кинетика твердофазных реакций»*
для студентов IV курса химического факультета
(специальность 2018)

Пояснительная записка

Настоящий курс, предназначенный для изучения в седьмом семестре, посвящен рассмотрению особенностей кинетики и механизма термостимулированных реакций в твердом теле, теоретического аппарата, используемого для описания указанных процессов, и принципов решения обратных кинетических задач, а также основных экспериментальных методов исследования реакций в твердых телах. Изложение кинетической теории химических превращений в твердом теле дополнено рассмотрением большого числа конкретных экспериментальных примеров, как для модельных систем (разложение карбонатов, термоиндуцированные превращения в фосфатах, др.), так и для практически-важных случаев (синтез ферритов, др.).

Программа курса составлена на базе программ аналогичных специальных курсов, на протяжении многих лет читавшихся на кафедре неорганической химии; при этом она скорректирована с учетом достигнутого прогресса в развитии экспериментальной базы, а также особенностей специализации студентов старших курсов химического факультета.

При изложении закономерностей протекания химических реакций в твердой фазе настоящий курс отталкивается от основных представлений, фундаментальных положений и формально-кинетических описаний, которые излагаются в базовом курсе «Химическая кинетика» (см. *Программы дисциплин по учебным планам специальности Н 03.01.00 «Химия»* — Мн.: БГУ, 2001. — С. 103-104).

Изучение курса «Кинетика твердофазных реакций» не только призвано дать представление о теоретических и методических основах изучения кинетики и механизма химических превращений в твердом теле, но также позволяет познакомить студентов специализации «неорганическая химия» и «химия твердого тела и полупроводников» с методами термического анализа, широко используемыми в настоящее время для идентификации различных химических систем, оценки их термостабильности и решения других химических задач.

ПРОГРАММА КУРСА «КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ»

Введение

Предмет и задачи курса «Кинетика твердофазных реакций». Локализованные химические и физические процессы. Предмет и отличительные признаки топохимии, история создания и основные этапы развития топохимии как науки. Характерные особенности и классификация химических реакций в твердотельных системах. Характеристика реагентов (понятие о нормальном и активном состоянии твердых тел; факторы, определяющие активность твердофазных реагентов; характеристика основных способов активирования твердых тел, влияние структурно-размерных характеристик твердой фазы на ее активность).

1. Теоретические основы кинетического анализа твердофазных реакций

Основные кинетические характеристики (скорость реакции, удельная скорость реакции, индукционный период, температура разложения, формы локализации твердофазной реакции и др.; понятие о макрокинетике твердофазных реакций). Кинетические кривые. Особенности кинетики реакций с участием твердых фаз. Сопоставление кинетических характеристик твердофазных и газофазных реакций. Модели зародышеобразования. Диффузионные модели (кинетические уравнения для диффузионно-контролируемых реакций). Кинетика твердофазных реакций в полидисперсных системах. Модели реакций, лимитируемых процессами на границе раздела фаз. Кинетические модели для реакций «цепного» типа (в частности, для реакций с резко ускоряющимся зародышеобразованием). Понятие о стадийности твердофазных реакций. Параллельные реакции. Последовательные твердофазные реакции (последовательность необратимых стадий, последовательность обратимых стадий, разветвленные последовательности, многостадийные последовательности). Кинетика сложных реакций.

Основные принципы анализа кинетических данных, полученных в неизотермических условиях.

Механизм важнейших твердофазных реакций. Физико-химические факторы, влияющие на механизм реакций с участием твердых тел.

2. Экспериментальные методы исследования кинетики твердофазных реакций

Понятие о непрерывных и периодических методах исследования кинетики реакций с участием твердых тел. Изотермические и неизотермические методы. 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 анализа (термогравиметрия, термогравиметрия по производной (дифференциальная термогравиметрия), дифференциальный термический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия). Газоаналитические методы (масс-спектрометрия, газовая хроматография).

3. Планирование кинетического исследования и интерпретация полученных результатов

Приготовление образцов и их предварительная обработка. Постановка кинетических экспериментов. Влияние атмосферы на результаты кинетического анализа.

Основные кинетические уравнения, обычно используемые при анализе изотермических реакций с участием твердых веществ. Проверка адекватности описания изотермиче-

ских кинетических данных теоретическими уравнениями. Выбор кинетического уравнения. Применение кинетических уравнений к описанию отдельных участков кривой «степень превращения - время». Интерпретация кинетических наблюдений. Влияние давления на скорость твердофазных реакций. Зависимость скорости реакции от температуры. Физический смысл и расчет значения аррениусовских параметров.

Сравнительный анализ результатов кинетического исследования, полученных с помощью изотермических и неизотермических методов исследования. Надежность кинетических параметров, полученных из данных неизотермических измерений.

4. Общая характеристика и кинетические параметры некоторых твердофазных реакций

Особенности реакций разложения твердых веществ. Дегидратация кристаллогидратов. Реакции разложения бинарных соединений и гидроксидов. Разложение солей металлов. Разложение аммонийных солей. Разложение координационных соединений. Разложение твердых растворов и двойных солей.

Разложение твердых веществ, катализируемое твердой фазой.

Характеристика и механизмы реакций взаимодействия твердых веществ.

