

Теория физико - химических процессов  
в конденсированных фазах и  
сверхкритические флюиды.

Ю. К. Товбин

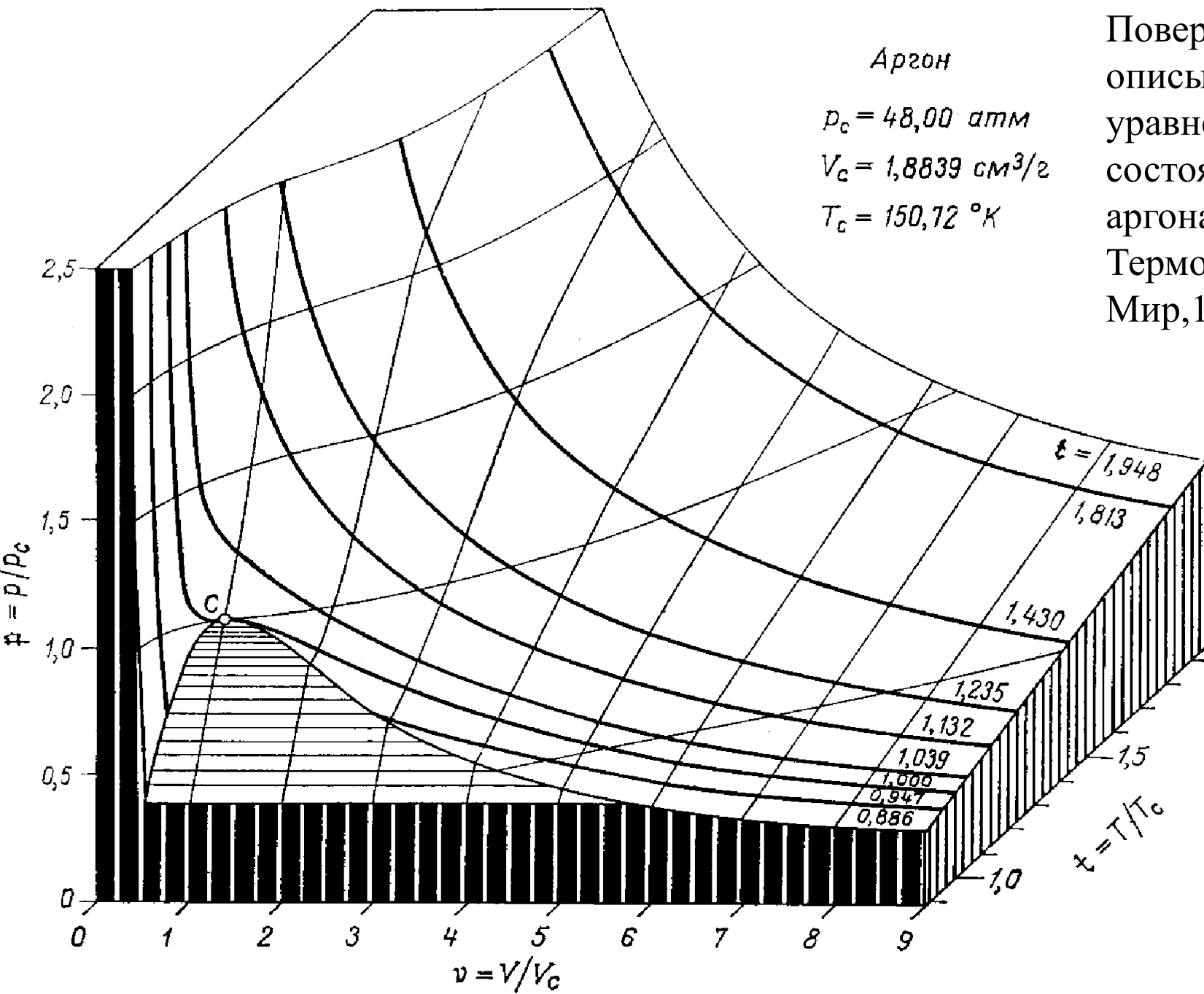
ГНЦ РФ «НИФХИ им. Л. Я. Карпова»

[tovbin@cc.nifhi.ac.ru](mailto:tovbin@cc.nifhi.ac.ru)

09-03-2009

# Содержание

1. Введение
2. Существующие теоретические методы
3. Многостадийные процессы и типы элементарных стадий на атомно-молекулярном уровне
4. Теория абсолютных скоростей реакций для конденсированных фаз
5. Эффекты корреляции и самосогласованность описания кинетики и равновесия
6. Какие молекулярные факторы учитывает теория
7. Приложения теории
8. Перспективы молекулярного моделирования



Аргон

$$p_c = 48,00 \text{ атм}$$

$$V_c = 1,8839 \text{ см}^3/2$$

$$T_c = 150,72 \text{ }^\circ\text{К}$$

Поверхность,  
описываемая  
уравнением  
состояния для  
аргона (Р.Кубо,  
Термодинамика,  
Мир,1970.с.26)

## 2. Существующие теоретические методы.

1. Термодинамика

2. Молекулярная теория

Интегральные уравнения

Дискретные функции распределения

(модель решеточного газа)

3. Численный эксперимент

Метод Монте-Карло

Метод молекулярной динамики

### 3. Многостадийные процессы и типы элементарных стадий на атомно-молекулярном уровне

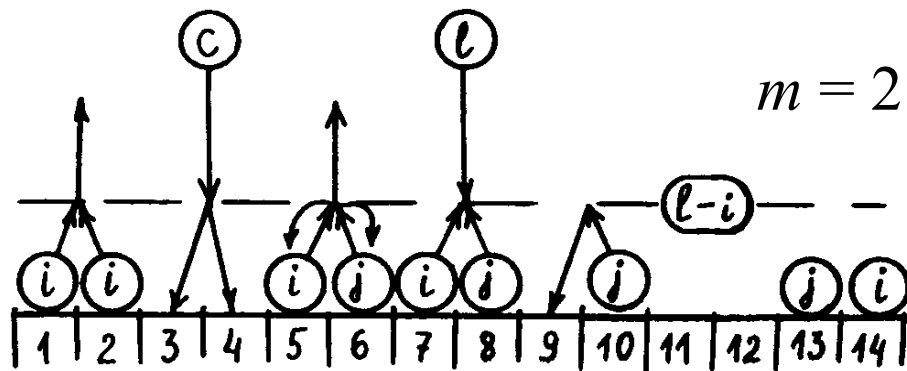
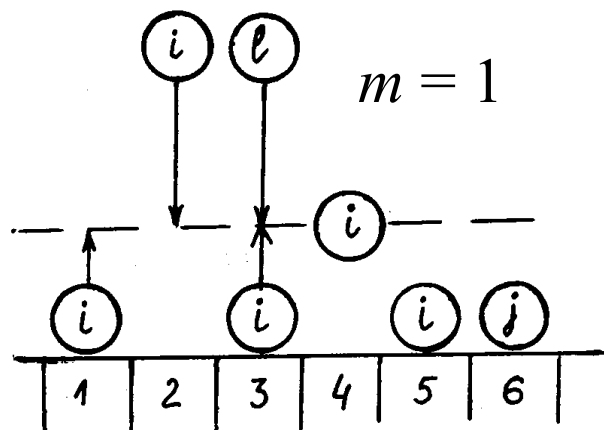
*Многостадийность процессов.* Подавляющее число физико-химических процессов являются многостадийными, так как для любой реакции нужен транспорт реагентов. Теория ориентирована на широкий круг адсорбционных, каталитических, мембранных, экстракционных и др. процессов.

*Каждая стадия* - элементарная реакцию или элементарный процесс миграции частиц, в ходе которого изменяется пространственное положение компонентов реакционной системы. Этими частицами могут быть реагенты и/или атомы твердого тела.

Выражения для скоростей в прямом и обратном направлениях элементарной реакции должно быть **самосогласованными** с описанием равновесия реакционной системы: из условия равенства скоростей в прямом и обратном направлениях элементарной реакции должно вытекать уравнение равновесного распределения молекул в реакционной системе.

*Задача кинетической теории* состоит в разработке методов расчета скорости суммарного многостадийного процесса на основе знания скоростей элементарных стадий.

# Типы элементарных одно- и двухузельных реакций



## Стадии

1. Десорбции без ассоциации или изменение внутренних состояний частицы
2. Адсорбции без диссоциации
3. Реакция частицы по ударному механизму

1. Десорбция с ассоциацией
2. Адсорбция с диссоциацией
3. Реакция по обменному механизму
4. Реакция двух частиц по ударному механизму
5. Миграция частицы в соседний свободный центр

Частицы на поверхности – адсорбированные частицы.  
Штриховая линия – положение активированных комплексов.

## 4. Теория абсолютных скоростей реакций Эйринга

Используется закон действующих масс

$$U_{AB} = K_{AB} n_A n_B, \quad K_{AB}^* = \kappa \frac{kT}{h} \frac{F_{AB}^*}{F_A F_B} \exp(-E_{AB} / kT)$$

где  $n_i$  – концентрация реагента  $i$ ,

$K_{AB}$  – константа скорости, выражаемая через высоту энергетического барьера  $E_{AB}$ ,

$F_{A,B}$  и  $F_{AB}^*$  статистические суммы исходных молекул  $A$  и  $B$  и активированного комплекса,

$\kappa$  – трансмиссионный коэффициент,  $k_B$  – константа Больцмана,  $T$  – абсолютная температура;  $h$  — постоянная Планка.

Для неидеальных реакционных систем скорости элементарных реакций записываются как

$$K_{ij} = K_{ij}^* \alpha_i \alpha_j / \alpha_{ij}^*,$$

$\alpha_i = a_i / n_i$  – коэффициент активности молекул сорта  $i$ ,

$a_i$  – активность компонента  $i$ ,

$\alpha_{ij}^*$  – коэффициент активности активированного комплекса,

$K_{ij}^*$  – константа скорости реакции в идеальной системе.

Величина  $a_i$  зависит от всех концентраций компонентов раствора и от всех их молекулярных свойств, в том числе, от энергий межмолекулярного взаимодействия. Поэтому через коэффициенты активности константа скорости “зацепляется” за все физико-химические свойства реакционной системы.

См. С. Г. Энтелис – Р. П. Тигер, Кинетика реакций в жидкой фазе, 1973, и Е.А. Мелвин-Хьюз, Равновесие и кинетика реакций в растворах, 1975.

Противоречия:

- 1) В случае отсутствия равновесия не существует самого понятия химического потенциала  $\mu_i$ .
- 2) Величина  $\alpha_{ij}^*$  не всегда может быть определена и обоснована. Для ее построения требуется усреднение по возможным состояниям окружения (по соседним молекулам), тогда как смена соседа меняет условия протекания реакции.

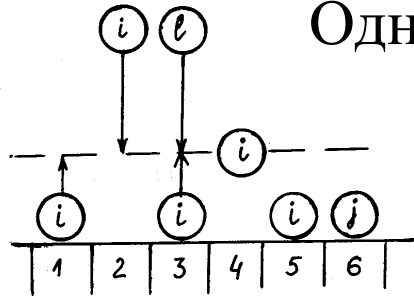
Выход из этой ситуации возможен только через прямой учет молекулярных взаимодействий и отказ от термодинамических связей. Переход на молекулярные модели занял ~ 40 лет (1974-1980).



