

В. Ф. КОЧУБЕЙ, Ф. Б. МОИН

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛА $\text{HO}_2$ КИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 4 VI 1974)

Как известно, радикал  $\text{HO}_2$  играет важную роль во многих ценных реакциях горения и окисления. В связи с этим очевидна важность определения термодинамических характеристик этого радикала. Между тем точность известных термодинамических констант  $\text{HO}_2$  сравнительно невысока. Особенно это касается теплоты образования (энергии разрыва связи)  $\text{H}-\text{O}_2$ . Принятое в настоящее время значение энергии разрыва связи при  $0^\circ \text{K}$   $D_0(\text{H}-\text{O}_2) = 47 \pm 2$  ккал/моль<sup>(1)</sup> определено в 1955 г. Фонером и Хадсоном<sup>(2)</sup> при исследовании процессов диссоциативной понициации  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В настоящей работе эта величина определена кинетическим методом. Кинетические методы определения энергии разрыва связи основаны на изучении кинетики таких химических реакций, тепловой эффект которых равен или близок к энергии активации. Для этого обычно используют реакции мономолекулярного распада молекул на радикалы, считая, что энергии активации обратных реакций рекомбинации радикалов равны нулю. Применение этого метода для определения энергии разрыва связи в радикале мало пригодно из-за трудностей изучения кинетики распада радикалов.

В настоящей работе для этой цели использован другой класс реакций — бимолекулярное зарождение радикалов, а именно реакции типа



Обратные реакции диспропорционирования радикалов, как это хорошо известно из работ по изучению окисления и термического распада<sup>(3)</sup>, имеют близкие к нулю потенциальные барьеры. Таким образом, энергии активации реакций типа (1), как и реакций распада молекул на радикалы, совпадают с тепловыми эффектами. Дополнительное подтверждение этого факта приведено ниже при обсуждении результатов настоящей работы.

Использование трех однотипных реакций, имеющих разные энергии активации, позволяет перекрыть очень большой диапазон температур (более  $1000^\circ$ ) и получить весьма надежные значения величин  $D_0(\text{H}-\text{O}_2)$ .

Известные из литературы<sup>(4-6)</sup> и проведенные в настоящей работе исследования кинетики и механизма газофазного окисления галогенводородов показали, что общий механизм реакции состоит из первичной элементарной стадии (1) и следующих вторичных реакций:



Судьба перекиси водорода, образующейся по реакции (2), зависит от условий эксперимента. При высоких температурах (окисление  $\text{HCl}$ )  $\text{H}_2\text{O}_2$  полностью распадается по реакции (3) с образованием в конечном счете

воды и молекулы галоида. При окислении HBr распад H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> может быть неполным, особенно при низких температурах. При окислении HJ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> достаточно устойчива и за время опыта, по-видимому, не претерпевает дальнейших превращений. Таким образом, во всех случаях реакции (1) являются ответственными за расходование молекулярного кислорода.

Кинетика окисления HBr и HJ исследована в настоящей работе по расходованию кислорода, измеряемому хроматографическим методом. Опыты

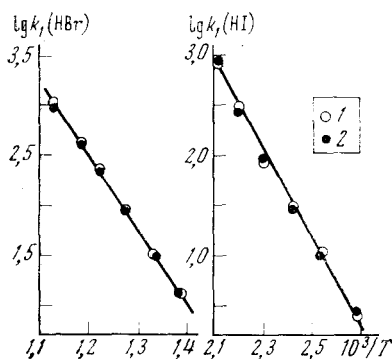


Рис. 1. Экспериментальные данные о константах скорости реакций  $\text{HX} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{X}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ). Отношение поверхности реактора к объему  $S/V$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1 — 1,25; 2 — 3,75

проводились в статистических условиях при атмосферном давлении с разбавленными гелием смесями галоидводорода O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>. Концентрация галоидводорода менялась от 4 до 80%, кислорода — от 0,35 до 4%. Определение скорости реакции проводилось по начальным линейным участкам кинетических кривых. Порядки реакций по кислороду и HX, как и в работах (5, 6), найдены равными единице. Экспериментальные данные о константах скорости реакций окисления HBr и HJ представлены на рис. 1. Величины констант скорости не зависят от величины  $s/v$ , что свидетельствует о гомогенном характере реакций окисления.

Полученные нами и литературные данные о константе скорости реакций (1) представлены в табл. 1.

Кинетика окисления HCl была исследована авторами в работе (4) при малых степенях превращения исходных веществ по выходу хлора. Скорость образования хлора  $w_{\text{Cl}_2}$  и скорость убыли хлористого водорода  $w_{\text{HCl}}$  однозначно связаны со скоростью зарождения соотношениями:

$$w_{\text{r}} = 0,5 w_{\text{Cl}_2} = 0,25 w_{\text{HCl}}$$

Кинетика окисления HBr исследовалась также в работах (5, 6). Окисление HJ изучалось в работе (7), в которой константа скорости реакции определена неоднозначно, а механизм реакций не рассматривался.

