

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Факультет естественных наук
Кафедра физической химии

ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ НГУ
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА

**Е. М. Садовская, Н. Ф. Еремеев, В. А. Садыков, А. С. Бобин,
В. С. Музыкантов**

**ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА В ПРОТОЧНОМ
РЕАКТОРЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА
КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

Методическое пособие

Новосибирск
2015

ББК Г544.3я73-5
УДК 544.478-03
С 143

Составители:

канд. хим. наук Е. М. Садовская, канд. хим. наук Н. Ф. Еремеев,
д-р хим. наук В. А. Садыков, Ph.D А. С. Бобин,
канд. хим. наук В. С. Музыкантов

Рецензент

канд. хим. наук В. А. Рогов

Издание подготовлено в рамках реализации *Программы развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет»* на 2009–2018 годы.

С 143

Практикум по физической химии НГУ. Химическая термодинамика и кинетика. Изотопный обмен кислорода в проточном реакторе для изучения кинетики и механизма каталитических реакций : метод. пособие / Е. М. Садовская, Н. Ф. Еремеев, В. А. Садыков, А. С. Бобин, В. С. Музыкантов ; Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск : РИЦ НГУ, 2015. – 33 с.

Пособие предназначено для студентов 3-го курса факультета естественных наук Новосибирского государственного университета, изучающих курс химической кинетики. Может использоваться студентами и аспирантами вузов, специализирующихся в области химии и химической технологии.

ББК Г544.3я73-3
УДК 544.478-03

© Новосибирский государственный университет, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Введение	5
1. Основы теории изотопного обмена	7
2. Понятие о типах механизма обмена кислорода.....	9
2.1. Изотопный обмен дикислорода в газовой фазе	9
2.2. Изотопный обмен кислорода на поверхности твёрдого оксида.....	10
3. Кинетика изотопного гетерообмена кислорода в закрытой системе	11
3.1. Ноль-атомный гетерообмен	11
3.2. Одноатомный гетерообмен	13
3.3. Двухатомный гетерообмен.....	14
3.4. Обобщенная модель изотопного обмена кислорода на поверхности катализатора в закрытой системе	14
3.5. Влияние самодиффузии кислорода в оксиде на кинетику изотопного обмена в закрытом реакторе	15
4. Кинетика изотопного обмена кислорода в проточном реакторе	16
5. Температурная зависимость коэффициентов диффузии и скоростей гетерообмена	20
6. Методика эксперимента	22
7. Лабораторная работа ИО-1.....	27
Контрольные вопросы	30
Библиографический список	30

Предисловие

В издаваемом пособии авторы попытались кратко изложить теоретические основы изотопной кинетики, показать преимущества метода изотопных кинетических релаксаций (метод SSITKA) для анализа обменных и транспортных характеристик твёрдых материалов и познакомить читателей с принципами работы на проточной установке для изучения изотопного обмена.

Основной акцент сделан на рассмотрении изотопного гетерообмена кислорода между газом и твёрдым оксидом, исследование которого играет важную роль в изучении транспорта кислорода в твёрдых оксидах и нанокompозитах, перспективных для изготовления катодов твёрдооксидных топливных элементов и мембран для сепарации кислорода, кислородных концентраторов и других устройств [1].

Материал, изложенный в данном пособии, является частью лабораторного практикума по химической кинетике для студентов 3-го курса факультета естественных наук Новосибирского государственного университета. Описывается работа ИО-1, которая может быть предложена для выполнения студентами в качестве курсовой работы или, в сокращённом варианте, в качестве лабораторной работы.

Во вводной части частично использованы материалы ранее изданного некоторыми из авторов пособия по изучению метода изотопных кинетических релаксаций [2].

Надеемся, что пособие будет полезно студентам и аспирантам, изучающим процессы переноса и адсорбции/десорбции кислорода, а также всем читателям, интересующимся методами современной химической кинетики.

Н. Ф. Еремеев, В. А. Садыков.

Введение

Исследование динамики изотопного переноса при стационарных условиях протекания реакция (в зарубежной литературе используется термин Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis – SSITKA) является одним из наиболее эффективных методов изучения механизмов каталитических реакций. Методически он близок к другим релаксационным кинетическим методам [3–7], только в данном случае скачком меняется не химический состав (он постоянен), а изотопный состав исходных реагентов.

Если изменяется химический состав реагентов, то меняются не только скорости протекания химических процессов, но и состояние поверхности катализатора. Наблюдаемые в кинетических экспериментах кривые отклика представляют собой своеобразный спектр времён релаксации различных физико-химических процессов, порождённых скачкообразным выводом каталитической системы из стационарного или равновесного состояния. В общем случае задача разделения всей совокупности физико-химических процессов, включая стадии собственно каталитического превращения, не всегда разрешима вследствие неизбежной суперпозиции времён их релаксации. Поэтому кинетический анализ исследуемой реакции не позволяет сделать однозначных выводов о механизме реакции и роли сторонних процессов изменения состояния катализатора. Как следствие, значения определяемых кинетических констант зависят от неизвестных параметров, и их физический смысл остаётся нераскрытым.

При изменении только изотопного состава реагентов (при отсутствии кинетических изотопных эффектов) химический состав газовой фазы, концентрации промежуточных веществ на поверхности и состояние катализатора в целом будут оставаться неизменными. В этих условиях кривая отклика отражает закономерности переноса изотопной метки от исходного реагента к продуктам через определённую последовательность промежуточных состояний. Анализируя динамические особенности переноса изотопной метки, можно выделить и исследовать именно химическую составляющую релаксационного спектра, обусловленную процессами разрыва и образования химических связей в реагирующих молекулах.

Наиболее детально методы описания и интерпретации изотопных кривых отклика были разработаны применительно к закрытым

системам [8–12], в которых динамика изотопного переноса определяется только химическими факторами. В этом случае процесс изотопного переноса описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений с линейной правой частью, вид которой определяется схемой реакции. Решая обратную задачу, по изменению изотопной доли в исходных реагентах и продуктах реакции, можно определить наиболее вероятную схему реакции, оценить концентрации промежуточных веществ и скорости их образования и расходования. Однако ввести изотопную метку в реактор закрытого типа, не нарушив при этом химического равновесия в системе и не внося значительных газодинамических возмущений, которые могут исказить вид изотопных кривых отклика, технически очень сложно. Кроме того, большинство промышленно важных каталитических процессов протекают практически необратимо, и в этом случае реализовать стационарный режим в реакторе закрытого типа в принципе невозможно.

В отличие от реакторов закрытого типа, в проточных реакторах можно проводить исследования как обратимых, так и необратимых каталитических реакций, причём в достаточно широком диапазоне условий их протекания. Методика проведения таких экспериментов значительно проще и достаточно хорошо отработана. При изменении изотопного состава исходных реагентов на входе в реактор, химическое равновесие в каталитической системе сохраняется. Процессы массопереноса в реакторе влияют на вид изотопных кривых отклика, но в отличие от газодинамических возмущений, возникающих в момент изменения изотопного состава реагентов в закрытом реакторе, процессы массопереноса в проточном реакторе можно учесть, включив их в модель изотопного переноса [13–15]. Это усложняет анализ изотопных кривых отклика, и его в большинстве случаев можно проводить только с использованием численных методов. Сложности вычислительного характера в течение длительного времени сдерживали использование проточных реакторов в изотопных исследованиях, и только прогресс в области вычислительных технологий позволил достаточно быстро решать такого рода задачи. В настоящий момент значительно легче преодолеть сложности численного анализа изотопных кривых отклика, получаемых в проточных реакторах, чем те проблемы, которые возникают при постановке эксперимента в реакторе закрытого типа.

Таким образом, метод стационарного изотопно-кинетического анализа в проточном реакторе (метод SSITKA) позволяет детально исследовать различные каталитические процессы с учётом того, что химический состав газовой фазы и состояние поверхности катализатора не меняются. Использование проточного реактора делает возможным выход на стационар, а также повышает чувствительность метода. Одна из наиболее важных областей применения метода SSITKA – это изотопный обмен кислорода катализатора с $^{18}\text{O}_2$ или C^{18}O_2 для анализа объёмной подвижности и поверхностной активности решёточного кислорода катализатора.