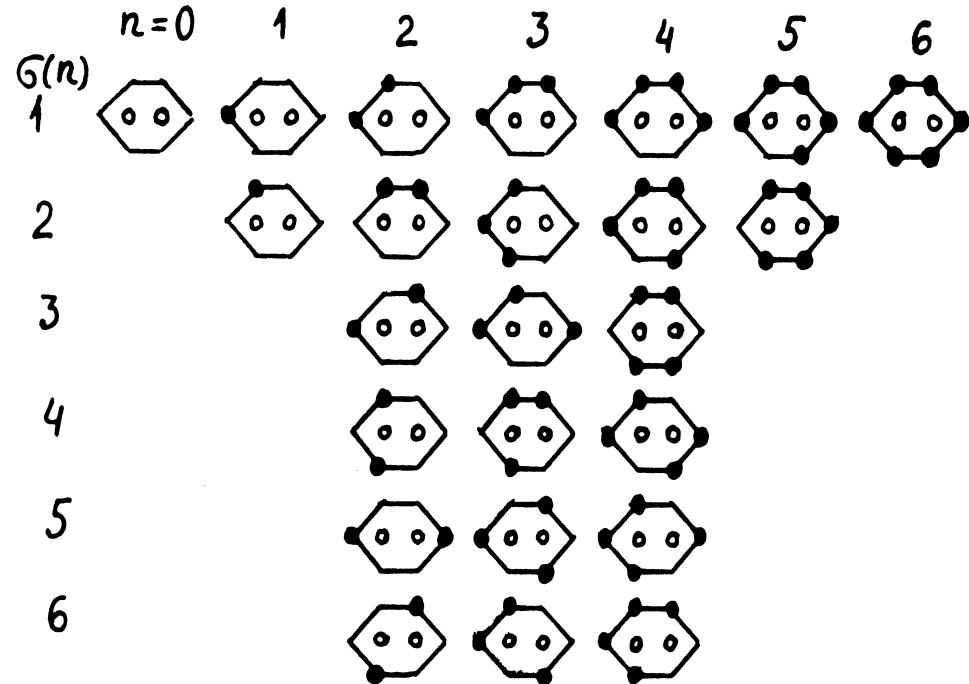
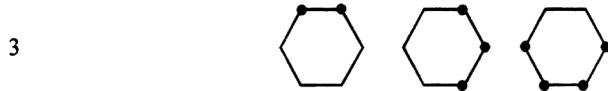
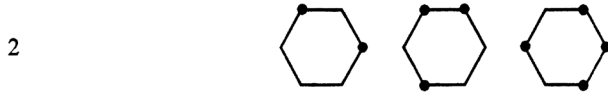
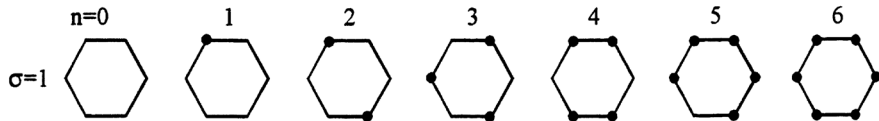
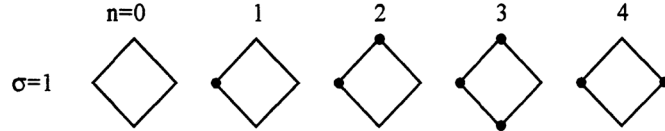
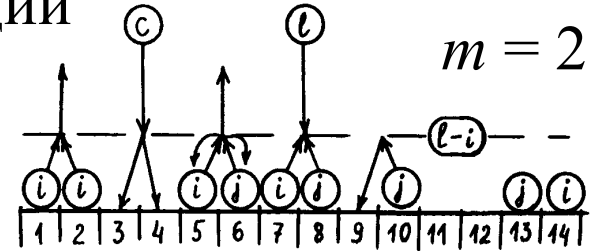
# Основы теории абсолютных скоростей реакций для конденсированных фаз

## Одно- и двухузельные стадии

$m = 1$

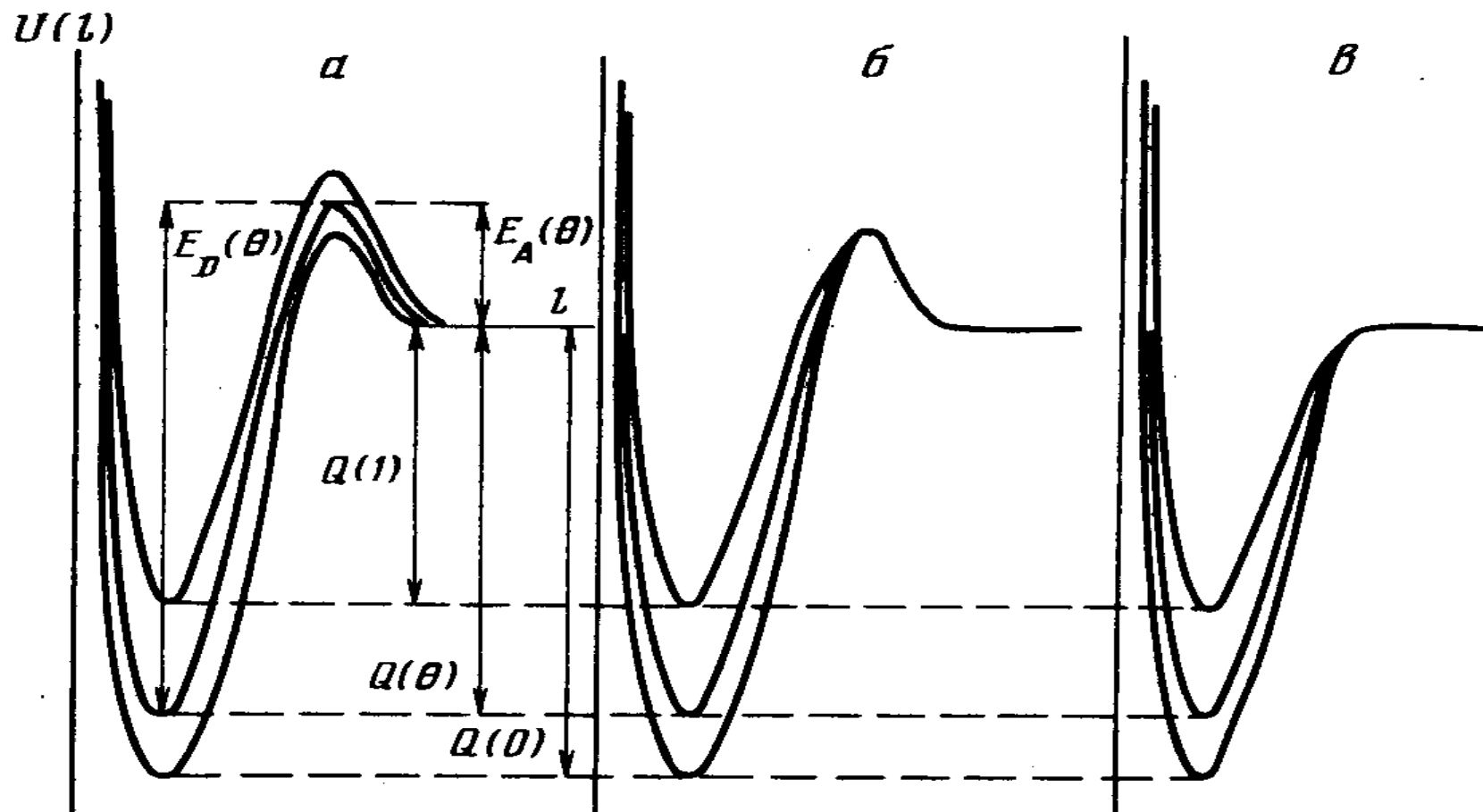


$m = 2$

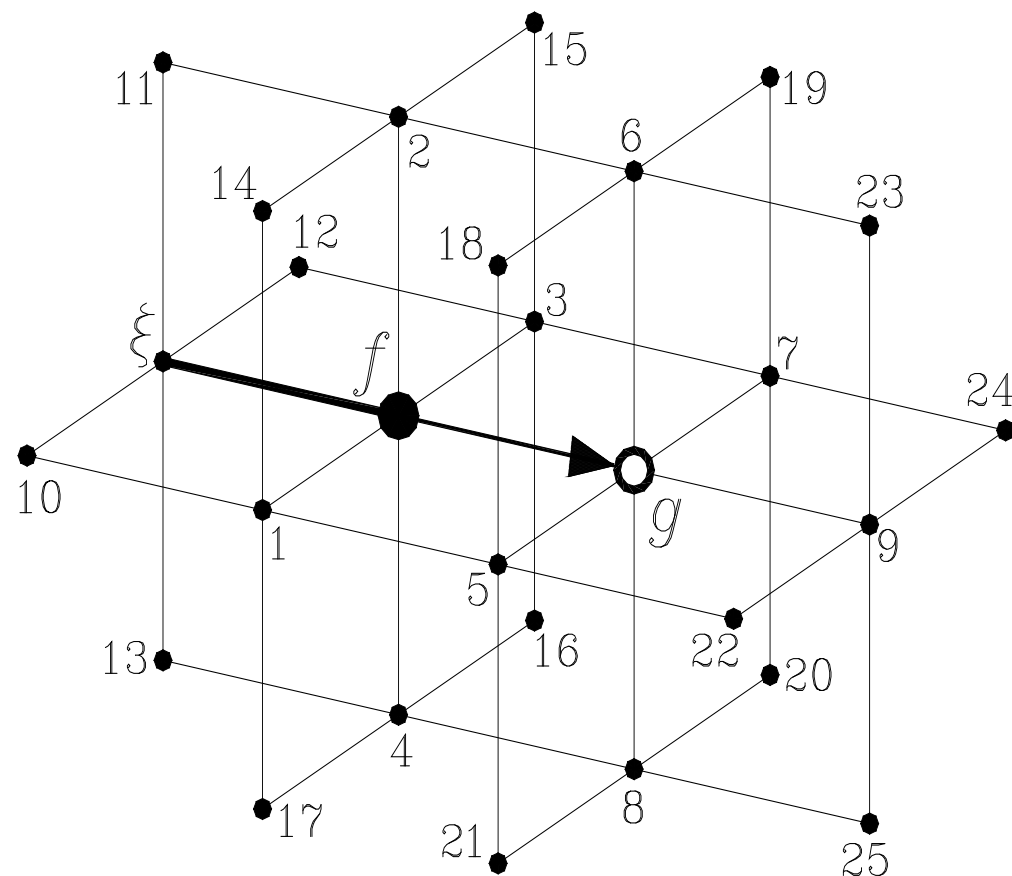


Конфигурации частиц в первой координационной сфере центральной частицы для двумерных решеток с  $z = 4$  и  $6$  и вокруг двух центральных частиц для решетки с  $z = 4$ .

Потенциальные кривые адсорбции  $U(l)$ ,  $l$  — расстояние от поверхности, в модели переходного состояния (а) и в модели столкновений для  $E_A > 0$  (б) и  $E_A = 0$  (в),  $E_A$  и  $E_D$  — энергии активации адсорбции и десорбции,  $Q(\theta) = E_D - EA$  — теплота адсорбции при степени заполнения поверхности  $\theta$ .



# Схема перескока частицы между соседними узлами решеточной системы

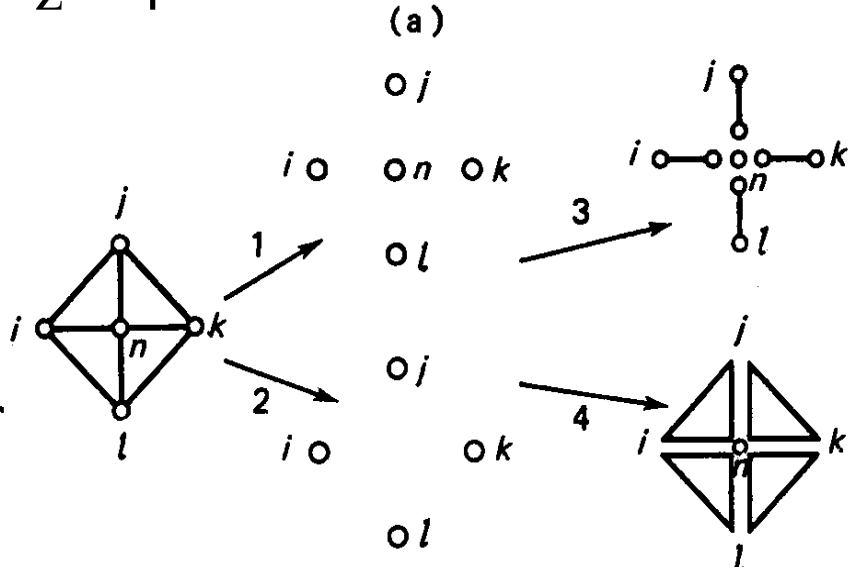


Для расчета скорости перескока молекулы из центрального узла  $f$  в соседний свободный узел  $g$  необходим самосогласованный расчет многочастичных вероятностей реализации разных конфигураций соседних молекул. В этом состоит главная задача теории.

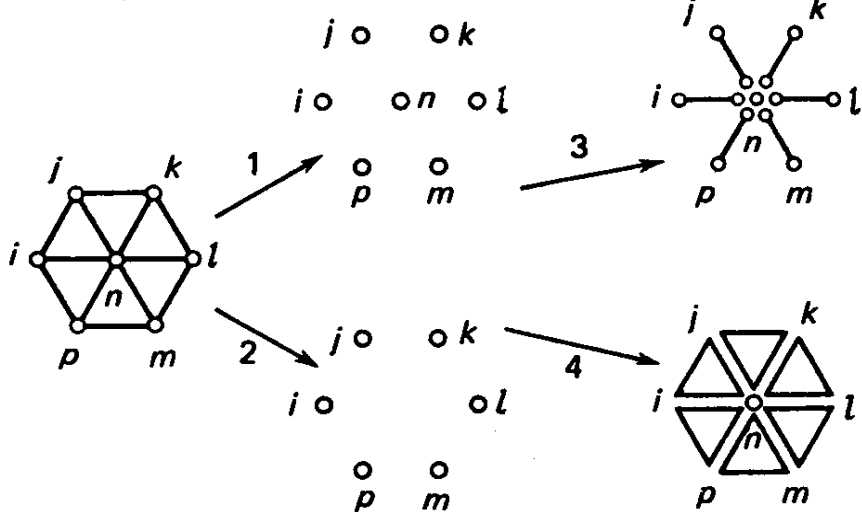
Возможны два варианта влияния окружения на механизм перескока: через прямые столкновения или через генерацию активационного возбуждения термостата.

