

В. А. ПОЛУЭКТОВ, Э. И. БАБКИНА, И. Р. БЕГИШЕВ

**К ВОПРОСУ О ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ
ОТ СООТНОШЕНИЯ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 16 VII 1973)

Многие жидкофазные цепные реакции протекают таким образом, что в продолжении цепи участвуют две активные частицы (атомы, радикалы и т. д.). При этом одно звено цепи такого процесса состоит из двух элементарных реакций. Например, при низкотемпературном окислении алкилбензолов до гидроперекисей продолжение цепи осуществляется по реакциям:



при хлорировании органических соединений



и т.д., участие двух активных частиц в продолжении цепи характерно также и для реакции гидробромирования олефинов, алкилирования, сополимеризации и ряда других.

Для цепной реакции, протекающей в жидкой фазе, характерен квадратичный обрыв цепи, а так как в продолжении цепи участвуют две частицы, то должны иметь место три элементарных реакции обрыва цепи. Для окисления



для хлорирования



Применяя принцип квазистационарных концентраций для активных частиц, найдем выражение для скорости цепного процесса, например для окисления

$$W = \frac{k_2 [RH] \sqrt{W_i}}{\sqrt{k_3 + k_4 \frac{k_2 [RH]}{k_1 [O_2]} + k_3 \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^2 \left(\frac{[RH]}{[O_2]}\right)^2}} \quad (1)$$

где $[RH]$ — концентрация углеводорода, $[O_2]$ — концентрация кислорода, W_i — скорость зарождения начальных центров реакции, k_i — i -я константа скорости элементарной реакции. Аналогичное выражение для скорости реакции можно получить для любой цепной реакции указанного типа.

Выражая концентрации исходных реагентов в мольных долях, можно перейти от двух независимых переменных к одной. Так, если концентрации исходных реагентов выражены в мол/л, то сумма молей обоих компонентов в одном литре $\mu_1 + \mu_2 = \Sigma\mu_i$ и $\mu_1/\Sigma\mu_i + \mu_2/\Sigma\mu_i = 1$. Обозначив концентрацию одного из компонентов через $x = \mu_1/\Sigma\mu_i$ (например, углеводорода), получим выражение для концентрации другого компонента $y = 1 - x = \mu_2/\Sigma\mu_i$. Подставляя эти выражения в уравнение (1), получим

$$W(x) = (\Sigma\mu_i) \frac{k_2 \sqrt{W_i} x(1-x)}{\sqrt{k_3(1-x)^2 + k_4(k_2/k_1)x(1-x) + k_3(k_2/k_1)^2 x^2}}, \quad (2)$$

при этом $0 < x < 1$ и k_i выражены в л/моль·сек. При известных пяти элементарных константах скорости реакции можно найти такое соотношение между исходными реагентами, при котором скорость реакции максимальна. При $x=0$ и $x=1$ функция (2) равна нулю и больше нуля в области дозванного изменения аргумента. Так как производная функции (2) в точках $x=0$ и $x=1$ не равна нулю, то функция (2) имеет, по крайней мере, один максимум.

Задаваясь различными значениями констант скорости элементарных реакций, можно установить, что в области изменения аргумента $0 < x < 1$ функция имеет один максимум. В области «малых» значений x , т. е. x близких к нулю, из уравнения (2) следует, что

$$W(x) = (\Sigma\mu_i) \frac{k_2}{\sqrt{k_3}} \sqrt{W_i} x, \quad (3)$$

а в области «больших» значений x , т. е. x близких к единице, или «малых» значений y

$$W(y) = (\Sigma\mu_i) \frac{k_1}{\sqrt{k_3}} \sqrt{W_i} y. \quad (4)$$

В зависимости от соотношения констант скорости элементарных реакций интервал линейного изменения $W(x)$ вблизи точек $x=0$ и $x=1$ иногда значителен. Так, например, подавляющее число исследований по жидкофазному окислению углеводородов было выполнено в области «малых» значений x , где скорость реакции описывалась уравнением (3).

Наличие максимума у функции (2) позволяет получить некоторое соотношение между константами k_i , которое, в свою очередь, может быть использовано для определения какой-либо еще не измеренной константы скорости элементарной реакции. Так, если из пяти констант k_i , входящих в уравнение (2), три уже известны, то используя это соотношение, можно вычислить значения четвертой и пятой констант.