1. Основы теории изотопного обмена

Изотопным обменом называется самопроизвольное перераспределение изотопов химического элемента между различными фазами системы или частицами (молекулами, ионами). В изотопном обмене могут участвовать как стабильные, так и радиоактивные нуклиды. При изотопном обмене сохраняется неизменный элементный состав каждого участвующего в обмене вещества, изменяется лишь его изотопный состав. Если обменивающиеся изотопами молекулы находятся в одной фазе, изотопный обмен называют гомогенным, если в разных фазах – гетерогенным.

Реакции изотопного обмена применяются для исследования механизмов реакций и установления строения соединений в неорганической, органической и физиологической химии (метод меченых соединений), изучения каталитических свойств и подвижности атомов анионной подрешётки кристаллических твёрдых веществ.

Явление изотопного обмена открыл в 1920 году венгерский химик Дьёрдь де Хевеши и предложил на его основе метод меченых атомов, за что в 1943 году получил Нобелевскую премию [16]. Открытие предвосхитил случай, произошедший с ним ещё в студенческие годы. Хевеши, живя в общежитии и питаясь в студенческой столовой, по несвежему вкусу пищи начал подозревать, что для её приготовления использовали недоеденные остатки, причём довольно старые. Студент подлил в недоеденное блюдо небольшое количество радиоактивного препарата. Через несколько дней, заказав подобное блюдо, он обнаружил, что оно было радиоактивным.

Для гетерогенного катализа и химии твёрдого тела наибольший интерес представляет изотопный обмен между газовой и твёрдой фазами. Значительный вклад в развитие представлений о кинетике изотопного обмена внесли немецкие учёные К. Е. Цименс [17], Р. Хауль [18] и Е. Р. С. Винтер, который описал кинетику обмена кислорода с поверхностью простых оксидов металлов [19]. В 50-ые годы прошлого века теоретическими основами применения изотопных методов в химической кинетике занимался С. З. Рогинский [20].

Теория изотопного обмена кислорода в системе газ – твёрдый оксид, созданная сотрудниками Института катализа СО АН СССР В. С. Музыкантовым, В. В. Поповским и Г. К. Боресковым была ими впервые опубликована в 1964 году [21]. Одновременно и независимо от них, теория была разработана чехословацкими химиками К. Клиром, Я. Новаковой и П. Йиру [22].

Исследование подвижности кислорода в системе газообразный кислород – твёрдый оксид методом изотопного обмена даёт важную информацию о характере связи кислорода на поверхности оксидных катализаторов и о возможном механизме реакций каталитического окисления.

Обмен кислорода в системе газ – твёрдое тело проходит через ряд стадий:

- 1) адсорбция кислородсодержащей молекулы на поверхности твёрдого тела;
- 2) обмен кислорода на поверхности;
- 3) диффузия на поверхности твёрдого тела;
- 4) диффузия в объёме твёрдого тела;
- 5) десорбция молекулы с поверхности твёрдого вещества [23].

На рис. 1 изображена схема обмена кислорода в системе газ – твёрдый оксид с учётом наличия нескольких типов кислорода анионной подрешётки оксида, различных по подвижности.

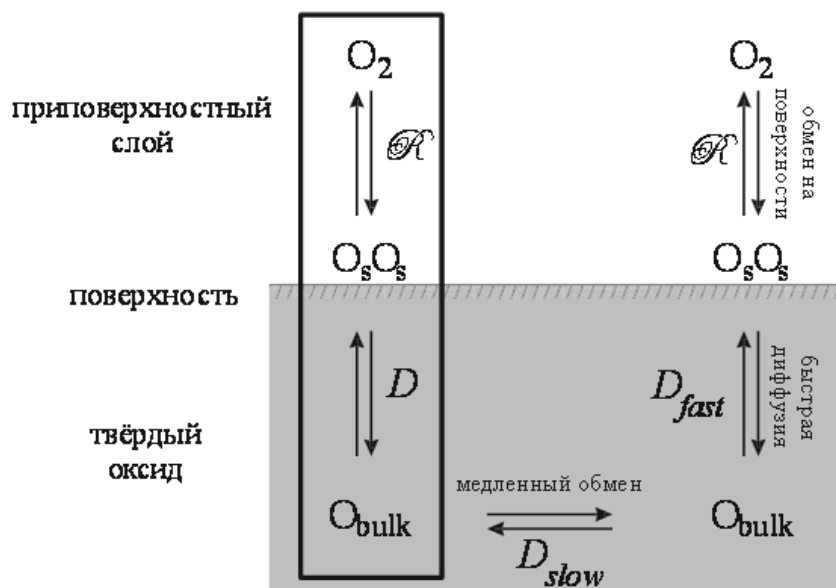


Рис. 1. Процессы, происходящие при обмене кислорода в системе твёрдый оксид – газ. \mathcal{R} – скорость обмена кислорода, D – коэффициент самодиффузии кислорода [24]

2. Понятие о типах механизма обмена кислорода

Рассмотрим кинетику обмена в системе газ – твёрдый оксид, начиная с наиболее простого случая и постепенно расширяя круг рассматриваемых процессов и детализируя их механизмы. Будем использовать обозначения: O – атом кислорода ^{16}O , $*O$ – атом «тяжёлого» кислорода ^{18}O ; N_{16} и N_{18} – число атомов этих изотопов в реакционной смеси; $[O]$ – атом кислорода на поверхности оксида; $O_{2(адс)}$ – молекула кислорода, адсорбированная на поверхности.

2.1. Изотопный обмен дикислорода в газовой фазе

Изотопный обмен атомами кислорода в газовой фазе (так называемый гомообмен) протекает через образование четырёхатомного комплекса:



Обозначим концентрации и мольные доли изотопных молекул кислорода, как C_{32} , C_{36} , C_{34} и x_{32} , x_{36} и x_{34} . Реакция изотопного обмена кислорода в закрытой системе приводит к установлению равновесия между этими тремя разновидностями молекул кислоро-

да. Константа равновесия реакции (1) равна отношению соответствующих статсумм q_{32} , q_{36} и q_{34} , которое в данном случае есть отношение чисел симметрии σ_{32} , σ_{36} и σ_{34}

$$K = \frac{\tilde{x}_{34}^2}{\tilde{x}_{32} \cdot \tilde{x}_{36}} = \frac{q_{34}^2}{q_{32} \cdot q_{36}} = \frac{\sigma_{32} \cdot \sigma_{36}}{\sigma_{34}^2} = \frac{2 \cdot 2}{1 \cdot 1} = 4. \quad (2)$$

Степень обогащения α изотопом ^{18}O равна:

$$\alpha = \frac{N_{18}}{N_{16} + N_{18}} = x_{36} + \frac{x_{34}}{2}. \quad (3)$$

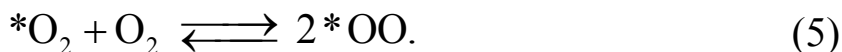
Равновесные мольные доли изотопных разновидностей дикислорода можно выразить через степень обогащения α :

$$\begin{aligned} \tilde{x}_{32} &= (1 - \alpha)^2, \\ \tilde{x}_{34} &= 2\alpha(1 - \alpha), \\ \tilde{x}_{36} &= \alpha^2. \end{aligned} \quad (4)$$

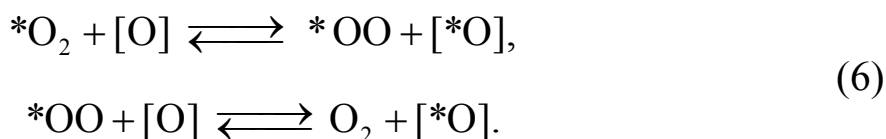
2.2. Изотопный обмен кислорода на поверхности твёрдого оксида

Изотопный обмен дикислорода на поверхности, так называемый гетерообмен, включает в себя 6 стадий, которые можно разбить на 3 группы [21, 23] по количеству участвующих в обмене атомов кислорода оксида.

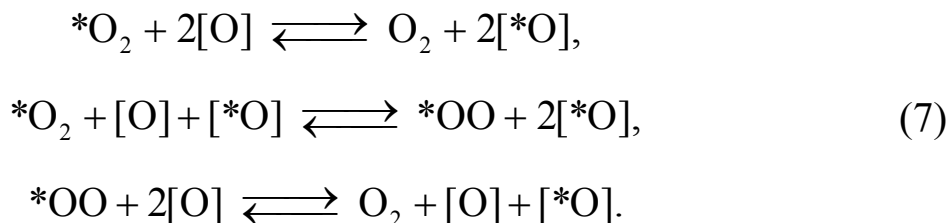
I тип, ноль-атомный гетерообмен. Данный тип обмена протекает при взаимодействии двух адсорбированных молекул дикислорода без участия кислорода оксида. Кинетически данный тип обмена не отличим от чисто газофазного обмена, поэтому его также иногда называют гомообменом.