# Схема аппроксимации вероятностей многочастичных конфигураций частиц через вероятности их унарные, парные и тройные конфигурации

$z = 4$



$z = 6$



Приближенные способы расчета многочастичных конфигураций соселних молекул для двумерных решеток  $z = 4$  (a) и 6 (b):

- 1 — приближения среднего поля и хаотическое;
- 2 — полиномиальное приближение;
- 3 — квазихимическое приближение;
- 4 — учет непрямых корреляций в квазихимическом приближении и учет тройных корреляций.

# Структура кинетических уравнений процессов, включающих реагенты разной подвижности

Схема процесса окисления оксида углерода  $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

Стадии процесса :  $\alpha=1, m = 1, \text{CO} + \text{Zv}_f \leftrightarrow \text{ZCO}_f$

$\alpha=2, m = 2, \text{O}_2 + \text{Zv}_f + \text{Zv}_g \leftrightarrow \text{ZO}_f + \text{ZO}_g$ ;  $\alpha=3, m=2, \text{ZO}_f + \text{ZCO}_g \rightarrow \text{Zv}_f + \text{Zv}_g + \text{CO}_2$

$\alpha=4, m = 2, \text{ZCO}_f + \text{Zv}_g \leftrightarrow \text{Zv}_f + \text{ZCO}_g$ ;  $\alpha=5, m=2, \text{ZO}_f + \text{Zv}_g \leftrightarrow \text{Zv}_f + \text{ZO}_g$

Стадии  $\alpha = 1$  и  $2$  – адсорбции и десорбции, стадия  $3$  – каталитическая реакция,  $\alpha = 4$  и  $5$  – поверхностная миграция;  $\text{Z}_f$  – активный центр  $f$ .

Уравнения на вероятности заполнения узлов (локальные концентрации)

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau}(\theta_f^{CO}) = & U_f^V(\alpha=1) - U_f^{CO}(\alpha=1) - \sum_{fg} U_{fg}^{CO-O}(\alpha=3) \\ & + \sum_{g \in \text{Z}_f} [U_{fg}^{v-CO}(\alpha=4) - U_{fg}^{CO-vg}(\alpha=4)] \end{aligned}$$

Скорость одноузельного процесса  $U_f^i$ :  $U_f^i(\alpha) = K_f^i \theta_f^i \Lambda_f^i$

Скорость двухузельного процесса  $U_{fg}^{ij}$ :  $U_{fg}^{ij}(\alpha) = K_{fg}^{ij} \exp(-\beta \varepsilon_{fg}^{ij}) \theta_{fg}^{ij} \Lambda_{fg}^{ij}$

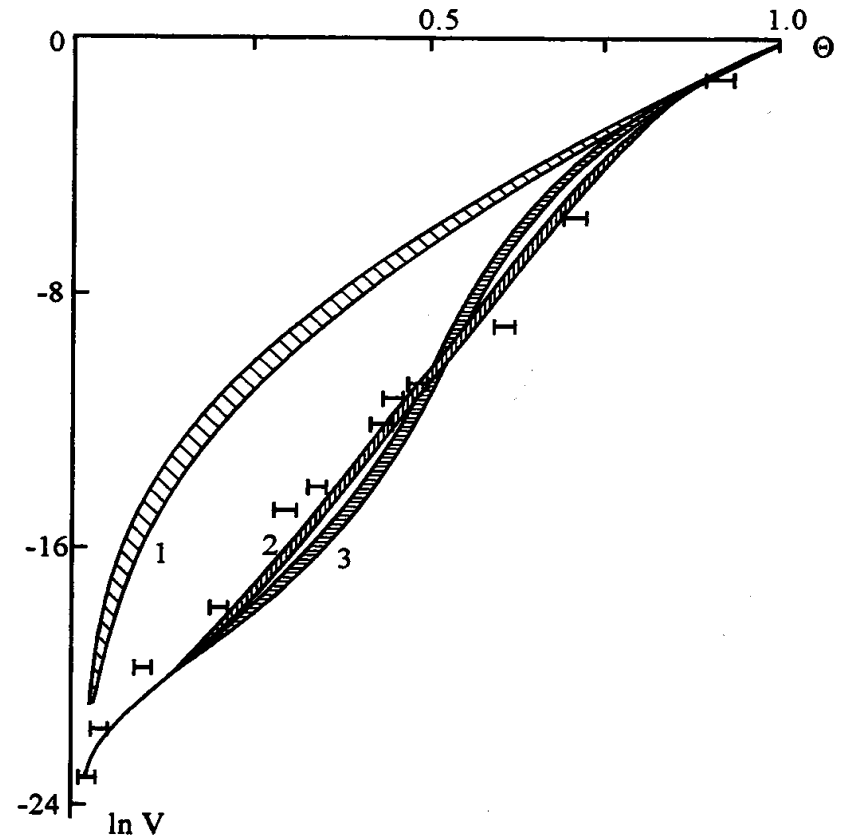
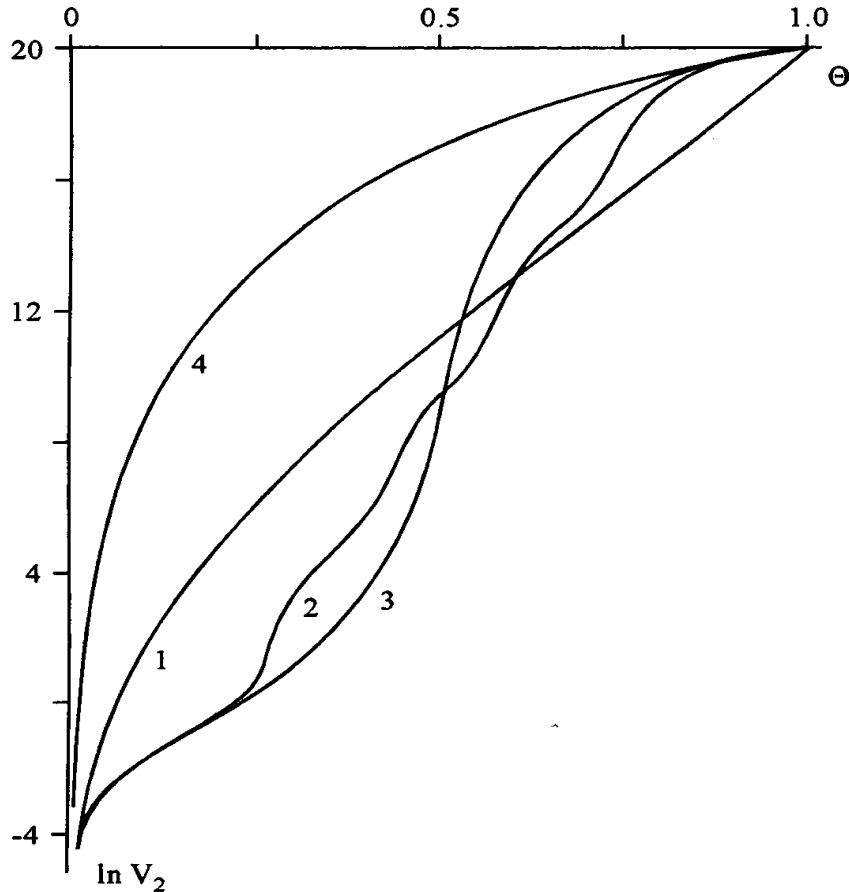
$$\Lambda_f^i = \prod_{g \in \text{Z}_f} S_{fg}^i \quad \Lambda_{fg}^{ij} = \prod_{h \in \text{Z}_f - 1} S_{fh}^i \prod_{h \in \text{Z}_g - 1} S_{gh}^j \quad S_{fg}^i = \sum_{j=1}^s (1 + t_{fg}^{ij} x_{fg}^{ij*})$$

$$x_{fg}^{ij} = \exp\{\beta(\varepsilon_{fg}^{ij*} - \varepsilon_{fg}^{ij})\} - 1 \quad t_{fg}^{ij} = \theta_{fg}^{ij} / \theta_f^i$$

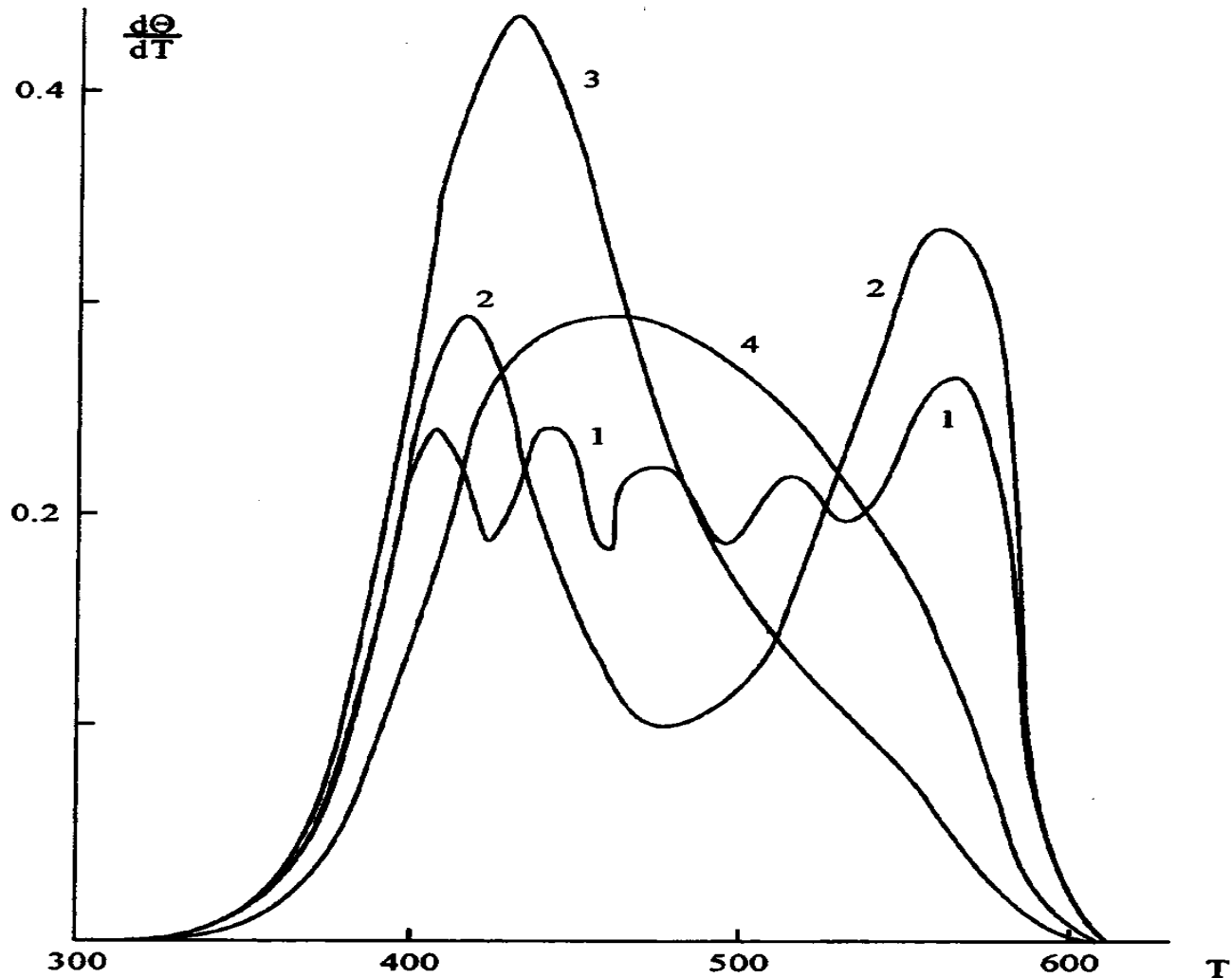
## 5. Эффекты корреляции

Влияние приближения учета межмолекулярных взаимодействий на вид скорости десорбции : эффекты корреляции учитываются в приближениях полиномиальном (2) и квазихимическом (3), и не учитываются в приближениях молекулярного поля (1) и хаотическом (4).

Описание скорости десорбции К – W, рассчитанные в приближениях хаотическом (1), полиномиальном (2) и квазихимическом (3).



Влияние учета эффектов корреляции на вид ТДС, рассчитанных в полиномиальном (1), квазихимическом (2), хаотическом (3) и среднего поля (4) приближениях.



## 5. Самосогласованность описания кинетики и равновесия

**Самосогласованность** описания стадии  $A + B \rightleftharpoons C + D$  означает, что из условия равенства скоростей  $U_{AB} = U_{CD}$  в прямом и обратном направлениях элементарной реакции должны вытекать уравнения равновесного распределения молекул в реакционной системе (химического и межфазного равновесия).

Доказано:

теория обеспечивает самосогласованное описание динамики и равновесия на всех пространственных масштабах для любых плотностей, температур, интенсивностей латеральных взаимодействий и внешних полей только в случае учета эффектов корреляции как минимум для ближнего порядка.

