

УДК 541.128:546.46

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. Е. КАШИРЕНИНОВ, В. А. КУЗНЕЦОВ, Г. Б. МАНЕЛИС

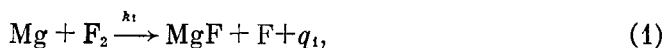
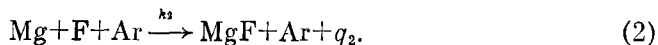
КИНЕТИКА ГАЗОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ МАГНИЯ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ ФТОРОМ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 28 X 1975)

Известно, что возможность реализации гарпунного механизма химической реакции определяется в рамках простой электростатической модели величинами сродства к электрону (A) электроноакцепторного партнера и потенциала ионизации (I) электронодонорного партнера (¹). Эта модель хорошо описывает лишь реакции сильных акцепторов (большие A) с сильными донорами (малые I), характеризующиеся сечениями σ порядка $100 \text{ \AA}^2$, и в общем случае не позволяет априорно идентифицировать преобладающий механизм, если реакция может протекать одновременно по двум каналам (гарпунирование и рикошет) и ее сечение, оцененное по величинам A и I партнеров, лежит в пределах примерно $20\text{--}40 \text{ \AA}^2$. Так, например, исходя из электростатической модели, невозможно было предсказать механизм газофазных реакций щелочноземельных металлов с молекулярным кислородом (расчетные сечения этих реакций $14\text{--}35 \text{ \AA}^2$) и лишь кинетическое исследование показало, что наиболее вероятным механизмом для них является механизм рикошета (²).

В то же время можно считать доказанным (³), что реакции щелочноземельных металлов стронция и бария с сильными окислителями, обладающими большим, чем молекулярный кислород, сродством к электрону (фтор, хлор), протекают по механизму гарпунирования. Потенциал ионизации магния ($7,64 \text{ эВ}$) значительно больше, чем потенциалы ионизации стронция и бария ($5,69$ и $5,21 \text{ эВ}$ соответственно (⁴)), и в силу этого расчет сечения реакции $\text{Mg} + \text{F}_2 \rightarrow \text{MgF} + \text{F}$ по величинам $I_{\text{Mg}} = 7,64 \text{ эВ}$ и $A_{\text{F}_2} = 3,08 \text{ эВ}$ (⁴), дающий значение $\sigma = 31,2 \text{ \AA}^2$, не позволяет сделать выбор между гарпунным и рикошетным механизмами. Поэтому представляло интерес получить данные о механизме газофазной реакции магния с фтором на основании экспериментального определения ее кинетических параметров.

Кинетическое исследование реакции паров магния с фтором в разбавленном аргоне диффузионном пламени при температурах около 1000°K проводилось с использованием экспериментальной установки, детально описанной ранее (⁵). При высоких температурах молекулярный фтор в значительной мере диссоциировал (⁶), что ведет к возможности протекания параллельных реакций



Как было показано в работе (⁵), в таком случае экспериментально определяемый кинетический параметр $\omega_{\text{эксп}}$ в принципе должен характеризовать суммарную скорость расходования магния в зоне диффузионного пламени:

$$\omega_{\text{эксп}} = (k_1[\text{F}_2] + k_2[\text{F}][\text{Ar}]) / D$$

(D — коэффициент диффузии пара магния в аргоне). Однако в условиях низкого давления в диффузионном пламени роль тримолекулярной реакции незначительна. Так, при 1000°K , общем давлении в реакторе $P=10$ тор и исходном давлении фтора 1 тор концентрации атомарного и молекулярного фтора (с учетом термической диссоциации F_2) будут равны: $[\text{F}]=1,8 \cdot 10^{-8}$ мол/см³ и $[\text{F}_2]=0,7 \cdot 10^{-8}$ мол/см³. Если условно принять, что нижним пределом константы скорости реакции магния с F_2 является константа скорости реакции $\text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{O}$ ($5 \cdot 10^{10}$ см³/моль·сек), а константа скорости тримолекулярной реакции (2) имеет максимальную величину 10^{18} см⁶/моль²·сек, то наибольшее возможное при таких условиях отношение скоростей реакции (2) и (1) будет равно

$$W_2/W_1 = k_2[\text{F}][\text{Ar}]/k_1[\text{F}_2] \approx 0,1.$$

Это дает возможность считать основным процессом в зоне диффузионного пламени реакцию (1) и вычислять константу скорости этой реакции из соотношения $k_1 = \omega_{\text{эксп}}^2 D / [\text{F}_2]$.

Таблица 1

$T, ^\circ\text{K}$	$P_{\text{общ}}, \text{ тор}$	$P_{\text{F}_2}, \text{ тор}$	$[\text{F}_2] \cdot 10^8, \text{ мол/см}^3$	$\omega_{\text{эксп}}, \text{ см}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^{-10}, \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}$
873	4,0–11,0	0,17–0,76	0,32–1,43	0,4–1,3	$0,9 \pm 0,2$
923	3,5–8,5	0,23–0,72	0,40–1,26	0,3–1,3	$1,4 \pm 0,2$
973	3,5–11,5	0,17–0,76	0,28–1,24	0,5–1,4	$2,7 \pm 0,3$
1023	4,0–13,0	0,11–0,55	0,17–0,86	0,6–1,3	$4,1 \pm 0,6$
1073	2,5–9,5	0,20–1,33	0,30–1,94	0,8–2,3	$6,8 \pm 0,7$

В табл. 1 представлены условия экспериментов, значения $\omega_{\text{эксп}}$ и величины константы скорости бимолекулярной реакции (1).

Данные таблицы позволяют представить температурную зависимость константы скорости k_1 (интервал $873\text{--}1073^\circ\text{K}$) в аррениусовском виде

$$k_1 = (3,0 \pm 0,3) \cdot 10^{14} \exp\left(\frac{-18200 \pm 1600}{RT}\right) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}.$$

Значение предэкспонента в этом выражении больше обычной величины, характерной для реакций, протекающих по рикошетному механизму. Причиной этого может быть, в частности, большое сечение реакции (1), существенно превышающее газокинетическое сечение столкновения партнеров и косвенно указывающее на возможность реализации гарпунного механизма. Действительно, расчет предэкспонента по формуле

$$k_0 = \pi \left(\frac{e^2}{I_{\text{Mg}} - A_{\text{F}_2}} \right)^2 \left(\frac{8kTN_0}{\pi\mu} \right)^{1/2},$$

справедливой при таком механизме (¹), дает для 1000°K значение $k_0 = 2,4 \cdot 10^{14}$ см³/моль·сек, близкое к полученному из экспериментальных данных. Это показывает, что более вероятным механизмом газовой реакции магния с молекулярным фтором является гарпунный механизм.

Отделение Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
13 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин, Кинетика и механизм газовой фазы реакций, М., «Наука», 1974.
- ² О. Е. Каширенинов, В. А. Кузнецов, IV Всесоюз. симпозиум по горению и взрыву, М., «Наука», 1976.
- ³ M. Menzinger, Canad. J. Chem., v. 59, 9, 1688 (1974).
- ⁴ Энергия взрыва химических связей, под ред. акад. В. Н. Кондратьева, М., «Наука», 1974.
- ⁵ О. Е. Каширенинов, В. А. Кузнецов, Г. Б. Манелис, ЖФХ, т. 49, 4 (1975).
- ⁶ Термодинамические свойства индивидуальных веществ, под ред. В. Глушко, Изд-во АН СССР, 1961.