

Ю. А. КИРЮШИН, В. А. ПОЛУЭКТОВ

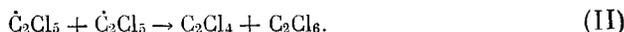
**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ПЕНТАХЛОРЕТИЛЬНЫХ
РАДИКАЛОВ С КИСЛОРОДОМ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО
ФОТОЛИЗА**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 1 IX 1971)

Несмотря на то, что взаимодействие алкильных радикалов с кислородом является одной из важнейших элементарных реакций многих сложных процессов, оно до сих пор прямыми методами не исследовалось. Под прямым методом мы подразумеваем такой метод, когда кинетика превращения радикалов измеряется по изменению их концентрации во времени. Величины констант скоростей реакций некоторых алкильных радикалов с кислородом оценивались косвенными методами на основе кинетики сложных процессов (¹, ²).

Целью настоящей работы было изучение на одном из примеров реакции алкильного радикала с кислородом. Самым подходящим методом для изучения этой реакции является метод импульсного фотоллиза. В наших экспериментах реакционная смесь облучалась одновременно двумя фотоллизными лампами через светофильтры, изготовленные из стекла пирекс. Электрическая энергия, рассеиваемая каждой лампой за вспышку, равнялась 1000 джоулей. Длительность фотоллизной вспышки — 30 мсек. Кинетические кривые записывались с помощью спектрографа ДФС-8, используемого в качестве монохроматора. Запись производилась одновременно на двух длинах волн. Реакционный сосуд представлял собой кварцевый цилиндр с плоскими окошками на торцах. Длина сосуда равнялась 30 см, внутренний диаметр его 2,2 см.

В качестве одного из алкильных радикалов нами был выбран пентахлорэтильный радикал \dot{C}_2Cl_5 , легко получающийся при фотоллизе смесей хлора и тетрахлорэтилена (³). При импульсном фотоллизе этих смесей при температурах ниже 100° цепной процесс не имеет места, а протекают в основном реакции



Радикал \dot{C}_2Cl_5 в области 2500—2740 Å имеет сплошной спектр поглощения и исчезает в течение нескольких сот микросекунд. На рис. 16 приведены кинетические кривые изменения оптической плотности радикала \dot{C}_2Cl_5 ($\lambda = 2680$ Å) от времени для разных начальных давлений хлора. После прекращения фотоллизной вспышки идет только реакция (II), реакции (0) и (I) протекают во время вспышки, так как константа скорости реакции (I) очень большая: $K_1 = 4,2 \cdot 10^{-12}$ см³/молек·сек (⁴). Для бимолекулярной реакции рекомбинации радикалов должно выполняться соотношение

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_0} + \frac{K}{\gamma I} t, \quad (1)$$

где D — оптическая плотность, K — константа скорости реакции, γ — экстинкция радикалов, l — длина реакционного сосуда, t — время. Выполнение этой зависимости для нашего случая доказывается графиком рис. 1а. Измеренная по убыли тетрахлорэтилена за время вспышки, экстинкция пентахлорэтильных радикалов на длине волны 2680 Å оказалась равной $2,1 \cdot 10^{-19}$ см². Зная экстинкцию, по периоду полупревращения

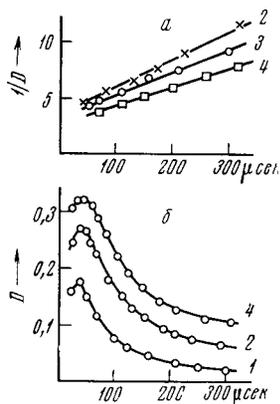


Рис. 1

Рис. 1. а — обратная и б — прямая зависимость оптической плотности от времени при температуре 22°, давлении тетрахлорэтилена — 10 тор, общем давлении 680 тор (в реакционную смесь добавлялся аргон) и разных давлениях хлора: 1 — 25 тор, 2 — 50, 3 — 75, 4 — 100 тор