В противном случае условие самосогласованность нарушается, поэтому приближения среднего поля и хаотическое не могут быть использованы для описания динамики в плотных фазах.



## 6. Физические факторы, учитываемые кинетической теорией атомно-молекулярных процессов в конденсированных фазах

- 1) неоднородность поверхности или объема твердых тел,
- 2) взаимное влияния ад- и абсорбированных частиц,
- 3) разные размеры частиц и блокировка реагентами нескольких адсорбционных центров,
- 4) ограниченной скорости подвижности реагентов,
- 5) перестройка поверхности и/или объема твердых тел,
- 6) внешние поля, и
- 7) большие давления в газовой фазе.

А) Выражения для расчета **разных типов стадий** согласованы между собой.

В) Выражение для скорости **каждой реакции** учитывает все **реальные свойства системы** во всем диапазоне плотностей и температур.

## КИНЕТИКА СИНТЕЗА АММИАКА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

М. И. Темкин

Как известно, промышленный процесс синтеза аммиака осуществляется обычно при давлении около 300 атм или более высоком, на железном катализаторе, промотированном окисью алюминия и окисью калия. В работе В. М. Пыжева и автора [1] было установлено уравнение кинетики синтеза на катализаторе указанного типа:

$$\omega = k_1 P_{N_2} \left( \frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^\alpha - k_2 \left( \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^\beta. \quad (1)$$

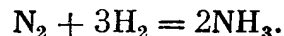
Здесь  $\omega$  — наблюдаемая скорость реакции, равная разности скоростей синтеза и распада аммиака,  $P_{N_2}$  — парциальное давление азота в реагирующей смеси и т. д.,  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости синтеза и распада аммиака,  $\alpha$  и  $\beta$  — постоянные, причем

$$\alpha + \beta = 1. \quad (2)$$

Константы скорости  $k_1$  и  $k_2$  связаны уравнением:

$$\frac{k_1}{k_2} = K, \quad (3)$$

где  $K$  — константа равновесия



В работах С. Л. Кипермана и автора [2—4] показано, что уравнение (1) передает также кинетику синтеза аммиака на молибденовом, вольфрамовом и ряде других катализаторов. В большинстве случаев

$$\alpha = \beta = \frac{1}{2}.$$

В работе было учтено:

1) Неидеальность газовой фазы,

2) Неидеальность системы адсорбированных частиц,

3) Влияние неидеальности адсорбированных частиц на кинетику элементарных стадий,

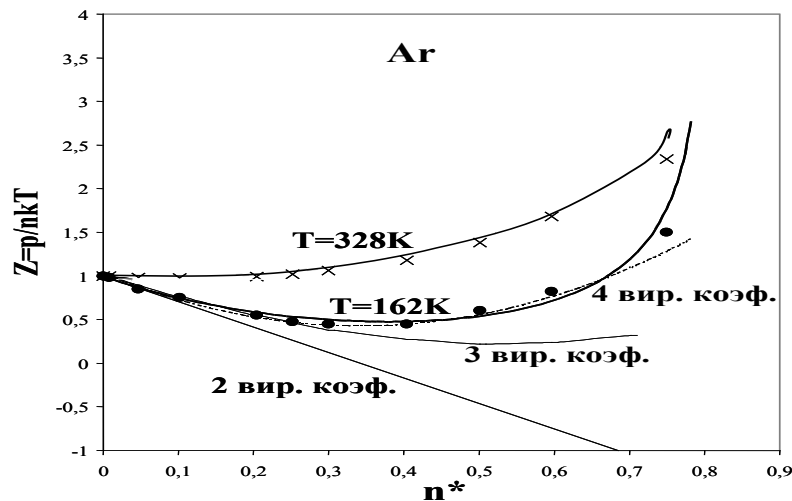
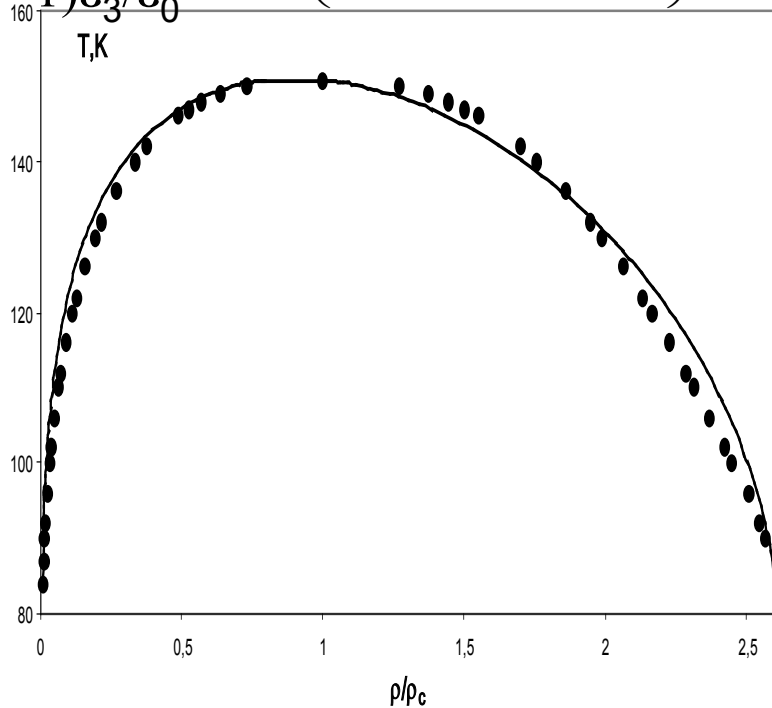
4) Неоднородность поверхности катализатора.

## 7. Приложения теории процессов в конденсированных фазах.

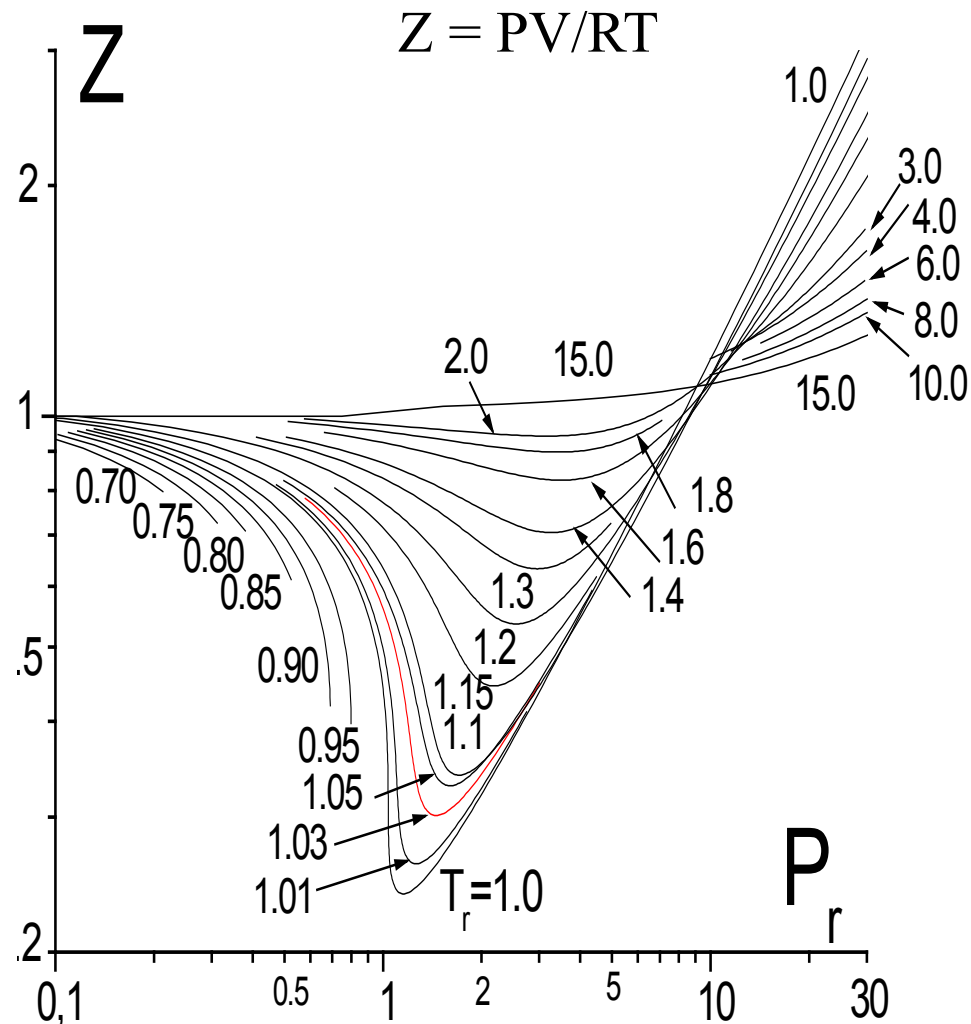
- (а) Объемные фазы и уравнение состояния. Обобщенные сжимаемости. Область применимости МРГ.
- (б) Поверхностные процессы: адсорбция и десорбция, каталитические процессы.
- (в) Кристаллизация и образование новых фаз.
- (г) Мембранные процессы. Обобщенные зависимости для коэффициентов самодиффузии и взаимной диффузии.
- (д) Пористые системы. Фазовые диаграммы.
- (е) Микроскопическая гидродинамика.

# Фазовая диаграмма и коэффициент сжимаемости аргона при $T = 168$ и $328$ К

$$\varepsilon_{AA}(r) = 4\varepsilon_{ef} \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right), \quad \varepsilon_{ef} = \varepsilon_0 (1 - d_{tr} \Delta_{1r} t_{AA}) (1 - uT), \quad d_{tr} = 0.2(z - 1) \varepsilon_3 / \varepsilon_0$$