При определении энергии разрыва связи кинетическим методом предполагается, что константа скорости реакции может быть представлена:

$$k_1 = A e^{-\Delta H_T^0 / RT}, \quad (\text{I})$$

где  $\Delta H_T^0$  — тепловой эффект реакции.

Однако при вычислении  $\Delta H_T^0$  по экспериментальной энергии активации следует учесть его зависимость от температуры. Разлагая  $\Delta H_T^0$  в ряд по степеням  $(T - \bar{T})$ , где  $\bar{T}$  — средняя температура в исследованном интервале, и, ограничиваясь линейным членом, можно записать

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{\bar{T}}^0 + (\partial \Delta H_T^0 / \partial T)_{\bar{T}} (T - \bar{T}). \quad (\text{II})$$

Подставив (II) в (I), легко убедиться, что экспериментальная энергия активации, определяемая по температурной зависимости в координатах Аррениуса, равна:

$$E = \Delta H_{\bar{T}}^0 - \bar{T} (\partial \Delta H_T^0 / \partial T)_{\bar{T}}. \quad (\text{III})$$

Указанная поправка может быть вычислена независимо по известным термодинамическим функциям исходных молекул и продуктов реакции. Для этого нет необходимости знать полные энтальпии продуктов реакции и исходных веществ, достаточно иметь величины  $H_T^0 - H_0^0$ , поскольку

$$\partial \Delta H_T^0 / \partial T = \partial \Delta (H_T^0 - H_0^0) / \partial T. \quad (\text{IV})$$

Кинетические параметры реакций  $\text{HX} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{X}$ 

X	Интервал температур	A, см <sup>3</sup> /моль·сек	E, ккал/моль	Источник
Cl	853—1423	12,68 ± 0,12	51,5 ± 0,53	(4)
Br	660—800	12,5	37,7	(5)
Br	713—773	—	36,0	(6)
Br	723—873	12,09 ± 0,1	36,4 ± 0,30	Наши данные
J	373—473	12,14 ± 0,15	20,1 ± 0,28	»

Таблица 2

Термодинамические константы радикала  $\text{HO}_2$ 

X	Cl	Br	J
Температура, °K	1200	800	400
E, кал/моль	51500 ± 530	36400 ± 300	20100 ± 280
$D_0(\text{H}-\text{X})$ , кал/моль	102204 ± 35	86678 ± 130	70407 ± 100
$\partial(\Delta H)/\partial T$ , кал/моль·град	0,720	0,300	-0,332
$\Delta(H_T - H_0)$ , кал/моль	295	-279	-322
$I_T^0(\text{HO}_2)$ , кал/моль	10248	6075	1751
$D_0(\text{H}-\text{O}_2)$ , кал/моль	50134 ± 600	49759 ± 450	50118 ± 300
$\Delta H_{7293,15}^0$ , кал/моль	814	1170	831

Определив  $\Delta H_T$  при средней температуре, нетрудно найти тепловой эффект при 0° K

$$\Delta H_0^0 = \Delta H_T^0 - \Delta(H_T^0 - H_0^0) \quad (\text{V})$$

и, далее, энергию разрыва связи  $\text{H}-\text{O}_2$  при 0° K

$$D_0(\text{H}-\text{O}_2) = D_0(\text{H}-\text{X}) - \Delta H_0^0 \quad (\text{VI})$$

Таким образом, получаем окончательно

$$D_0(\text{H}-\text{O}_2) = D_0(\text{H}-\text{X}) - E + \Delta(H_T^0 - H_0^0) - T \frac{\partial \Delta(H_T^0 - H_0^0)}{\partial T} \quad (\text{VII})$$

Необходимые для расчета величины  $D_0(\text{H}-\text{X})$  и  $H_T^0 - H_0^0$  известны с высокой точностью (8). Изменение энтальпии  $H_T^0 - H_0^0$  радикала  $\text{HO}_2$  было рассчитано нами заново в приближении жесткий ротатор — гармонический осциллятор по экспериментальным частотам колебаний (9) (см<sup>-1</sup>): 1095, 1390, 3410 вместо ориентировочных величин 900, 1300, 3600, использованных в (8).

В табл. 2 представлены рассчитанные по кинетическим данным термодинамические константы радикала  $\text{HO}_2$ : полная энтальпия  $I_T^0$ , энергия разрыва связи  $\text{H}-\text{O}_2$  при 0° K и стандартная теплота образования из элементов. Все вычисления проводились для указанных в табл. 2 средних температур, лежащих внутри исследованных температурных интервалов. Величины  $\partial(\Delta H)/\partial T$  рассчитывались по разности значений  $\Delta(H_T - H_0)$  при температурах на 100° выше и ниже средней температуры. Все величины в табл. 2 указаны с точностью 1 кал/моль. Естественно, такое количество значащих цифр является избыточным и приведено только для согласования со справочными данными (8), использованными в расчетах.