II тип, одноатомный гетерообмен, протекающий при взаимодействии адсорбированной молекулы кислорода с одним атомом поверхности оксида:



III тип, двухатомный гетерообмен – обмен адсорбированной молекулы кислорода с двумя атомами поверхности оксида. При данном типе механизма гетерообмена реализуется синхронный обмен двух соседних атомов кислорода поверхности твёрдого оксида с одной молекулой кислорода, что можно представить тремя линейно независимыми реакциями:



Следует обратить внимание на то, что:

- реакции (5) – (7) обычно являются сложными;
- для большинства систем можно пренебречь некоторыми маршрутами, предположив, что обмен преимущественно протекает по тому или иному типу;
- заметная скорость обмена обычно достигается в области средних (400–700 °С) и высоких (>700 °С) температур;
- одновременно с обменом на поверхности происходят также диффузионные процессы в объёме образца.

3. Кинетика изотопного гетерообмена кислорода в закрытой системе

3.1. Ноль-атомный гетерообмен

Кинетическое уравнение для изотопной разновидности $^{34}O_2$, имеет такой же вид, как и уравнение для гомогенной реакции обмена в газовой фазе

$$\frac{dC_{34}}{dt} = (2k_+ C_{32} C_{36} - 2k_- C_{34}^2).$$

Учитывая, что общая концентрация молекулярного кислорода равна

$$C_{O_2} = C_{32} + C_{34} + C_{36},$$

кинетическое уравнение можно переписать как

$$\begin{aligned}
C_{O_2} \frac{dx_{34}}{dt} &= C_{O_2}^2 (2k_+ x_{32} x_{36} - 2k_- x_{34}^2), \\
C_{O_2} \frac{dx_{34}}{dt} &= C_{O_2}^2 (2k_+ x_{32} x_{36} - 2k_- x_{34}^2), \\
\frac{dx_{34}}{dt} &= C_{O_2} (2k_+ x_{32} x_{36} - 2k_- x_{34}^2).
\end{aligned} \tag{8}$$

Поскольку отношение констант скорости k_+ и k_- равно константе равновесия $K = k_+ / k_- = 4$ удобно ввести обозначение

$$k_1 = k_+ C_{O_2} = 4k_- C_{O_2}, \tag{9}$$

где k_1 – константа скорости ноль-атомного обмена типа I. Её размерность $[c^{-1}]$.

Уравнения (8) достаточно, чтобы найти концентрации всех изотопных разновидностей O_2 , так как имеются два дополнительных условия: общая концентрация молекулярного кислорода и степень его обогащения α изотопом ^{18}O постоянны.

Заменяя константы k_+ и k_- через k_1 получаем:

$$\frac{dx_{34}}{dt} = k_1 \left(2x_{32} x_{36} - \frac{1}{2} x_{34}^2 \right). \tag{10}$$

Выразим x_{32} и x_{36} через x_{34} и α , используя соотношение (3):

$$\begin{aligned}
x_{36} &= \alpha - \frac{x_{34}}{2}, \\
x_{32} &= 1 - \alpha - \frac{x_{34}}{2}.
\end{aligned} \tag{11}$$

Подставляя выражения (11) в (10), получаем:

$$\frac{dx_{34}}{dt} = k_1 (2\alpha(1 - \alpha) - x_{34}). \tag{12}$$

Или, учитывая, что $\tilde{x}_{34} = 2\alpha(1 - \alpha)$,

$$\frac{dx_{34}}{dt} = k_1 (\tilde{x}_{34} - x_{34}). \tag{13}$$

После интегрирования:

$$-k_1 t = \ln \left(\frac{\tilde{x}_{34} - x_{34}}{\tilde{x}_{34} - x_{34}^0} \right),$$

где x_{34}^0 – начальная доля молекул $^{16}O^{18}O$ в реакционной смеси.

Как отмечено выше, при реализации первого типа обмена

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0. \quad (14)$$

Изотопное обогащение газовой фазы не меняется.

3.2. Одноатомный гетерообмен

Данному типу обмена соответствует кинетическое уравнение:

$$\frac{dC_{34}}{dt} = \left(k_{1+} C_{36} \Theta_{16} - k_{1-} C_{34} \Theta_{18} - k_{2+} C_{34} \Theta_{16} + k_{2-} C_{32} \Theta_{18} \right).$$

Сумма степеней заполнения поверхности изотопными разновидностями кислорода Θ_{18} и Θ_{16} равна единице.

$$\Theta_{18} + \Theta_{16} = 1.$$

Константы скорости связаны между собой соотношениями, которые являются следствием того, что обмен идентичными атомами кислорода не приводит к изменению изотопного состава:

$$(k_{1+} = 2 k_{1-} = 2k_{2+} = k_{2-}) = k_2. \quad (15)$$

Скорость накопления молекул $^{34}\text{O}_2$ можно записать как

$$\frac{dC_{34}}{dt} = \left(k_2 C_{36} \Theta_{16} - \frac{k_2}{2} C_{34} \Theta_{18} - \frac{k_2}{2} C_{34} \Theta_{16} + k_2 C_{32} \Theta_{18} \right).$$

При описании процесса изотопного обмена кислорода принято вместо Θ_{18} использовать обозначение α_s , т. е. степень обогащения поверхностного кислорода изотопом ^{18}O . Вопрос о том, как соотносятся степени обогащения поверхностного и объёмного кислорода, будет рассмотрен позднее. Вводя мольные доли x_{32} , x_{34} и x_{36} вместо концентраций C_{32} , C_{34} и C_{36} , получаем:

$$\frac{dx_{34}}{dt} = \left(k_2 x_{36} (1 - \alpha_s) - \frac{k_2}{2} x_{34} \alpha_s - \frac{k_2}{2} x_{34} (1 - \alpha_s) + k_2 x_{32} \alpha_s \right). \quad (16)$$

Используя соотношения (11), записываем уравнения для скорости изменения мольной доли *ОО и степени изотопного обогащения газовой фазы α в виде

$$\frac{dx_{34}}{dt} = k_2 \left[\alpha (1 - \alpha_s) + \alpha_s (1 - \alpha) - x_{34} \right] = k_2 (\tilde{x}_{34} - x_{34}), \quad (17)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dx_{34}}{dt} + \frac{dx_{36}}{dt} = -\frac{1}{2} k_2 (\alpha - \alpha_s). \quad (18)$$

3.3. Двухатомный гетерообмен

Уравнения для скорости изменения мольной доли *ОО и степени изотопного обогащения газовой фазы α имеют вид:

$$\frac{dx_{34}}{dt} = k_3 [2\alpha_s (1 - \alpha_s) - x_{34}], \quad (19)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k_3 (\alpha - \alpha_s). \quad (20)$$

Здесь k_3 – константа скорости обмена типа III.

Предлагаем читателю пособия самостоятельно вывести уравнения (19, 20), учитывая следующие соотношения констант скорости прямых и обратных реакций:

$$(k_{1+} = k_{1-} = 0,5k_{2+} = k_{2-} = 0,5k_{3+} = k_{3-}) = k_3. \quad (21)$$

3.4. Обобщенная модель изотопного обмена кислорода на поверхности катализатора в закрытой системе

Следует подчеркнуть, что константы скоростей k_1 , k_2 и k_3 нормированы на общее число молекул кислорода в газовой фазе. Для оценки активности оксида в изотопном обмене первостепенное значение имеют такие характеристики, как количество молекул кислорода, вступающих в реакции обмена в единицу времени на единице площади поверхности, обозначаемые соответственно: R^0 (ноль-атомный гетерообмен), R^1 (одноатомный гетерообмен) и R^2 (двухатомный гетерообмен):

$$R^0 = \frac{k_1 N_{O_2}}{S}, \quad R^1 = \frac{k_2 N_{O_2}}{S}, \quad R^2 = \frac{k_3 N_{O_2}}{S}, \quad [\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}], \quad (22)$$

где N_{O_2} – количество молекул кислорода в газовой фазе, S – площадь поверхности оксида.