Особенности кинетики реакций в системе «газ - твердое тело». Кинетика реакций с нулевой начальной скоростью (восстановление оксидов металлов, окисление металлов, сульфидирование металлов и солей и др.). Кинетика реакций с ненулевой начальной скоростью (восстановление оксидов металлов, окисление солей, сульфидирование солей, металлов и оксидов, окисление металлов и сплавов).

Особенности кинетики реакций, локализованных на границе «твердое тело-жидкость». Кинетические закономерности и механизмы фотохимических и радиационно-химических превращений, а также сопряженных с ними термоиндуцированных реакций в твердотельных системах.

ТЕМЫ СЕМИНАРСКИХ ЗАНЯТИЙ

1. Сопоставление кинетических особенностей твердофазных реакций и реакций в газовой фазе.
2. Теоретические модели реакций в твердой фазе.
3. Исследование кинетики твердофазных реакций и комплексный термический анализ.
4. Планирование и постановка кинетического эксперимента в случае твердофазных реакций.
5. Применение основных алгоритмов кинетического анализа к исследованию твердофазных реакций (на примере модельных реакций: термического разложения моноаммиаката бромида лития, сульфида меди (II), кристаллогидратов дитионатов магния, кальция, стронция и бария, а также дегидратации смешанных гидроксидов).

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. — М.: Мир, 1983. — 360 с.
2. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. — М.: Химия, 1978. — 360 с.
3. Продан Е.А. Неорганическая топохимия. — Мн.: Наука и техника, 1986. — 240 с.
4. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. — М.: Мир, 1972. — 555 с.
5. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. — М.: Наука, 1980. — 323 с.
6. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. — М.: Мир, 1976. — 400 с.
7. Яцимирский К.Б. Кинетические методы анализа. — М.: Химия, 1967. — 200 с.
8. Экспериментальные методы химической кинетики / Под. ред. Н.М. Эмануэля, М.Г. Кузьмина. — М.: Издательство Московского университета, 1985. — 385 с.
9. Уэндландт У. Термические методы анализа. — М.: Мир, 1978. — 526 с.
10. Шестак Я. Теория термического анализа. — М.: Мир, 1987. — 456 с.
11. Химия твердого состояния / Под. ред. В.Гарнера. — М.: Издательство иностранной литературы, 1961. — 545 с.
12. Гилевич М.П., Покровский И.И. Химия твердого тела. — Мн.: Университетское, 1985. — 192 с.
13. Александров Л.Н. Кинетика образования и структуры твердых слоев. — Новосибирск: Наука (Сибирское отделение), 1972. — 228 с.
14. Болдырев В.В. Реакционная способность твердых веществ (на примере реакций термического разложения). — Новосибирск.: Издательство Сибирского отделения РАН, 1997. — 303 с.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Погорелов А.Г. Обратные задачи нестационарной химической кинетики. — М.: Наука, 1988. — 392 с.
2. Рябых С.М. Химия твердого тела. — Кемерово. Издательство КемГУ. 1980. — 90 с.
3. Киперман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. — М.: Наука, 1964. — 605 с.
4. Захарьевский М.С. Кинетика химических реакций. — Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1959. — 167 с.
5. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. — М.: Мир, 1985. — 263 с.
6. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. — М: Госстройиздат, 1961. — 424 с.
7. Гетерогенные реакции и реакционная способность / Под. ред. М.М. Павлюченко, И.Г. Тищенко. — Мн.: Издательство «Высшая школа», 1964. — 300 с.
8. A collection of invited papers on celebration of Volume 200 of Thermochemica Acta // Thermochemica Acta / Ed. by W.W.Wendlandt. — 1993. — Vol. 200. — 498 p.
9. Кинетика и механизм реакций в твердой фазе // Сборник научных трудов. — Кемерово: изд-во Кемеровского госуниверситета, 1982. — 223 с.
10. Химия твердого состояния // Межвузовский сборник трудов. — Кемерово: Изд-во Кемеровского госуниверситета, 1982. — 215 с.
11. Тезисы докладов VIII совещания по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Черноголовка, 1982. — 337 с.
12. Тезисы докладов X совещаний по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Черноголовка, 1989. — Т. I. — 224 с.
13. Тезисы докладов X совещаний по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Черноголовка, 1989. — Т. II. — 260 с.
14. Тезисы докладов XI совещаний по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Черноголовка, 1992. — Т. I. — 224 с.
15. Тезисы докладов XI совещаний по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Черноголовка, 1992. — Т. II. — 368 с.

16. Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле // Шестое Всесоюзное Собрание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле: Расширенные тезисы докладов. Минск 10-13 сентября 1975 г. — Минск, 1975. — 405 с.
17. Башкиров Л.А., Паньков В.В. Механизм и кинетика образования ферритов. — Мн.: Наука и техника, 1988. — 262 с.
18. Диффузия, сорбция и фазовые превращения в процессах восстановления металлов / Под. ред. Н.В. Агеева. — М.: Наука, 1981. — 227 с.
19. Фаст Дж.Д. Взаимодействие металлов с газами. — М.: Metallurgia, 1975. — 350 с.
20. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. — М.: Мир, 1969. — 392 с.
21. Криохимия / Под. ред. М. Москович, Г. Озина. — М.: Мир, 1979. — 595 с.