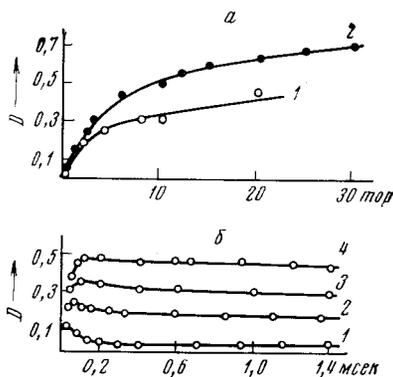


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость оптической плотности от давления кислорода для времени 0,6 мсек после начала фотолитной вспышки (а) и от времени (б) при температуре 24°, давлении тетрахлорэтилена 10 тор, давлении хлора 25 тор (для 2а 50 тор), общем давлении 680 тор и давлениях кислорода: 1 — 0,3 тор, 2 — 2, 3 — 8, 4 — 20 тор

или из тангенса угла наклона прямых (рис. 1а) можно определить константу скорости рекомбинации. Она оказалась не зависящей от температуры и равной $K_{11} = (3 \pm 1) \cdot 10^{-13}$ см³/молек·сек. Значение этой константы, определенное методом прерывистого освещения (4), оказалось равным $K_{11} = 7,6 \cdot 10^{-13} \exp(-83/RT)$, что хорошо согласуется с полученной нами величиной.

Введение в смесь тетрахлорэтилена и хлора небольших количеств кислорода приводит к появлению новой сравнительно долгоживущей частицы, сплошной спектр поглощения которой несколько смещен в сторону длинных волн относительно спектра поглощения \dot{C}_2Cl_5 радикала. На рис. 2б для этой частицы приведена зависимость изменения оптической плотности от времени при разных давлениях кислорода. Увеличение концентрации кислорода при одной и той же исходной концентрации радикалов \dot{C}_2Cl_5 приводит к увеличению оптической плотности долгоживущей частицы. Это можно объяснить тем, что упомянутая частица образуется при взаимодействии пентахлорэтильного радикала с кислородом по реакции



т. е. новая частица является перекисным радикалом. Наблюдаемая частица не может быть продуктом быстрого распада перекисного радикала, так как при этом пришлось бы предположить неправдоподобную константу скорости реакции.

Измеряемая в каждый момент времени оптическая плотность складывается из оптической плотности пентахлорэтильных и перекисных ради-

калов. Изменение концентрации радикалов во времени описывается уравнениями:

$$-\frac{d}{dt} (\dot{C}_2Cl_5) = K_{II} (\dot{C}_2Cl_5)^2 + K_{III} (O_2) (\dot{C}_2Cl_5), \quad (2)$$

$$\frac{d}{dt} (C_2Cl_5 \dot{O}_2) = K_{III} (O_2) (\dot{C}_2Cl_5). \quad (3)$$

В последнем уравнении рекомбинация перекисных радикалов не учитывается, так как время их жизни (около 10 мсек.) намного больше времени жизни пентахлорэтильных радикалов. Для сравнительно больших концентраций кислорода величину $K_{III} (O_2)$ в уравнениях (2) и (3) можно считать постоянной. Считая, что $(\dot{C}_2Cl_5) = (\dot{C}_2Cl_5)_0$, в момент времени $t = t_0$ для концентрации пентахлорэтильных радикалов получим

$$(\dot{C}_2Cl_5) = \frac{1}{[1/(\dot{C}_2Cl_5)_0 + K_{II}/K_{III} (O_2)] \exp [K_{III} (O_2) t] - K_{II}/K_{III} (O_2)}. \quad (4)$$

Подставляя это выражение в уравнение (3) для концентрации перекисных радикалов, находим

$$(C_2Cl_5 \dot{O}_2) - (C_2Cl_5 \dot{O}_2)_0 = \frac{K_{III} (O_2)}{K_{II}} \ln \left\{ 1 + \frac{K_{II} (C_2Cl_5)_0}{K_{III} (O_2)} [1 - \exp (-K_{III} (O_2) t)] \right\}, \quad (5)$$

где $(C_2Cl_5 \dot{O}_2)_0$ — концентрация перекисных радикалов в момент времени $t = t_0$. За t_0 принимаем время окончания фотолитической вспышки. К этому