В общем случае изотопный обмен может представлять собой суперпозицию реакций всех трёх типов механизма. Тогда обобщенную кинетическую модель изотопного обмена на поверхности оксида можно записать в виде:

$$N_{O_2} \frac{d\alpha}{dt} = S(0,5R^1 + R^2)(\alpha_s - \alpha), \quad (23)$$

$$N_{O_2} \frac{dx_{34}}{dt} = R^0 S [2\alpha(1-\alpha) - x_{34}] + R^1 S [\alpha(1-\alpha_s) + \alpha_s(1-\alpha) + R^2 S [2\alpha_s(1-\alpha_s) - x_{34}], \quad (24)$$

$$N_s \frac{d\alpha_s}{dt} = S(0,5R^1 + R^2)(\alpha - \alpha_s), \quad (25)$$

где N_s – число обменоспособных атомов кислорода на поверхности оксида.

Очевидно, что при наступлении изотопного равновесия

$$\alpha_s(\infty) = \alpha(\infty) = \tilde{\alpha}.$$

Учитывая материальный баланс по изотопной метке

$$2N_{O_2}\alpha + N_{O,cat}\alpha_s = (2N_{O_2} + N_{O,cat})\tilde{\alpha}$$

выразим переменную α_s через α :

$$\alpha_s = (\lambda + 1)\tilde{\alpha} - \lambda\alpha, \quad \text{где } \lambda = \frac{2N_{O_2}}{N_{O,cat}},$$

и преобразуем уравнение (25) к виду:

$$-N_{O_2} \frac{d\alpha}{dt} = (0,5R^1 + R^2)S(\alpha - \tilde{\alpha})(1 + \lambda).$$

После интегрирования получаем

$$(0,5R^1 + R^2) \frac{S}{N_{O_2}} (1 + \lambda) t = \ln \frac{(\alpha - \tilde{\alpha})}{(\alpha^0 - \tilde{\alpha})}.$$

Данное уравнение, выведенное в начале 1960-х гг В. С. Музыкантовым, позволяет аналитически определить скорости гетеробмена в закрытом реакторе [21].

3.5. Влияние самодиффузии кислорода в оксиде на кинетику изотопного обмена в закрытом реакторе

В случае, когда изотопный обмен на поверхности сопровождается диффузией изотопной метки в объём оксида, уравнение (25) описывающее изменение изотопной доли кислорода на поверхности кислорода существенно усложняется:

$$N_s \frac{d\alpha_s}{dt} = S \left(\frac{1}{2} R^1 + R^2 \right) (\alpha - \alpha_s) - \frac{N_V}{V} \frac{D}{L} \frac{\partial \alpha_V}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0}. \quad (26)$$

Здесь N_V – число атомов кислорода в объёме оксида, L – характеристический размер частицы оксида, α_V – доля атомов изотопа ^{18}O в объёме оксида, изменение которой описывается диффузионным уравнением:

$$\frac{d\alpha_V}{dt} = \frac{D}{L^2} \frac{\partial^2 \alpha_V}{\partial \eta^2}. \quad (27)$$

Диффузионная модель изотопного обмена для закрытого реактора была разработана К. Клиром и Е. Кучерой в середине 60-х годов XX века [25]. В отличие от модели Музыкантова она решается только численными методами. Следует отметить, что в закрытом реакторе степень изотопного замещения кислорода в объёме оксида невелика. Как следствие, чувствительность данной модели к коэффициенту диффузии при решении обратной задачи очень низкая.

4. Кинетика изотопного обмена кислорода в проточном реакторе

Реактор проточного типа (рис. 2) является открытой системой, поэтому наступление равновесного состояния в такой системе в принципе невозможно. Однако возможно установление в системе стационарного состояния, в котором параметры, описывающие её состояние (концентрация реагентов, температура и др.) постоянны в каждой точке реактора. Основное преимущество проточной системы – это возможность практически полного изотопного замещения кислорода оксида, что имеет принципиальное значения для оценки скорости самодиффузии кислорода в объёме оксида.

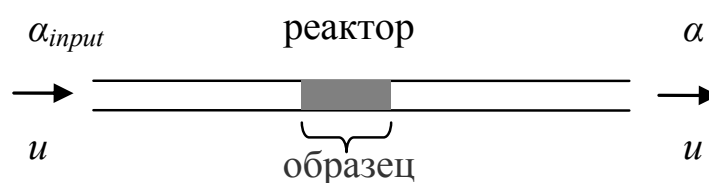


Рис. 2. Подача рабочей смеси через реактор

Выведение реакции в стационарный режим позволяет приближённо решать некоторые практические задачи. Так, число обменоспособных атомов кислорода оксида можно найти графически.

Рассмотрим случай, когда реактор при постоянной температуре продувается с постоянной объёмной скоростью u смесью с содержанием метки α_{input} . Начальное содержание метки в образце, помещённом в реактор, α_0 . На выходе из реактора мы получаем степень обогащения $\alpha(t)$, которая со временем стремится к стационарному значению α_{st} . (рис. 3). Для определённости допустим, что $\alpha_0 \approx 0$, а $\alpha_{input} \approx 1$. По этим данным мы можем вычислить общее количество обменоспособного кислорода в образце, которое пропорционально интегралу I на рис. 3:

$$N_{O,cat} \approx 2C_{O_2}U \int_0^{\infty} (\alpha^{st} - \alpha) dt, \quad (28)$$

где, U – объёмная скорость подачи, C_{O_2} – объёмная доля кислорода в системе. Кроме того, мы можем рассчитать степень изотопного замещения кислорода оксида (β) в каждый момент времени t интегрирую кривую $\alpha(t)$ в интервале времени от 0 до t :

$$\beta(t) \approx \frac{2C_{O_2}U}{N_{O,cat}} \int_0^t (\alpha^{st} - \alpha) dt \times 100\% \quad (29)$$

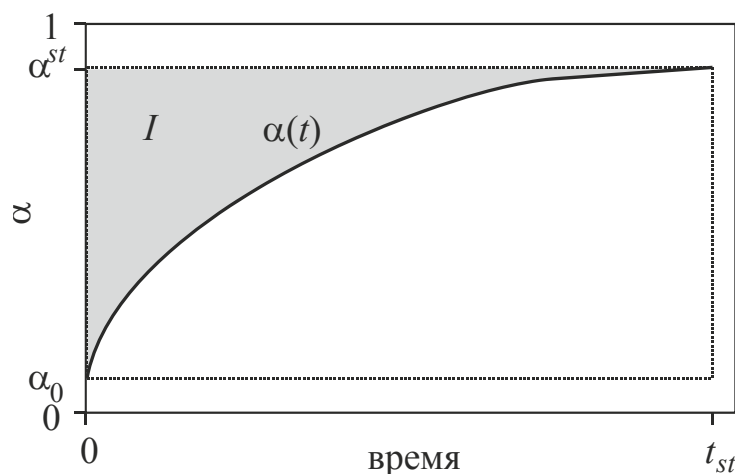


Рис. 3. Общий вид кинетической кривой степени изотопного обогащения в реакторе проточного типа

Кинетическая модель изотопного гетерообмена в проточном реакторе вытеснения представляет собой систему гиперболических дифференциальных уравнений, учитывающих изменение изотопного состава газовой фазы и оксида как во времени, так и по длине реактора, а также по радиусу частицы оксида:

$$N_{O_2} \left(\frac{d\alpha}{dt} + \frac{1}{\tau} \frac{\partial \alpha}{\partial \xi} \right) = S \left(\frac{1}{2} R^1 + R^2 \right) (\alpha_s - \alpha), \quad (30)$$

$$N_{O_2} \left(\frac{dx_{34}}{dt} + \frac{1}{\tau} \frac{\partial x_{34}}{\partial \xi} \right) = R^0 S [2\alpha(1-\alpha) - x_{34}] + \\ + R^1 S [\alpha(1-\alpha_s)] + R^2 S [2\alpha_s(1-\alpha_s) - x_{34}], \quad (31)$$

$$N_s \frac{d\alpha_s}{dt} = S \left(\frac{1}{2} R^1 + R^2 \right) (\alpha - \alpha_s) - \frac{N_V}{V} \frac{D}{L} \frac{\partial \alpha_V}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0}, \quad (32)$$

$$\frac{d\alpha_V}{dt} = \frac{D}{L^2} \frac{\partial^2 \alpha_V}{\partial \eta^2}. \quad (33)$$

Начальные и граничные условия:

$$\text{при } t = 0 \quad \alpha = 0; \quad x_{34} = 0; \quad \alpha_s = 0; \quad \alpha_V = 0, \quad (34)$$

$$\text{при } \xi = 0 \quad \alpha = \alpha_{input}, \quad x_{34} = x_{34, input}. \quad (35)$$

Данная модель подробно описана в работе Е. М. Садовской и соавт. [24]. В этой работе проведён анализ чувствительности решений модели по отношению к искомым параметрам, в качестве которых выступают скорости различных типов обмена R^0 , R^1 , R^2 , а также коэффициент диффузии D . Показано, как меняется вид кривых отклика при изменении соотношения между скоростью обмена на поверхности и скоростью диффузии кислорода в объёме оксида.