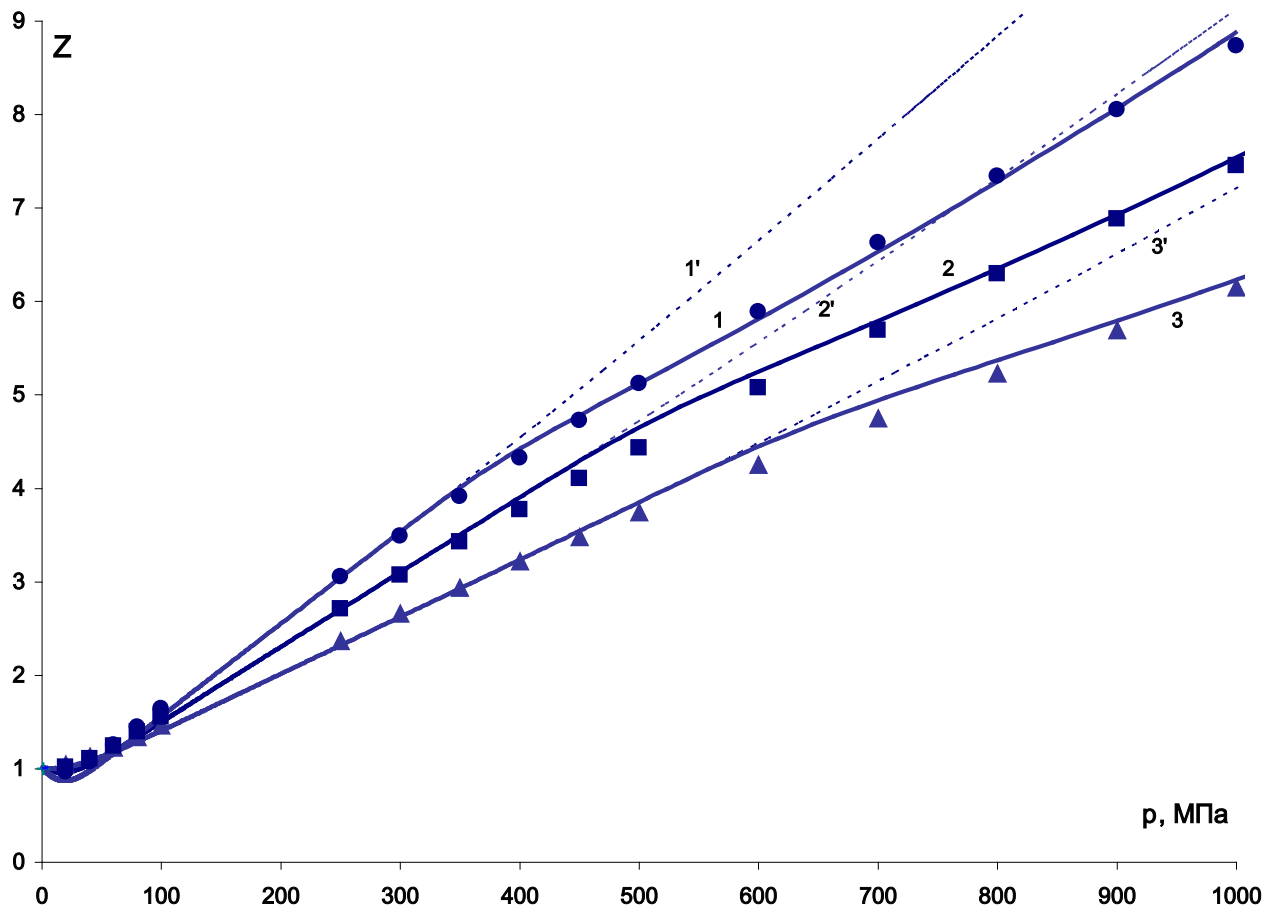


## Обобщенная сжимаемость 28 газов



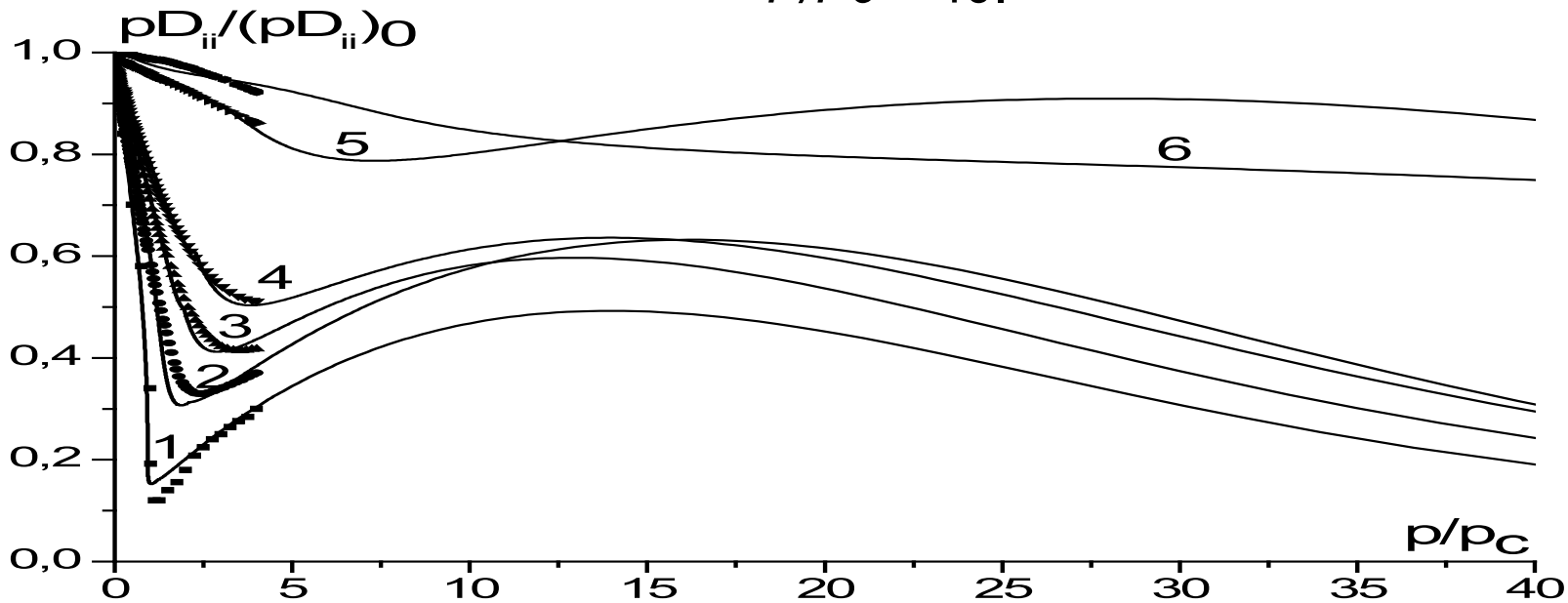
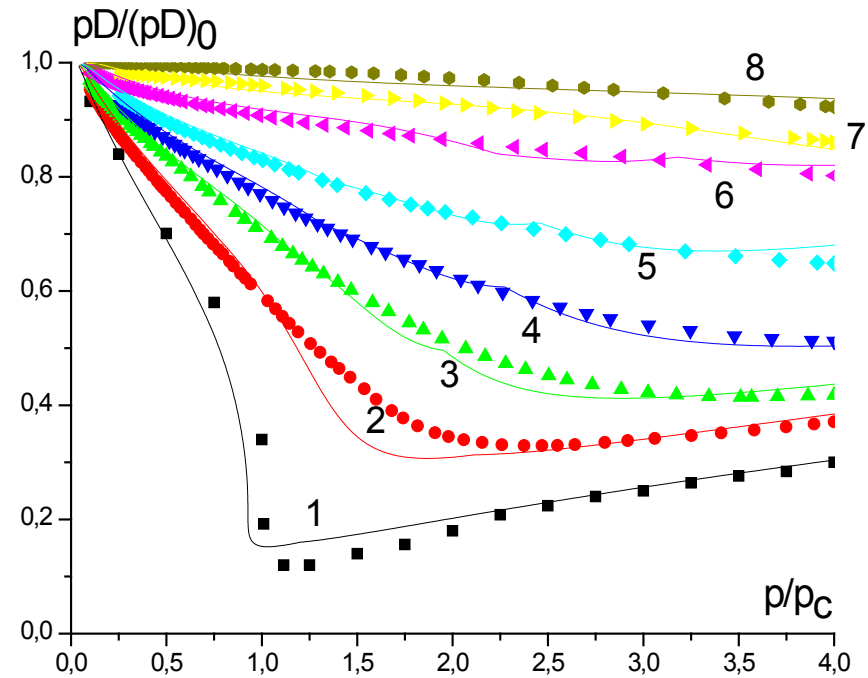
Теория воспроизводит семейство кривых с точностью до 3 – 4%

Учет сжимаемости молекул при высоких давлениях.  
 Зависимость коэффициента сжимаемости аргона  $Z$  от давления  $P$  с  
 учетом (сплошные кривые) и без учета (штриховые кривые)  
 концентрационной зависимости диаметра частицы  $\sigma$  при  $T = 308$  К  
 (1), 373 К (2), 473 К (3); значки - эксперимент *Robertson S.L., Babb*  
*S.E. Isotherms of nitrogen to 400°C and 10000 bars // J. Chem. Phys.*  
 M.50. N10. 1969.



# Коэффициент самодиффузии

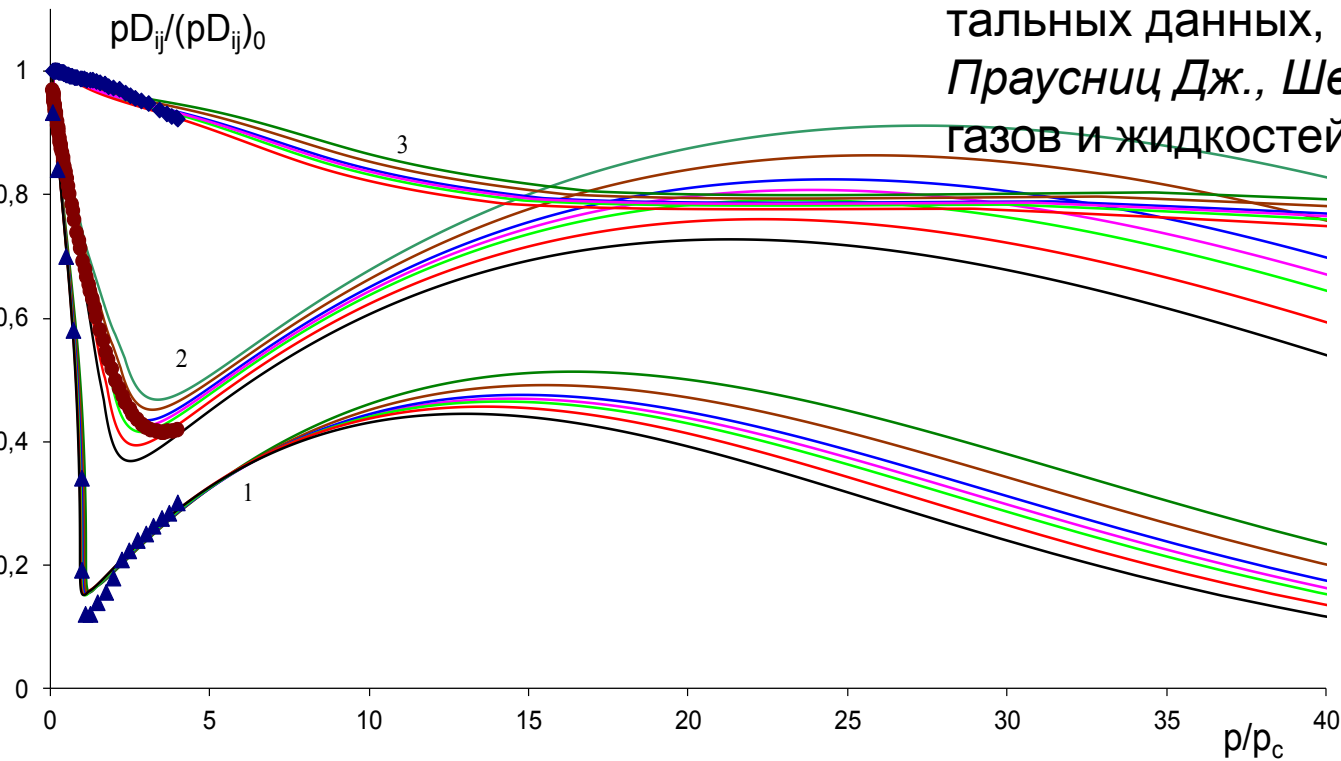
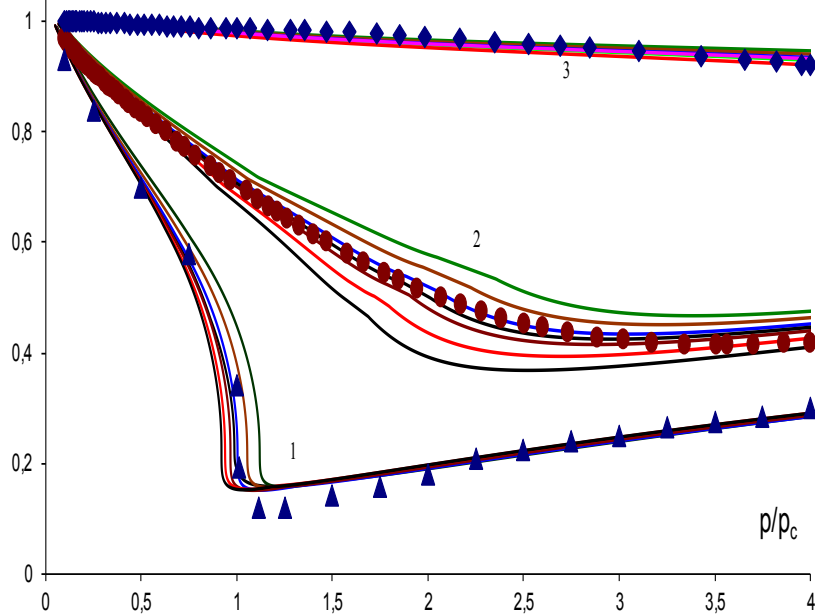
Обобщенная диаграмма коэффициента самодиффузии (расчет – сплошные кривые, эксперимент Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.:Химия, 1982 – значки).  
при  $\tau = 1.0$  (1), 1.1 (2), 1.2 (3), 1.3 (4), 1.4 (5), 1.6 (6), 2 (7) и 3 (8); а - для диапазона давлений  $P/P_c < 4$ , б – для более широкого диапазона давлений  $P/P_c < 40$ .



# Коэффициент взаимной диффузии

Обобщенные диаграммы

коэффициентов взаимной диффузии смеси Ar-N<sub>2</sub> при  $\tau = 1.0$  (1), 1.3 (2) и 3.0 (3) для значений мольной доли азота  $x_{N_2} = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$  в диапазоне давлений  $P/P_c < 4$  (а) и  $P/P_c < 40$  (б). В пучке кривых для каждого значения  $\tau$  мольная доля  $x_{N_2}$  растет снизу вверх. Значки – значения, полученные пересчетом экспериментальных данных, по правилам Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей .Л.:Химия, 1982.