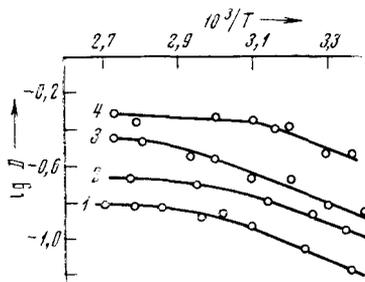


Рис. 3. Зависимость оптической плотности от температуры при давлении тетрачлорэтилена 10 тор, давлении хлора 50 тор, общем давлении 680 тор и давлениях кислорода: 1 — 0,3 тор, 2 — 0,6, 3 — 1, 4 — 3 тор

времени концентрация \dot{C}_2Cl_5 -радикалов становится максимальной, а концентрацию перекисных радикалов можно еще не учитывать. По физическому смыслу концентрация перекисных радикалов должна достигать какого-то предельного значения и в дальнейшем с течением времени оставаться постоянной, так как последующие превращения этих радикалов мы не учитываем. И, действительно, как следует из рис. 2б, уже через 0,6 мсек оптическая плотность со временем практически не меняется. В этом случае для предельного значения концентрации перекисных радикалов справедливо

$$(C_2Cl_5 \dot{O}_2) = \frac{K_{III} (O_2)}{K_{II}} \ln \left\{ 1 + \frac{K_{II} (C_2Cl_5)_0}{K_{III} (O_2)} \right\}. \quad (6)$$

На рис. 2а приведена зависимость оптической плотности от давления кислорода для постоянного времени (через 0,6 мсек. после начала вспышки). Для любых двух давлений (свыше 5 тор) кислорода на какой-либо кривой рис. 2а справедливо соотношение

$$\frac{D_2}{D_1} = (O_2)_2 \ln \left\{ 1 + \frac{K_{II} (\dot{C}_2Cl_5)_0}{K_{III} (O_2)_2} \right\} / (O_2)_1 \ln \left\{ 1 + \frac{K_{II} (\dot{C}_2Cl_5)_0}{K_{III} (O_2)_1} \right\}, \quad (7)$$

где D_2 и D_1 — оптические плотности, соответствующие давлениям кислорода $(O_2)_2$ и $(O_2)_1$. Поскольку K_{II} и $(\dot{C}_2Cl_5)_0$ всегда известны по предварительным измерениям, то из (7) легко рассчитать константу скорости реакции (III), не зная экстинкции перекисных радикалов. По данным рис. 2а мы нашли для 24° , что $K_{III} = (1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-14}$ см³/молек·сек. Определив K_{III} , из (6) находим экстинкцию перекисных радикалов для $\lambda = 2680$ Å. Она оказалась равной $(8 \pm 4) \cdot 10^{-19}$ см².

Реакция (III) имеет энергию активации. Оптическая плотность перекисных радикалов линейно растет до температуры примерно 80° , а затем ее увеличение снижается, что можно объяснить распадом радикалов C_2Cl_5 и $C_2Cl_5O_2$. Энергию активации реакции (III) можно легко определить воспользовавшись уравнением (6). Логарифмируя (6), получим

$$\lg D = -E_{III}/RT + \lg A, \quad (8)$$

где D — оптическая плотность перекисных радикалов, E_{III} — энергия активации. Величина $\lg A$ при температурах до 80° практически постоянна. На рис. 3 приведена зависимость логарифма оптической плотности от обратной температуры. Из тангенса угла наклона прямых для интервала температур $20-80^\circ$ находим, что $E_{III} = 3,8$ ккал/моль и таким образом,

$$K_{III} = (9 \pm 3) \cdot 10^{-12} \exp(-3800/RT).$$

Учет саморозогрева реакционной смеси (меньше 10°), а также количества перекисных радикалов, образующихся за время фотолитической вспышки, дает поправку K_{III} , лежащую в пределах ошибки.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
1 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, 1960. ² В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, «Наука», 1970. ³ G. Chiltz, P. Goldfinger et al., Chem. Rev., 63, 355 (1963). ⁴ P. Goldfinger, G. Huybrechts, G. Martens, Trans. Farad. Soc., 57, 2210 (1961).