1-й случай. Скорость изотопного замещения кислорода оксида лимитируется скоростью обмена на поверхности.

Кривая функции $\alpha(t)$ имеет перелом при $t = \tau$, а при $t > \tau$ близка к функции вида $A_0 + a(1 - e^{-k(t-\tau)})$ (рис. 4а, кривая 1). В этом случае наиболее сильно проявляются различия между различными типами

механизмов обмена. Если обмен осуществляется по механизму II типа, доля молекул $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (кривая 1') в каждый момент времени соответствует равновесному значению $x_{34} \approx 2\alpha_g(1 - \alpha_g)$. При обмене по механизму III типа, доля молекул $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ в газофазном кислороде (кривая 1'') значительно меньше равновесной. Максимум $x_{34}(t)$ соответствует 50 % степени замещения кислорода оксида.

2-й случай. Если скорость замещения кислорода лимитируется диффузией, в этом случае различия между механизмами обмена полностью нивелируются (рис. 4б). Максимум $x_{34}(t)$ соответствует степени замещения ниже 50 %.

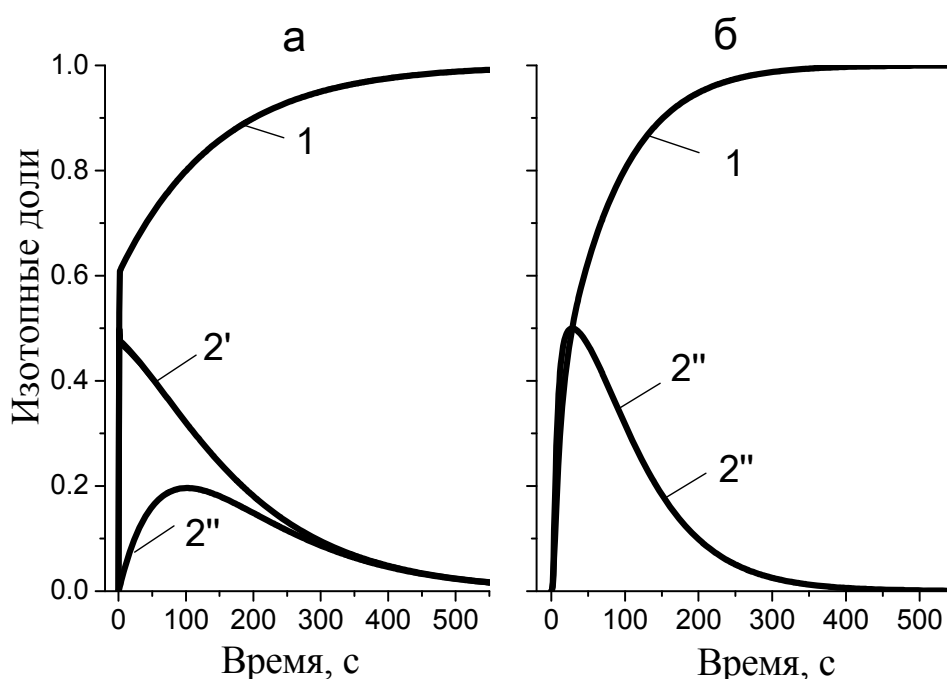


Рис. 4. Зависимости функций $\alpha(t)$ (кривая 1) и $x_{34}(t)$ (кривые 2', 2'') от времени, рассчитанные по различным механизмам обмена (кривая 2' – тип II, кривая 2'' – тип III) и при различных соотношениях между скоростями обмена на поверхности и диффузии в объёме: (а) лимитирует обмен на поверхности, (б) лимитирует диффузия

Проведённые расчёты демонстрируют высокую чувствительность динамики изотопного отклика в проточном реакторе к изменению скорости межфазного гетерообмена и скорости диффузии ^{18}O в объёме оксида. Соотношение между скоростью обмена на поверхности и скоростью диффузии влияет не только на зависимость $\alpha(t)$, но и на $x_{34}(t)$.

5. Температурная зависимость коэффициентов диффузии и скоростей гетерообмена

Скорость гетерообмена как многостадийной реакции является функцией констант скоростей неких элементарных стадий. Экспериментально установлено, что скорости гетерообмена в довольно широкой области температур ($\Delta T \sim 100\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$) можно описать уравнением Аррениуса [26]:

$$R^i = R_0^i e^{-\frac{E_{a,i}}{RT}}, \quad (36)$$

где $R_{i,0}$ – предэкспонент, $E_{a,i}$ – кажущаяся энергия активации, R – универсальная газовая постоянная. Существует множество полуэмпирических моделей зависимости скорости гетерообмена кислорода от температуры. В частности, для константы поверхностного обмена [27]:

$$k_{ex} = (0,5R^1 + R^2) \frac{V}{N_V}$$

в условиях адсорбционно-десорбционного равновесия предложена следующая формула [28]:

$$k_{ex} = \tilde{C}_O^{-\frac{1}{3}} \tilde{C}_{V_O}^{-\frac{2}{3}} \nu_{ex} e^{-\frac{\Delta_{ex}G}{RT}}, \quad (37)$$

где \tilde{C}_O и \tilde{C}_{V_O} – концентрации атомов кислорода и вакансий кислорода, ν_{ex} – средняя частота обмена атомами кислорода между фазами, $\Delta_{ex}G$ – свободная энергия Гиббса реакции обмена кислорода.

Самодиффузия атомов кислорода кристаллической решётки твёрдых оксидов, как и любой диффузионный процесс, сводится к перемещению в среде из одного положения в другое, для чего необходимо преодолеть энергетический барьер. Такие процессы также описываются уравнением Аррениуса:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_{a,D}}{RT}}, \quad (38)$$

где $E_{a,D}$ – кажущаяся энергия активации диффузии ионов кислорода [26]. Миграция атомов кислорода зачастую происходит за счёт наличия дефектов кристаллической решётки оксида – вакансий кислорода. Содержание этих вакансий, как известно из курса химии твёрдого тела, аналогичным образом зависит от температуры:

$$C_{V_{\ddot{O}}} = C_0 e^{-\frac{\Delta_{def}G}{RT}},$$

где C_0 – общее число узлов анионной подрешётки оксида на единицу объёма, $\Delta_{def}G$ – свободная энергия Гиббса дефектообразования [29]. Таким образом, можно записать выражение для предэкспонента и кажущейся энергии активации диффузии:

$$D_0 = \frac{z}{6} a^2 C_0 \nu_0 e^{\frac{\Delta_m S + 0,5 \Delta_{def} S}{R}}, \quad (39)$$

$$E_{a,D} = \Delta_m H + 0,5 \Delta_{def} H, \quad (40)$$

где z – количество эквивалентных соседних позиций, a – расстояния между эквивалентными позициями узлов кислорода, ν_0 – характерная частота колебаний кислорода анионной подрешётки, $\Delta_m S$ и $\Delta_m H$ – соответственно энтропия и энтальпия миграции, $\Delta_{def} H$ и $\Delta_{def} S$ – соответственно энтальпия и энтропия дефектообразования [30].