# Процесс окисления молекул СО на платиновых металлах

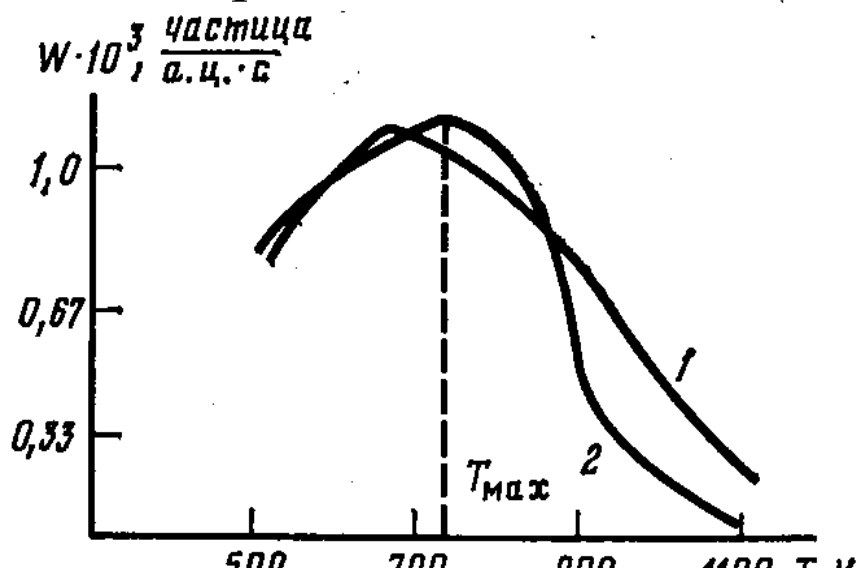
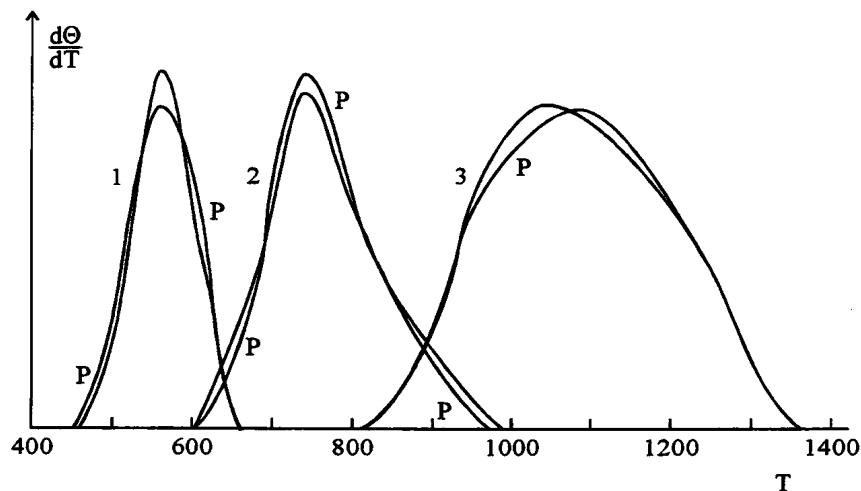
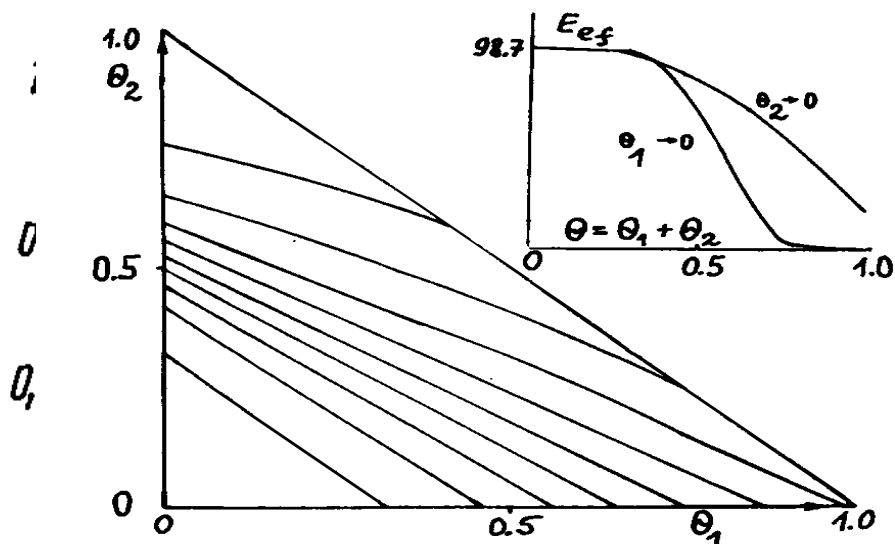


Рис. 1. Зависимость стационарной скорости окисления СО (частица/активационный центр · с) от температуры при  $P_{\text{CO}} = 2,5 \cdot 10^{-7}$  и  $P_{\text{O}_2} = 6 \cdot 10^{-8}$  мм рт. ст.: 1 — эксперимент, 2 — расчет с параметрами:  $\tilde{k}_1^+ = \tilde{k}_2^+ = 5,5 \cdot 10^5$  (с · мм рт. ст.) $^{-1}$ ,  $\tilde{k}_3^+ = 10^{12}$  с $^{-1}$ ,  $E_1^+ = 12,6$ ,  $E_2^+ = 25,2$ ,  $E_3^+ = 98,5$ ,  $\epsilon_{12} = -14,7$  кДж/моль,  $\alpha_{3ij} = 0,5$



Термодесорбционные спектры

Эффективная энергия активации

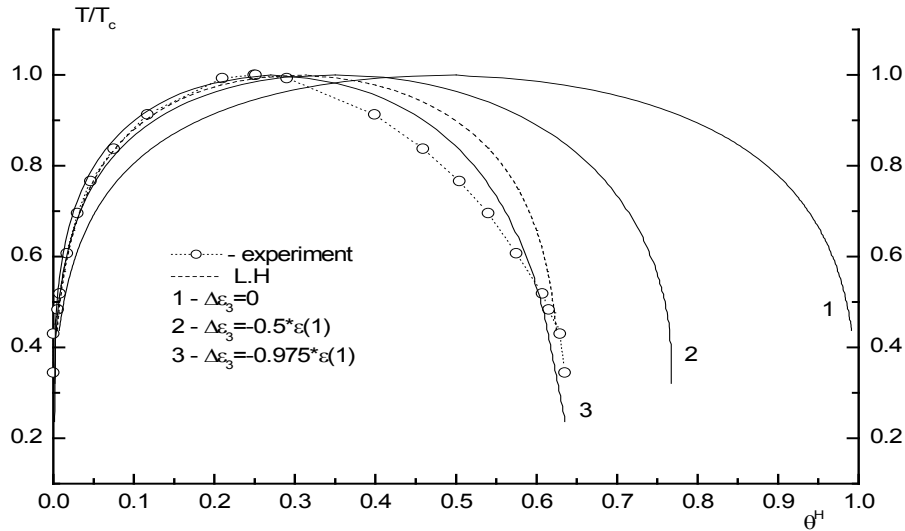




# Система водород – палладий и Pd - мембраны

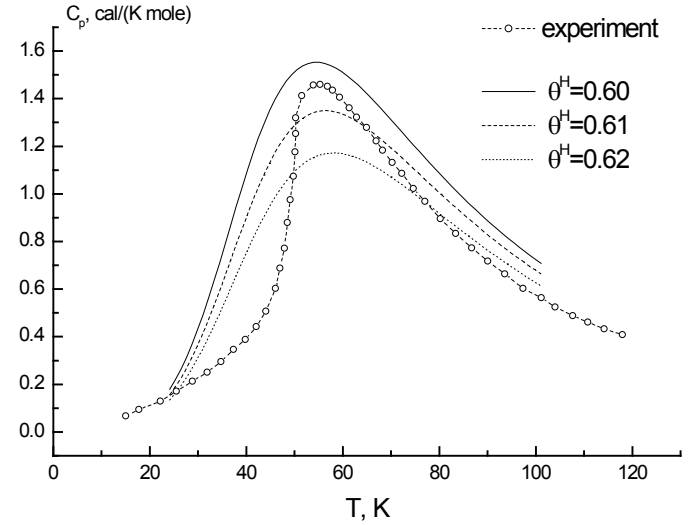
## Фазовая диаграмма

H/Pd phase diagram



## Теплоемкость

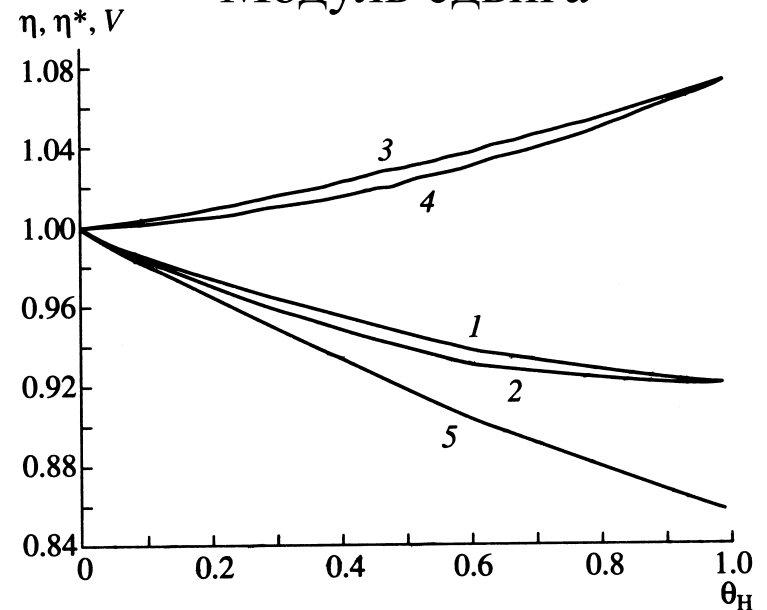
Heat capacity,  $\Delta\epsilon_3 = -0.975 \cdot \epsilon(1)$



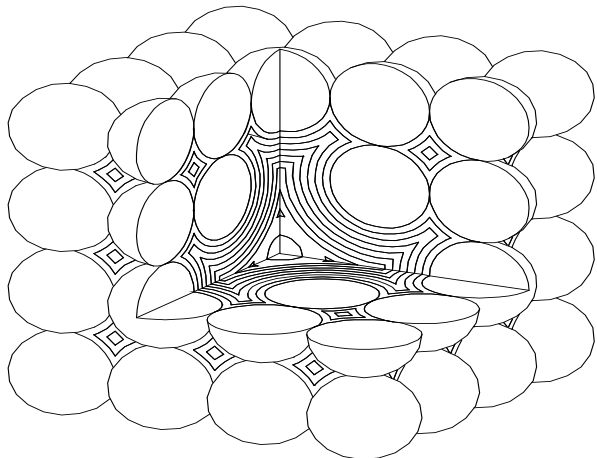
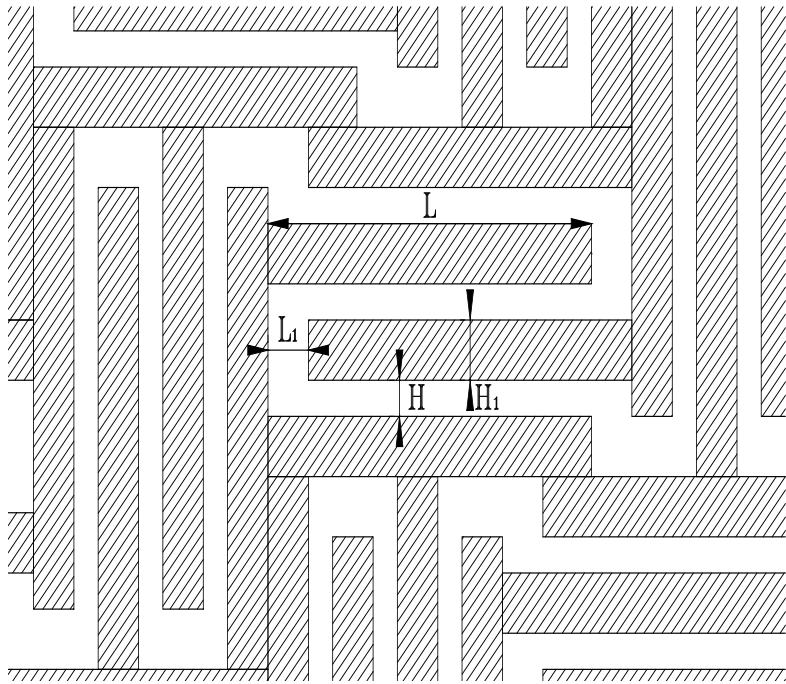
## Коэффициент самодиффузии