Обращаясь к полученным результатам, следует прежде всего отметить отличное согласие величин  $D_0(\text{H}-\text{O}_2)$ , полученным по трем разным реакциям в трех существенно различных диапазонах температур. Расхождение между значениями энергии разрыва связи  $\text{H}-\text{O}_2$  не превышает случайных погрешностей в определении энергии активации методом наименьших квадратов. Однако среднее значение  $D_0(\text{H}-\text{O}_2) = 50,0 \pm 0,6$  ккал/моль заметно отличается от найденного Фонером и Хадсоном (47 ккал/моль).

Это отличие примерно равно погрешности работы (<sup>2</sup>), но далеко выходит за рамки случайной погрешности настоящей работы.

В связи с этим представляет интерес обсудить возможные систематические погрешности описанного определения энергии разрыва связи кинетическим методом. Одним из возможных источников систематических погрешностей является наличие некоторой энергии активации обратных реакций атомов галоидов с радикалом HO<sub>2</sub>. В этом случае энергия активации реакций (I) будет отличаться от теплового эффекта, что приведет к ошибке в расчете  $D_0(\text{H}-\text{O}_2)$ .

Сопоставление трех реакций с участием трех резко различающихся по активности атомов Cl, Br, J позволяет исключить эту возможность. В самом деле, если бы энергии активации реакции атомов X с HO<sub>2</sub> имели заметную величину, то для малоактивного атома J энергия активации должна быть намного больше, чем для атома Cl. Это привело бы к заметному различию величин  $D_0(\text{H}-\text{O}_2)$ , полученных из указанных реакций, чего в действительности не наблюдается. Отсюда можно заключить, что энергии активации обратных реакций по крайней мере не превышают случайной погрешности определения  $D_0(\text{H}-\text{O}_2)$ . Кроме того, при наличии энергии активации обратных реакций  $D_0(\text{H}-\text{O}_2)$  было бы больше найденной величины. Следовательно, этот участок систематической погрешности не может объяснить расхождение наших результатов с данными Фонера и Хадсона.

Другим источником систематической погрешности может оказаться неучтенная зависимость предэкспонента реакций (I) от температуры. Согласно теории активированного комплекса (<sup>10</sup>), предэкспонент обменных реакций в области низких температур должен иметь отрицательную температурную зависимость, а в области высоких температур — положительную.

Конкретные расчеты (<sup>11</sup>) показывают, что падение предэкспонента приостанавливается при температурах 300–400° К. Если зависимость предэкспонента от температуры представить в виде  $A \sim T^m$ , то экспериментальная энергия активации будет равна  $E_a = \Delta H_T^0 + mRT$ . Поскольку реакции (I) были изучены в трех различных диапазонах температур, то наличие температурной зависимости предэкспонента должно привести к отличию полученных значений  $D_0(\text{H}-\text{O}_2)$ . Так, например, при  $m=0,5$  это отличие для HCl и HJ должно достигь 0,8 ккал/моль, чего не наблюдается.

По-видимому, можно заключить, что погрешность, обусловленная этой причиной, также не превышает случайной погрешности. Важно также и то, что любая положительная температурная зависимость предэкспонента приводит к увеличению расчетного значения  $D_0(\text{H}-\text{O}_2)$  и, следовательно, не объясняет различия данных (<sup>2</sup>) и настоящей работы.

Систематические погрешности в настоящей работе, по-видимому, не больше случайных ошибок и значение  $D_0(\text{H}-\text{O}_2)$  равно  $50 \pm 0,6$  ккал/моль, на наш взгляд, точнее значения, полученного Фонером и Хадсоном.

Авторы выражают глубокую благодарность В. И. Веденеву за плодотворное обсуждение работы.

Поступило  
4 VI 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Веденев и др., Справочник: Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону, Изд. АН СССР, 1962. <sup>2</sup> S. P. Foner, R. L. Hudson, J. Chem. Phys., v. 23, 1364 (1955). <sup>3</sup> В. Н. Кондратьев, Справочник: Константы скорости газофазных реакций. «Наука», 1974. <sup>4</sup> В. Ф. Кочубей, А. П. Гаврилова, Ф. Б. Моин, Тез. докл. на Второй Всесоюзн. конфер. по кинетике и механизму газофазных реакций. Тбилиси, 1971. <sup>5</sup> A. Rosser, H. Wise, J. Phys. Chem., v. 63, № 10, 1753 (1959). <sup>6</sup> S. Antonik, M. Lucgin, Bull. Soc. chim. France, 1970, 2861. <sup>7</sup> И. И. Иоффе, В. В. Чехов и др., Нефтехимия, т. 8, № 12, 243 (1968). <sup>8</sup> Л. В. Гурвич и др., Справочник: Термодинамические свойства индивидуальных веществ, Изд. АН СССР, 1962. <sup>9</sup> T. T. Paukert, H. S. Johnston, J. Chem. Phys., v. 56, № 6, 2824 (1972). <sup>10</sup> В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин, Усп. хим., т. 36, в. 11, 2007 (1967). <sup>11</sup> М. П. Мулява, В. У. Шевчук, Теоретич. и эксп. хим., т. 6, 3 (1970).