$E_{a,R}$ и $E_{a,D}$ могут найдены из линейной анаморфозы (рис. 5):

$$\lg D = \lg D_0 - \frac{E_{a,D}}{R} \lg e \cdot \frac{1}{T}, \quad (41)$$

$$\lg(0,5R^1 + R^2) = \lg(0,5R^1 + R^2)_0 - \frac{E_{a,R}}{R} \lg e \cdot \frac{1}{T}. \quad (42)$$

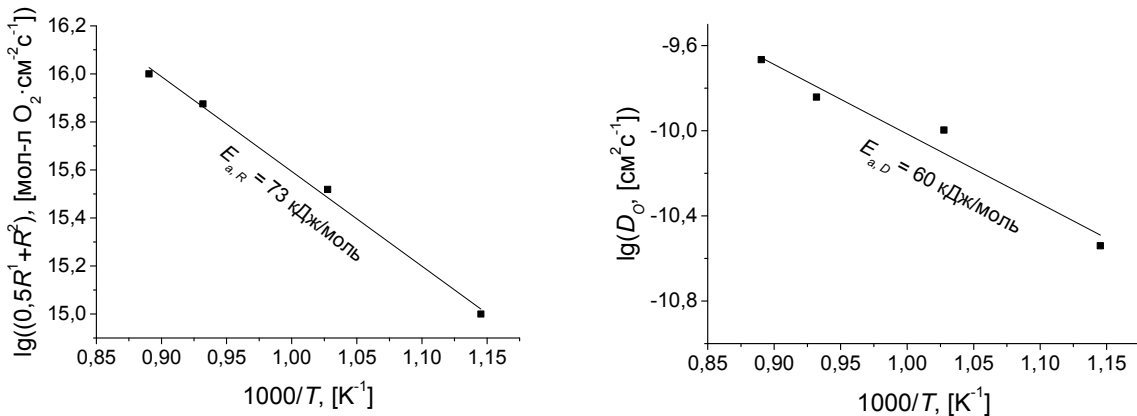


Рис. 5. Зависимость от температуры скорости гетерообмена (а) и коэффициента самодиффузии кислорода (б). Образец $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, прокалённый при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$.

6. Методика эксперимента

Основная идея изотопно-динамического эксперимента заключается в следующем: на вход реактора подаётся смесь определённого химического состава и контролируются изменения состава смеси на выходе из реактора. Когда состав выходной смеси станет постоянным, т. е. установится стационарный режим протекания реакции, первоначальная смесь скачком заменяется на другую, отличную по изотопному составу, но абсолютно идентичную по химическому составу реагентов. В ходе всего процесса изотопного замещения производятся измерения концентрации изотопов в составе различных веществ на выходе из реактора. Методика изотопно-динамического эксперимента предусматривает наличие трёх основных компонентов: реакторного узла, системы анализа химического и изотопного состава реакционной смеси во времени и техники переключения исходных потоков (рис. 6).

В методическом плане такие эксперименты аналогичны кинетическому релаксационному эксперименту, и те, и другие можно проводить на одной и той же установке. Техника проведения кинетического релаксационного эксперимента наиболее подробно изложена в [1]. Обычно используются реакторы, режим массопереноса в которых максимально приближён к идеальному смешению или к идеальному вытеснению.

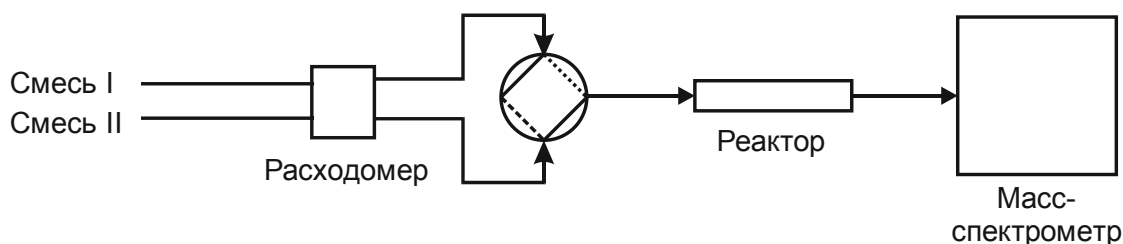


Рис. 6. Блок-схема установки для измерения изотопных релаксаций в гетерогенных каталитических реакциях

Безградиентные условия в реакторе смешения достигаются либо интенсивным перемешиванием катализатора (реакторы с виброожигенным слоем), либо циркуляцией газовой смеси через неподвижный слой катализатора (проточно-циркуляционные реакторы). Степень приближения режима газообмена в реакторе к идеальному смешению оценивается по кривым отклика при ступенчатом

изменении состава инертной газовой смеси. В случае полного смешения кривая отклика должна иметь строго экспоненциальный характер и соответствовать решению уравнения материального баланса реактора смешения [7].

В реакторах вытеснения поток реагентов должен проходить через слой катализатора идеальным газовым поршнем. Степень приближения режима фильтрации газа в реакторе к идеальному вытеснению определяется величиной отклонения кривой отклика, наблюдаемой при изменении состава инертной газовой смеси, от прямоугольной формы. В определённых конструкциях реакторов это отклонение можно свести к минимуму ($\approx 0,1$ с).

Переключение потоков, подаваемых на вход в реактор, осуществляется с помощью кранов с электромагнитным или пневматическим приводом, время переключения которых составляют от 0,01 до 0,1 с. Для измерения состава смеси на выходе из реактора удобнее всего использовать масс-спектрометры, поскольку даже в случае многокомпонентной смеси сложного изотопного состава он позволяет проводить измерения с временным разрешением порядка десятых долей секунды.

При проведении исследований наибольшее внимание следует уделять:

а) контролю постоянства химического состава реакционной смеси в течение всего процесса изотопного замещения и особенно в момент переключения смеси с одного изотопного состава на другой.

б) контролю режима массопереноса в реакторе. Для этого в состав одной из исходных смесей добавляется небольшое количество инертного газа, отличного от используемого в качестве газаносителя (при этом концентрация последнего соответственно уменьшается). Тогда по виду кривой отклика можно судить о режиме массопереноса, реализуемом в каждом эксперименте.

в) выбору условий протекания реакции, при которых влияние процессов массопереноса на вид изотопных кривых отклика будет минимальным. Как будет показано ниже, это особенно важно при проведении исследований в реакторе смешения, и оптимальным условиям будет соответствовать минимальное время контакта при заданной степени превращения.

г) точности измерения концентрации веществ, содержащих меченые атомы, особенно в начальный момент после переключения смеси, а также синхронизации момента нанесения скачкообразного возмущения и начала измерений концентраций.

Схема установки для проведения исследования методом SSITKA показан на рис. 7.

В трубчатый кварцевый реактор загружается образец в виде гранул размером 0,25 – 0,5 мм. Образец закрепляется плоскоцилиндрическими прокладками из пористого инертного термостойкого материала на основе кварца и кварцевым волокном. Реактор прикрепляется тефлоновыми гайками к капилляру для подачи газовой смеси и помещается в муфельную печь (рис. 8). Через трубчатый реактор с загруженным образцом подаётся газ из баллона (обычно это 1% O₂ в He и 1% ¹⁸O₂ + 1% Ar в He), скорость подачи газа при этом регулируется блоком подачи газа (Flow-MassController).

Выбор подаваемой газовой смеси осуществляется путём переключения четырёхходового крана. Реактор помещается в трубчатую печь, температуру которой регулирует «Минитерм». Анализ состава газовой смеси на выходе из реактора проводится с помощью масс-спектрометра «UGA3» (Stanford Research Systems, США). Управление масс-спектрометром осуществляется программой UGA3, а анализ смеси в камере – программой RGA3.