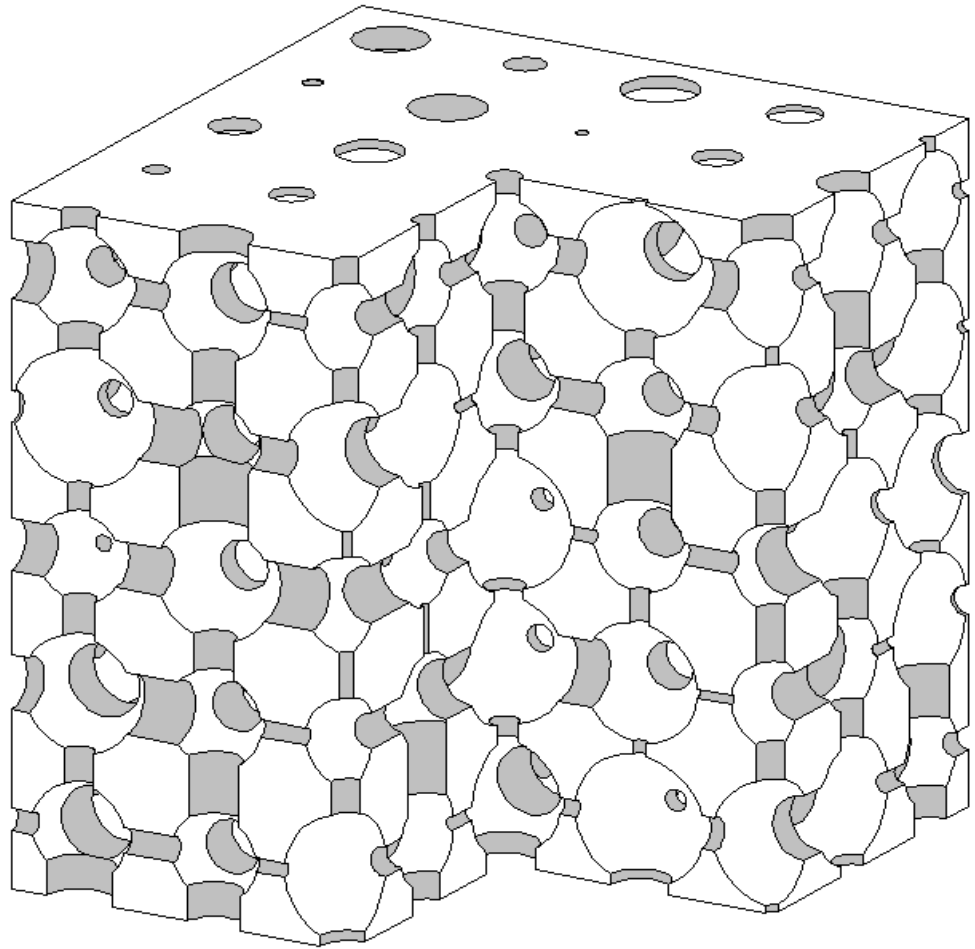
## Модуль сдвига



## Щелевидные поры



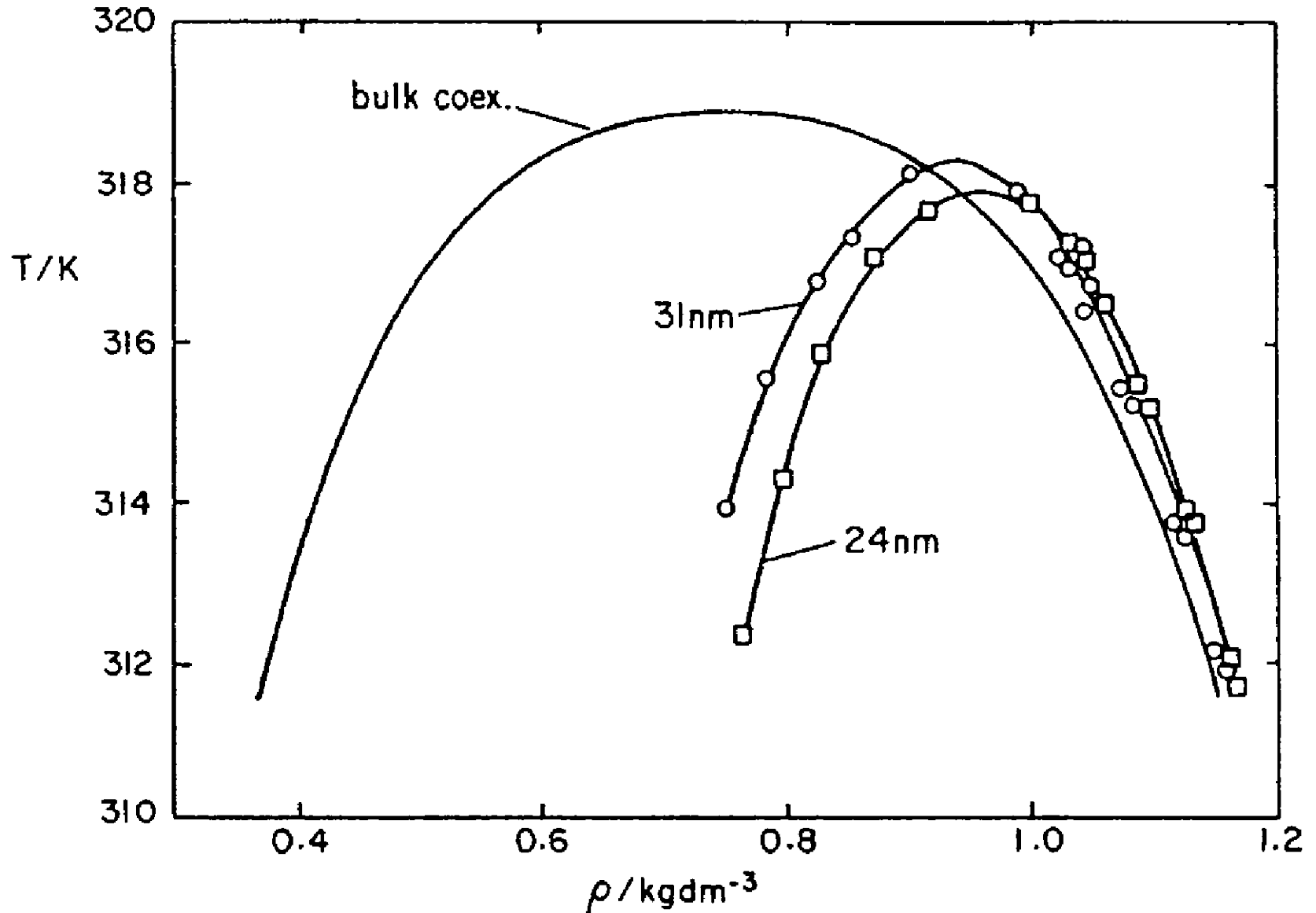
## Сферо-цилиндрическая система



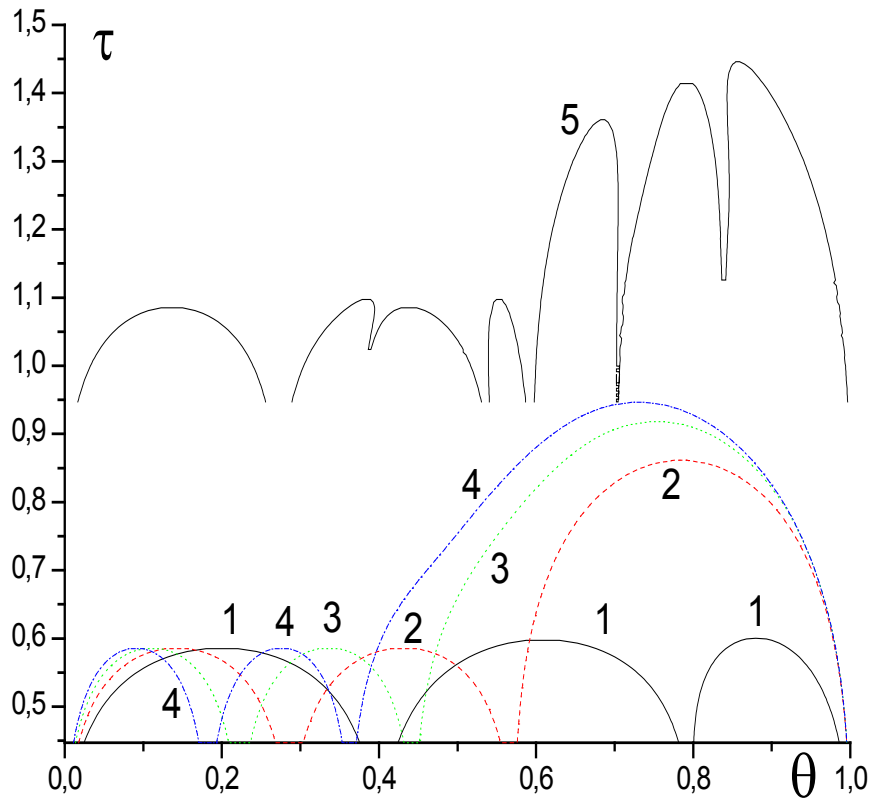
Дефектная глобулярная система  
(с 4-я удаленными глобулами)

Thommes M., Findenegg G.H., Langmuir, 1994, V.10. P.4270-4277.

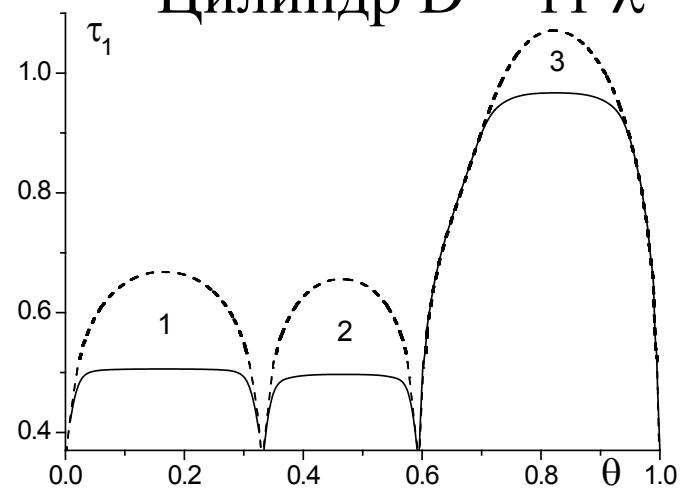
Кривые сосуществования  $SF_6$  в объемной фазе и в порах СРГ для средних диаметров 31 и 24 нм .



# Изолированные щели и система щелевидных пор

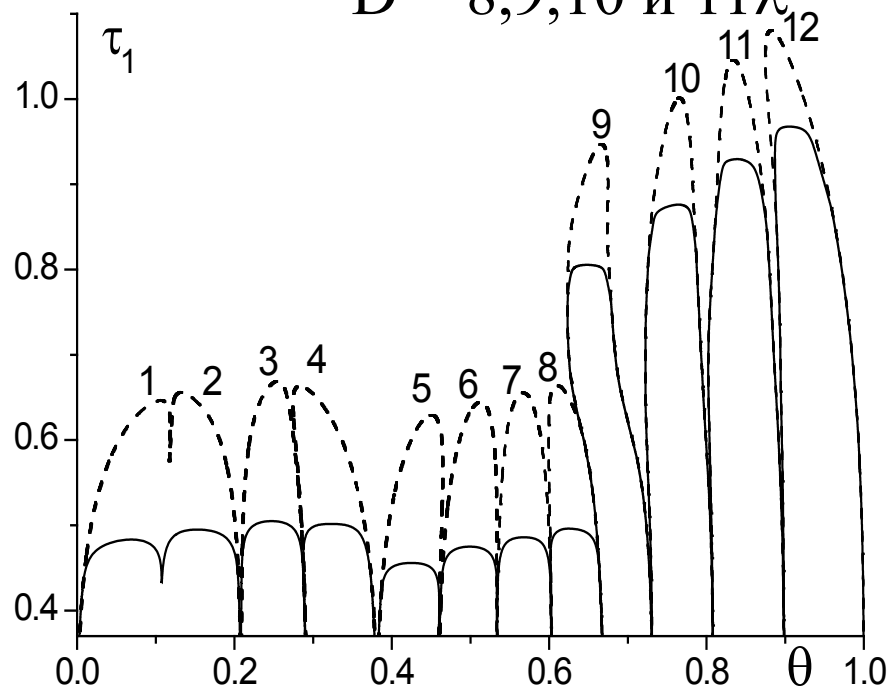


# Цилиндр $D = 11 \lambda$



# Система из 4-х каналов

$D = 8, 9, 10$  и  $11\lambda$



Цифры нумеруют номера куполов  
 купола 1 - 4 относятся к первым  
 монослоям разных пор,  
 купола 5 - 8 – ко вторым монослоям.  
 Купола 9 - 12 - центральные области  
 разных пор.