Выражение (2) запишем в виде

$$W(x) = ax(1-x) / \sqrt{b(1-x)^2 + cx(1-x) + x^2}, \quad (5)$$

где

$$a = (\Sigma\mu_i) \frac{k_1}{\sqrt{k_3}} \sqrt{W_i}, \quad b = \frac{k_5}{k_3} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^2, \quad c = \frac{k_4}{k_3} \frac{k_1}{k_2}.$$

Так как производная от функции (5) в максимуме равна нулю, то

$$2(c-b-1)x^3 + 3(2b-c)x^2 + (c-6b)x + 2b = 0. \quad (6)$$

Однако соотношением (6) не всегда можно воспользоваться; так, наблюдаются случаи, когда в области максимума функции (5) в значительном интервале изменения концентрации обрыв цепей осуществляется только по реакции (IV). Подобный случай имеет место, когда в области макси-

муна $k_5 \ll k_4 \gg k_3$. Положив $k_5 = k_3 \approx 0$, выражение (2) приводится к виду

$$W(x) = a\sqrt{x(1-x)}, \quad (7)$$

где $a = (\sum \mu_i) \sqrt{k_1 k_2 / k_4} \sqrt{W_i}$. Из уравнения (7) следует, что значение скорости реакции максимально при $x=0,5$ и дополнительное соотношение между константами скорости элементарных реакций отсутствует. Для вычисления всех констант скорости элементарных реакций можно в области небольших значений x и y , когда заведомо имеет место обрыв цепи только по одной реакции, измерить отношения

$$k_1/\sqrt{k_2} = \alpha, \quad k_2/\sqrt{k_5} = \beta, \quad (8)$$

а из максимального значения скорости реакции при $x=0,5$

$$k_1 k_2 / k_4 = 4W_m^2 / (\sum \mu_i)^2 W_i. \quad (9)$$

Теперь, если независимым путем, например методом вращающегося сектора, измерить две элементарные константы, то остальные три можно вычислить, воспользовавшись соотношениями (8), (9). Однако, если вблизи максимума скорости реакции обрыв цепи протекает по нескольким элементарным реакциям, например по двум из трех, то для определения всех пяти констант скорости реакций независимым путем достаточно определить одну, остальные вычисляются из соотношений (8), (6) и (5) при $x=x_m$, где скорость реакции максимальна. Такое обстоятельство очень важно, так как измерение элементарных констант является сложной задачей, тогда как измерить зависимость скорости реакции от соотношения реагентов намного проще и надежнее.

Признаком того, что вблизи максимума скорости реакции обрыв цепи протекает по нескольким элементарным реакциям, является смещение максимума от $x=0,5$.

Для выяснения свойств функции (5) на рис. 1а приведены зависимости отношения W/a от x для нескольких частных значений элементарных констант. Кривая 1 соответствует случаю $k_2 = k_1$ и $k_3 = k_4 = k_5$, тогда максимум функции находится при $x=0,5$. При равенстве всех трех констант скорости обрыва цепи, когда $k_1/k_2=2$, максимум функции смещен в сторону $x > 0,5$ (кривая 2), а при $k_2/k_1=2$ — в сторону $x < 0,5$ (кривая 3). На рис. 1б, 1 приведен случай, когда одна из констант обрыва цепи равна нулю ($k_5=0$), а $k_4=k_3$ и $k_1=k_2$. Как видно из этой зависимости, максимум функции смещен в сторону $x < 0,5$. В случае же $k_3=0$, а $k_5=k_4$ и $k_1=k_2$ максимум функции W/a смещен в сторону $x > 0,5$ (кривая 2), при этом

$a = \frac{k_2}{\sqrt{k_5}} (\sum \mu_i) \sqrt{W_i}$. При $k_4=0$, $k_1=k_2$ и $k_5=k_4$ максимум функции располо-

жен при $x=0,5$ (на рис. 1 не показано).