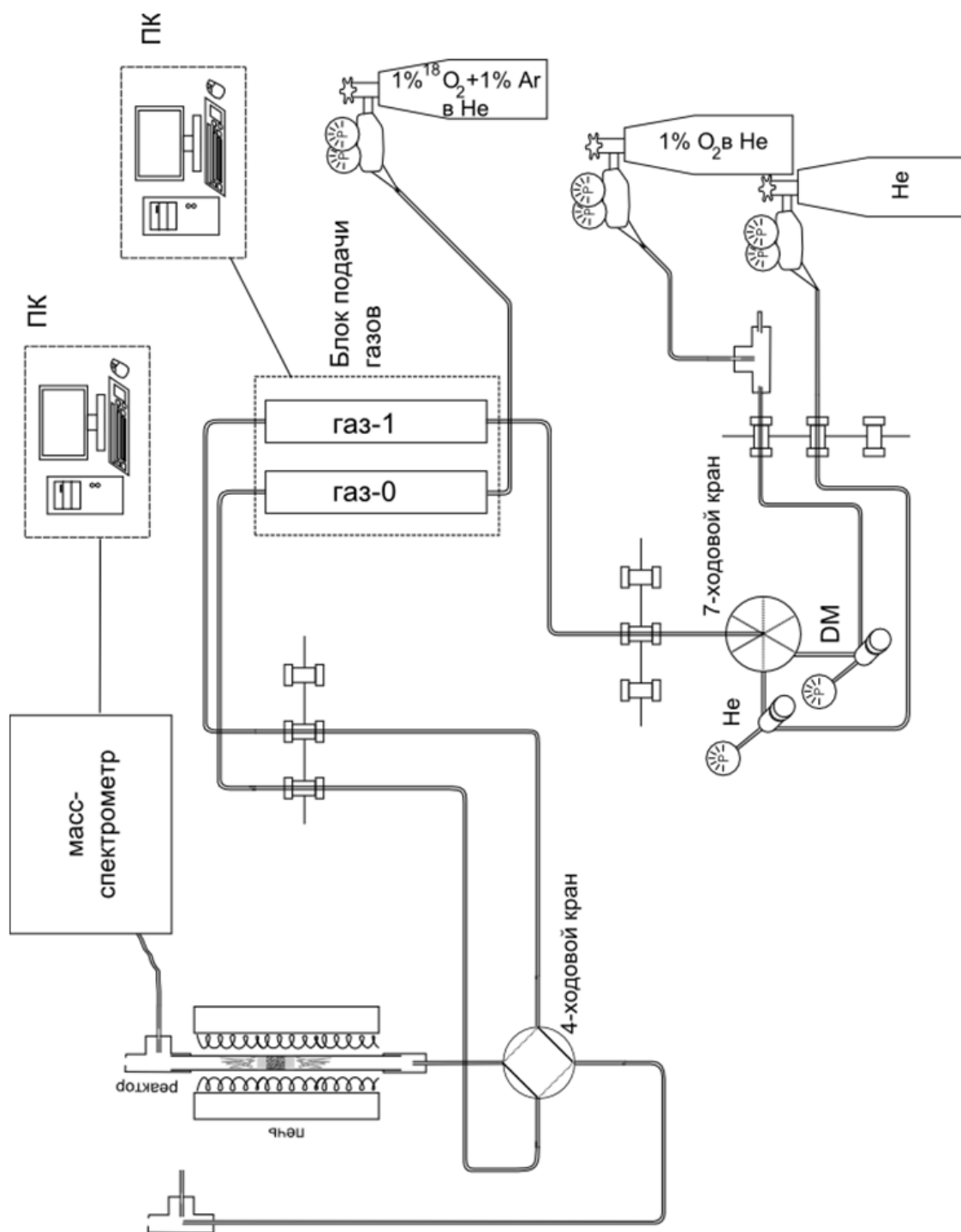


Рис. 7. Схема установки по изучению изотопного обмена методом SSITKA

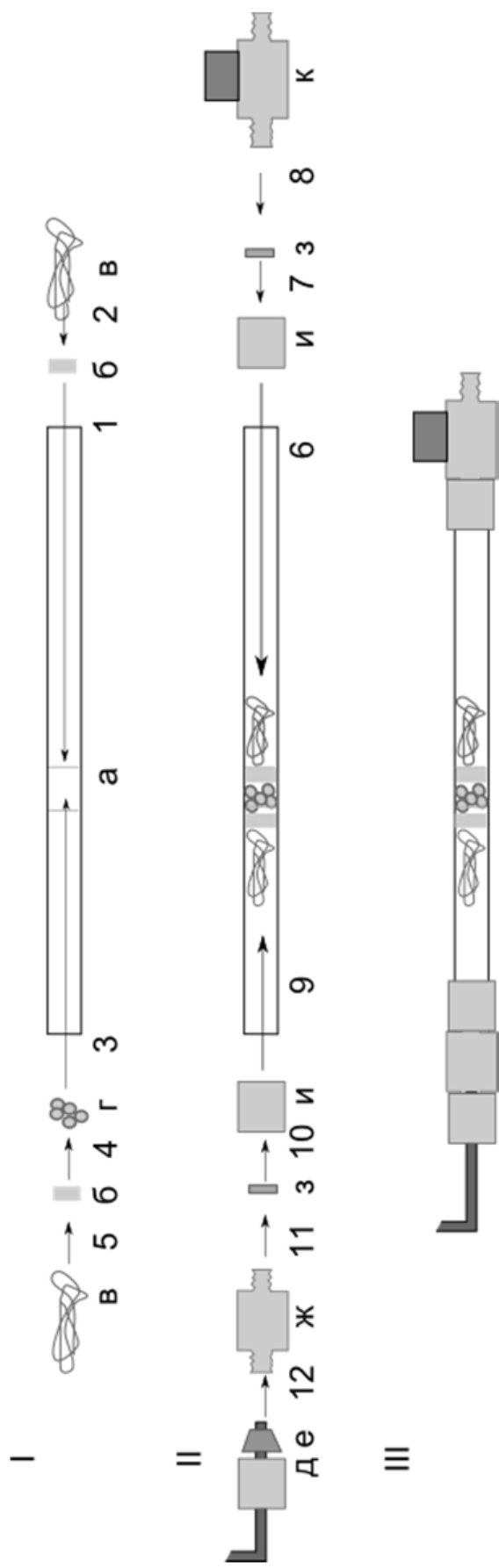


Рис. 8. Порядок загрузки и закрепления реактора. I – загрузка образца в реактор, II – закрепление реактора, III – окончательный вид. Цифрами 1-12 обозначена последовательность действий. Детали: (а) – капилляр, (б) затычка из пористого кварца, (в) кварцевое волокно, (г) гранулы образца, (д) металлический капилляр для подачи рабочей смеси, (е), (з) резинки, (ж), (и), (к) – тefлоновое крепление

7. Лабораторная работа ИО-1

Исследование изотопного обмена дикислорода с оксидным катализатором

Цели выполнения лабораторной работы:

- определение скорости гетерообмена кислорода с катализатором;
- определение коэффициента самодиффузии кислорода анионной подрешётки катализатора;
- расчёт кажущихся энергий активации скорости гетерообмена кислорода и самодиффузии кислорода.

Необходимое оборудование и материалы:

Для выполнения лабораторной работы используются:

- проточная установка;
- масс-спектрометр UGA-200;
- программа ChemLab3 для управления блоком подачи газа;
- программы UGA3 и RGA3 для работы с масс-спектрометром UGA-200;
- трубчатая печь с терморегулятором;
- оксидный катализатор;
- пористый кварц;
- стекловолокно;
- баллон с газовой смесью 1% O₂ в He;
- баллон с газовой смесью 1% ¹⁸O₂ + 1% Ar в He;
- программа для обработки изотопно-кинетических кривых.

Порядок выполнения лабораторной работы:

Знакомство с установкой.

- Просмотреть прилагаемые видеоматериалы;
- ознакомиться с инструкцией по работе с масс-спектрометром;
- ознакомиться с порядком работы с регулятором температуры «Минитерм» и блоком подачи газа.

Загрузка реактора.

- Взять навеску оксидного либо композитного катализатора 50 мг;
- подготовить плоскоцилиндрические кварцевые прокладки (рис. 8, б);
- загрузить навеску катализатора в реактор, как показано в видеофильме или на рис. 8;
- поместить реактор в трубчатую печь и подсоединить его к системе подачи и отвода газа.

Подготовка к эксперименту.

- Перевести масс-спектрометр из ждущего режима в рабочий режим;
- открыть баллон со смесью 1 % $^{16}\text{O}_2$ в He; задать редуктором давление 2 атм.;
- настроить регулятор расхода подачи газа; задать расход 25 мл/мин;
- с помощью четырёхходового крана подать через реактор смесь 1 % $^{16}\text{O}_2$ в He;
- для анализа состава смеси на выходе из реактора с помощью масс-спектрометра задать регистрацию газов с молекулярными массами 4, 16, 18, 32, 34, 36, 40, 44.

Тренировка¹.

- На регуляторе температуры «Минитерм» задать температуру тренировки 700 °С;
- включить запись кривых изменения парциальных давлений газов в смеси от времени;
- после установления заданной температуры провести тренировку катализатора в течение 1 ч.

Проведение изотопного обмена.