## Микроскопическая гидродинамика

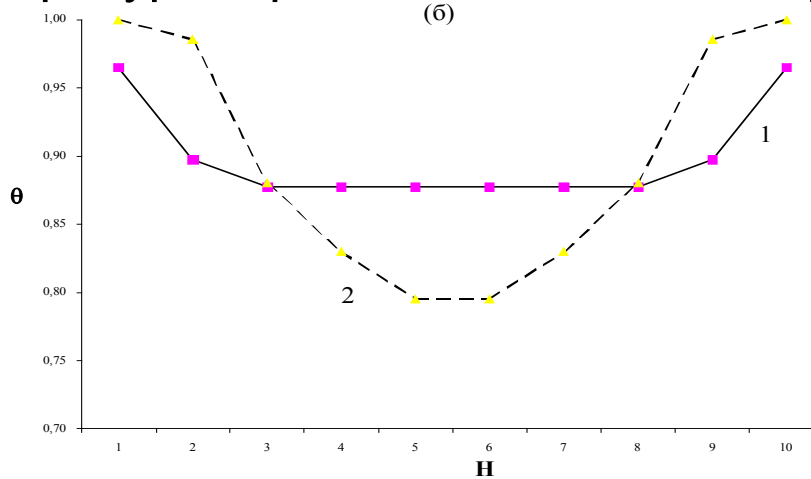
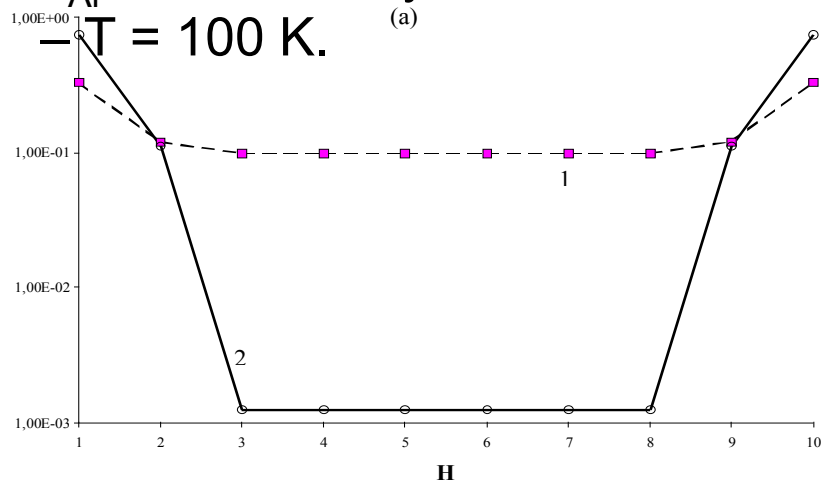
Потенциал поверхностных сил создает сильно анизотропное распределение молекул в сечениях узких порах.

Аналогичное сильно анизотропное распределение молекул возникает при наличии границы раздела паровой и жидкой фаз в случае капиллярной конденсации.

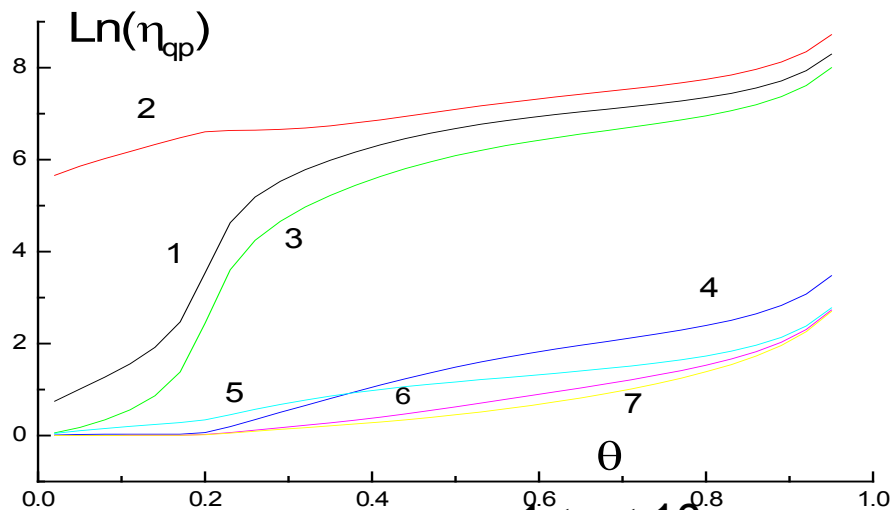
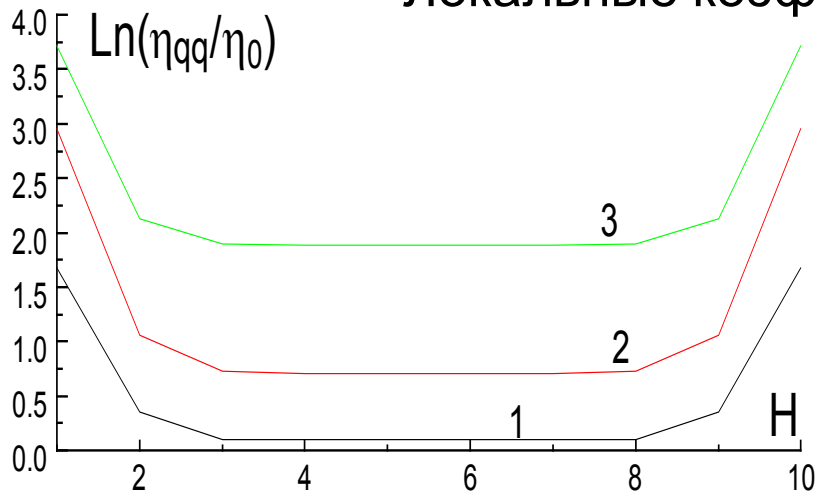
В обоих случаях уравнения гидродинамики неприменимы.

Для описания переноса молекул в узких порах в области капиллярных явлений, когда необходимо иметь единую систему уравнений, описывающую течения как плотных газов, так и жидкостей.

Профили плотности атомов аргона в углеродной поре шириной 10 монослоев при значениях средней плотности аргона: (а)  $\theta_{Ar} = 0.15$  и (б)  $\theta_{Ar} = 0.9$  для двух значений температуры: кривые 1 –  $T = 400$  К, кривые 2 –  $T = 100$  К.

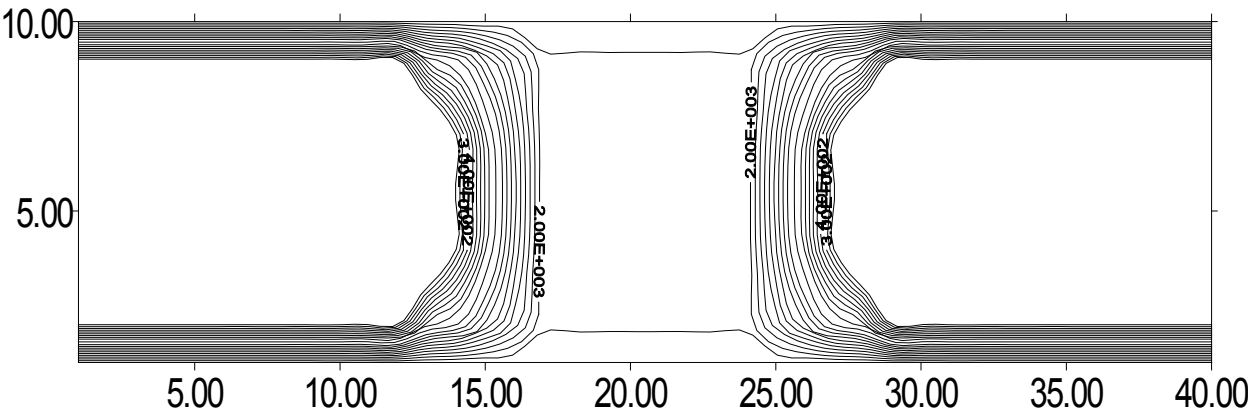


### Локальные коэффициенты вязкости

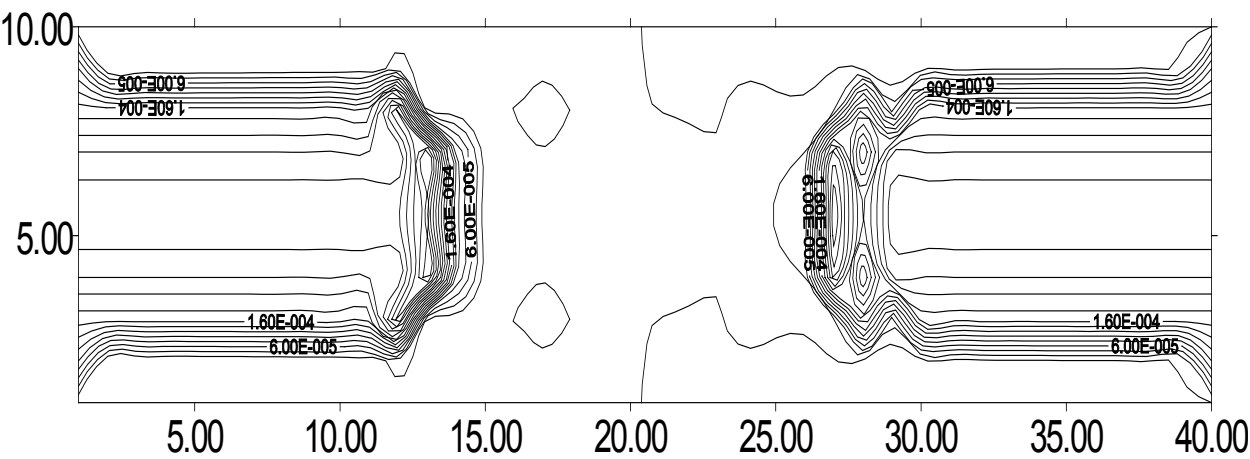


Профили коэффициента сдвиговой вязкости атомов аргона  $\eta_{qq}$ ,  $1 \leq q \leq 10$ ,  $Q_1 = 9.3 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 0.1$  (1),  $0.5$  (2),  $0.9$  (3). Кривые 1 – 7 отвечают следующим парам соседних ячеек в слоях  $qr = 11$  (1),  $12$  (2),  $21$  (3),  $22$  (4),  $23$  (5),  $33$  (6),  $55$  (7).

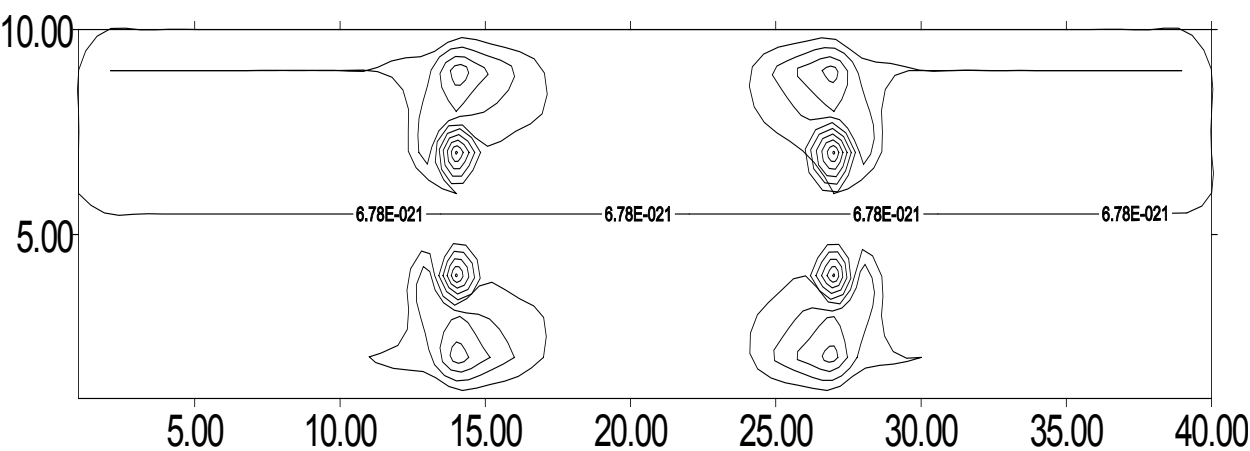
# Капиллярное течение в щелевидной поре $H = 10$



Поле концентраций  
аргона в щелевидной  
поре графита  
при  $T = 100\text{K}$ ,  $\beta\varepsilon = 1.18$   
и  $\theta_H = 0.6$ .



Поле скоростей вдоль  
оси поры



Поле скоростей поперек  
оси поры

**Молекулярная теория процессов в конденсированных фазах** применяется для моделирования:

- 1) характера распределения компонентов гетерогенных систем и их фазовых диаграмм в широкой области изменения температур и давлений,
- 2) химических реакций синтеза неорганических и органических соединений, включая инициирование и рост полимерных цепей, процессов адсорбции, катализа и роста кристаллов,
- 3) стадий транспорта через разнообразные пористые материалы, мембраны и тонкие пленки,
- 4) реологических свойств молекулярных и полидисперсных систем и других аспектов физико-химической механики, и т.д.

### **Для сверхкритических процессов**

теория позволяет **с единой точки зрения** исследовать влияние плотности и температуры на все перечисленные процессы, в частности на скорости элементарных реакции, процессы адсорбции и абсорбции в пористые материалы, вязкости флюида, деформируемости материалов и т.д., по сравнению с обычными условиями при низких температурах и давлении в одну атмосферу.



Перспективы использования молекулярного моделирования:

Задачи, наиболее актуальные для развития теории сверхкритических процессов.

(а) в равновесной теории состоят в описании того, как изменятся термодинамические состояния фаз и условия межфазовых равновесий при сверхкритических условиях проведения процессов.

(б) в кинетике состоят в переносе известных кинетических представлений о процессах из области низких давлений и температур в сверхкритическую область.

А) Фазовые равновесия и фазовые диаграммы

многокомпонентных смесей

Б) Системы с кулоновскими и дипольными взаимодействиями

В) Эффекты поляризации среды в элементарных скоростях реакций

Г) Критические области для макроскопических и ограниченных объемов

Д) ...