Из приведенных примеров видно, что иногда максимум функции (5) расположен при $x=0,5$, что соответствует случаю равенства нескольких констант обрыва цепи. Однако в действительности все пять констант элементарных реакций значительно отличаются друг от друга. Поэтому можно считать, что найденному экспериментально расположению максимума функции (5) при $x=0,5$ соответствует случай, когда вблизи максимума обрыв цепи осуществляется только по реакции (IV). Последнее обнаружено нами при жидкофазном хлорировании дифторэтана. На рис. 2 приведена зависимость относительной скорости реакции от мольной доли хлора в исходной смеси реагентов, из которой видно, что максимум функции нахо-

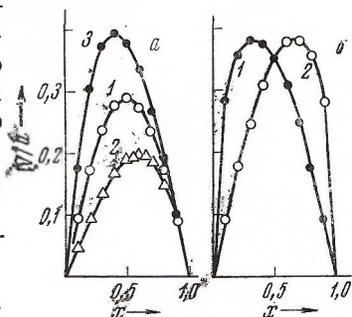


Рис. 1. Зависимость величины W/a от мольной доли реагента x при равенстве трех констант обрыва цепи. При $k_2=k_1$ (1), $k_1/k_2=2$ (2) и $k_2/k_1=2$ (3)

дится при $x=0,5$. Смещение же максимума скорости химической реакции от значения $x=0,5$ было обнаружено нами при присоединении треххлористого фосфора к циклогексену под действием гамма-излучения Co^{60} при

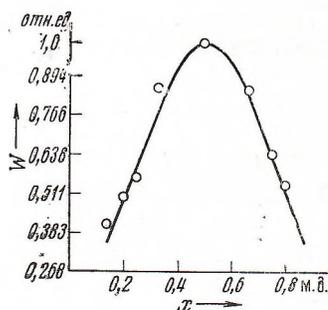


Рис. 2. Зависимость относительной скорости реакции от мольной доли хлора

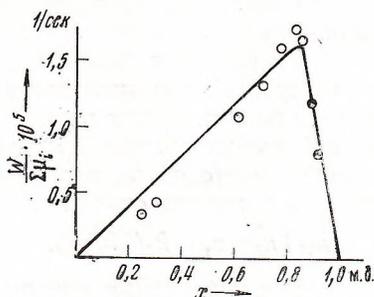


Рис. 3. Зависимость величины $W/\Sigma\mu_i$ от мольной доли треххлористого фосфора

температуре 100°C и мощности дозы $3,7$ рад/сек. На рис. 3 приведена зависимость величины $W/\Sigma\mu_i$ от мольной доли PCl_3 . Максимальное значение скорости достигается при $x=0,825$.

Для удобства обработки результатов выражение (2) запишем в виде

$$W(x) = a'x(1-x)/\sqrt{(1-x)^2 + b'x(1-x) + c'x^2}, \quad (10)$$

где

$$a' = (\Sigma\mu_i) \frac{k_2 \sqrt{W_i}}{\sqrt{k_5}}; \quad b' = \frac{k_4 k_2}{k_5 k_1}; \quad c' = \frac{k_3}{k_5} \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^2.$$

Максимальное значение функции должно иметь место при

$$2x^3(b' - c' - 1) + 3x^2(2 - b') + x(b' - 6) + 2 = 0. \quad (11)$$

Для области «малых» значений x на линейном участке графика, когда $W \approx a'x$, находим $(k_2/\sqrt{k_5})\sqrt{W_i} = 2 \cdot 10^{-5} = \beta'$, из которого при известном значении радиационно-химического выхода частиц — начальных центров реакции — вычисляется отношение $k_2/k_5 = \beta$. Подставляя β' и максимальное значение $W/\Sigma\mu_i = 1,63 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ в (10), а $x_m = 0,825$ в (11), находим

$$\frac{k_2 k_4}{k_1 k_5} = 1,6 \cdot 10^{-3} \quad \text{и} \quad \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^2 \frac{k_3}{k_5} = 8,4 \cdot 10^{-4}.$$

Для области «больших» значений x , близких к единице, на линейном участке графика находим

$$(k_1/\sqrt{k_3})\sqrt{W_i} = 1,08 \cdot 10^{-6}.$$

Получены 4 соотношения между константами и теперь достаточно независимым путем определить только одну константу скорости реакции, чтобы вычислить остальные. При известных пяти константах, используя выражения (6) или (11), находим такое соотношение исходных реагентов, при котором скорость реакции максимальна. Из трех корней уравнения необходимо взять тот действительный корень, который попадает в интервал $0 < x < 1$. Однако в одном случае, когда $k_5 \approx 0$, из уравнений (5) и (6) следует, что максимальное значение скорости реакции будет при x , определяемом из условия $2(c-1)x^2 - 3cx + c = 0$.

Филиал Физико-химического института
им. Л. Я. Карпова
Обнинск Калужской обл.

Поступило
12 VII 1973