- Открыть баллон со смесью 1 % $^{18}\text{O}_2$ и 1 % Ar в He; задать редуктором давление 2 атм.;

¹Тренировка – процесс приведения поверхности катализатора в определённое стационарное состояние перед проведением эксперимента.

- настроить регулятор расхода подачи газа; задать расход 25 мл/мин;
- переключить четырёхходовой кран в альтернативное положение, чтобы подать на образец смесь 1 % $^{18}\text{O}_2$ и 1 % Ar в He.

Завершение эксперимента.

- После завершения изотопного обмена сохранить полученные данные в текстовый файл;
- переключить четырёхходовой кран в исходное положение;
- закрыть поток кислорода $^{18}\text{O}_2$.

Обработка данных.

- Провести изотопный обмен при температурах 600 °С и 800 °С;
- построить зависимости от времени давлений всех изотопных молекул $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{18}\text{O}_2$;
- рассчитать содержание молекул $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{18}\text{O}_2$, отнесённые к общему содержанию кислорода, построить кривую зависимости от времени;
- пользуясь формулой (3), получить временную зависимость атомной изотопной доли ^{18}O $\alpha(t)$;
- пользуясь формулой (28), оценить общее количество обменоспособного кислорода катализатора $N_{O,cat}$;
- по виду изотопных кривых отклика (рис. 4) определить лимитирующую стадию процесса (обмен на поверхности или диффузия в объёме) и тип механизма обмена.

Задание повышенной сложности.

- С помощью предложенной преподавателем программы обработки кинетических кривых рассчитать скорость гетерообмена кислорода и коэффициент самодиффузии кислорода в катализаторе;
- построить зависимости коэффициента самодиффузии и скорости гетерообмена от температуры в координатах Аррениуса ($\lg D$ или $\lg(0,5R^1+R^2) - 1000/T$) и оценить энергии активации процессов гетерообмена кислорода и самодиффузии кислорода.

Контрольные вопросы

1. Катализаторы на основе сложных оксидов металлов. Свойства и применение.
2. Процессы в системе твёрдый оксид – газ. Процессы диффузии и обмена кислорода.
3. Зависимость коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена кислорода от температуры.
4. Методы изотопного обмена кислорода.
5. Три типа механизма обмена. Уравнения изотопной кинетики.
6. Обработка данных изотопного обмена. Модели Музыкантова и Клира – Кучеры.
7. Обмен в открытом реакторе.
8. Техника эксперимента по изучению изотопной кинетики в открытом реакторе.

Библиографический список

1. *Muzykantov V. S.* Isotopic studies of dioxygen activation on oxide catalysts for oxidation: problems, results and perspectives. // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 1987. V. 35. P. 437–447.
2. *Садовская Е. М., Рогов В. А., Садыков В. А.* Метод изотопных кинетических релаксаций для изучения кинетики и механизма каталитических реакций (метод SSITKA). Новосибирск: НГУ, 2011.
3. *Kobayashi H., Kobayashi M.* Transient response method in heterogeneous catalysis // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1974. V. 10. № 2. P. 139.
4. *Bennet C. O.* The transient method and elementary steps in heterogeneous catalyst // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1976. V. 13. № 2. P. 121.
5. *Слинько М. Г., Яблонский Г. С.* Динамика гетерогенных каталитических реакций. // *Проблемы кинетики и катализа*. 1978. Т. 17. С. 154.
6. *Тёмкин М. И.* Релаксация скорости двустадийной каталитической реакции // *Кинетика и катализ*. 1976. Т. 17. С. 1095.

7. *Бальжинимаев Б. С., Иванов А. А.* // Релаксационные методы в гетерогенном катализе. Препринт, Новосибирск, Институт катализа. 1985.
8. *Нейман М. Б.* Кинетический метод применения меченых атомов для исследования механизма сложных химических и биохимических процессов. // Журн. физ. химии. 1954. Т. 28. № 7. С. 1235–1242.
9. *Нейман М. Б., Гал Д.* // Применение радиоактивных изотопов в химической кинетике. Наука, Москва. 1970.
10. *Muzykantov V. S., Jiru P., Klier K., Novakova J.* Exchange reaction of oxygen with oxides computer determination of the exchange rates. // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. 1968. V. 33. P. 829–835.
11. *Тёмкин М. И.* // Совещание по изотопному обмену на твёрдых катализаторах. Препринт № 1, Новосибирск. 1973.
12. *Muzykantov V. S.* Kinetics of isotopic exchange due to one elementary reaction // React. Kinet. Catal. Lett. 1980. V. 14. № 3. P. 311.
13. *Happel J.* // Isotopic Assessment of Heterogeneous Catalysis. N. Y. Academic Press. Orlando, FL. 1986.
14. *Mirodatos C.* Use of isotopic transient kinetics in heterogeneous catalysis // Catal. Today. 1991. V. 9. № 1. P. 83.
15. *Happel J., Walter E., Lecourtier Y. J.* Modeling transient tracer studies in plug-flow reactors // J. Catal. 1990. V. 123. № 1. P. 12.
16. *Hevesy G.* The Absorption and Translocation of Lead by Plants: A Contribution to the Application of the Method of Radioactive Indicators in the Investigation of the Change of Substance in Plants // The Biochem. J. 1923. V. 17. № 4–5. P. 439.
17. *Zimens K. E.* Zur Kinetik heterogener Austauschreaktionen. // Aktiv für Kemi, Mineralogi o. Geologi. 1945. Bd. 20 A. V. 18. S. 1–26.
18. *Haul R., Dumbgen G., Just D.* Bestimmung von Diffusionskoeffizienten unter Berücksichtigung einer Phasengrenzreaktion // Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge. 1962. Bd. 31. S. 309–321.
19. *Winter E. R. S.* The reactivity of oxide surfaces // Adv. Catal. 1958. V. 10. P. 196.

20. *Рогинский С. З.* Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. // М.: Издательство АН СССР, 1956. 611 с.
21. *Музыкантов В. С., Поповский В. В., Боресков Г. К.* Кинетика изотопного обмена в системе молекулярный кислород – твёрдый оксид // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. № 4. С. 624–629.
22. *Klier K., Nováková J., Jirů P.* Exchange reactions of oxygen between oxygen molecules and solid oxides // J. Catal. 1963. V. 2. P. 479–484.
23. *Ананьев М. В.* Изотопный обмен кислорода. // LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. 194 с.
24. *Sadovskaya E. M., Ivanova Y. A., Pinaeva L. G., Grasso G., Kuznetsova T. G., van Veen A., Sadykov V. A., Mirodatos C.* Kinetics of oxygen exchange over CeO₂-ZrO₂ fluorite-based catalysts // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 4498.
25. *Klier K., Kucera E.* Theory of exchange reactions between fluids and solids with tracer diffusion in the solid // J. Phys. Chem. Solids. 1966. V. 27 P. 1087–1095.
26. *Садыков В. А., Садовская Е. М., Уваров Н. Ф.* Метод изотопных релаксаций для оценки коэффициентов диффузии кислорода в твердых электролитах и материалах со смешанной ионно-электронной проводимостью. // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 5. С. 529–539.
27. *Ананьев М. В., Курумчин Э. Х., Поротникова Н. М.* Влияние кислородной нестехиометрии на кинетику обмена и диффузию кислорода в кобальтитах лантана–стронция. // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 7. С. 840–848.
28. *Kilner J. A., De Souza R. A., Fullarton I. C.* Surface exchange of oxygen in mixed conducting perovskite oxides. // Solid State Ionics. 1996. V. 86–88. P. 703–709.
29. *Вест А.* Химия твёрдого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. Ч. 2: Пер. с англ. // М.: Мир, 1988. 336 с.
30. *Ishihara T.* Perovskite Oxide for Solid Fuel Cells. // Springer, 2009. 302 p.

Учебное издание

Садовская Екатерина Михайловна,
Еремеев Никита Федорович,
Бобин Алексей Сергеевич,
Садыков Владислав Александрович,
Музыкантов Виталий Степанович

ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ НГУ
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА

**ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА В ПРОТОЧНОМ
РЕАКТОРЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА
КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

Методическое пособие

Редактор *А. В. Грасмик*
Оригинал-макет *Н. В. Ложкиной*

Подписано в печать 17.08.2015 г.

Формат 60x84 1/16

Уч.-изд. л. 2,1. Усл. печ. л. 1,9.

Заказ N ____

Редакционно-издательский центр НГУ.
630090, Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2.