

А. А. Манташян и А. Б. Налбандян

Фотохимическое, сенсibilизированное парами
ртути окисление этана

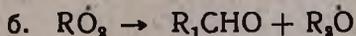
Сообщение III. Отношения констант скоростей элементарных реакций

Если детальный механизм окисления водорода, простой цепной разветвленной реакции, изучен достаточно подробно [1] и мы располагаем константами скоростей всех элементарных реакций, то этого еще нельзя сказать в отношении механизма окисления углеводородов [2]. За исключением реакции окисления метана, о детальном механизме окисления других углеводородов имеется сравнительно мало сведений [3]. До настоящего времени очень мало количественных данных, характеризующих основные элементарные процессы, определяющие направление и скорости реакции. В частности, отсутствуют не только константы скоростей отдельных элементарных реакций, входящих в общепринятый механизм окисления углеводородов, но и мало данных об отношениях констант ведущих реакций [2,3].

В общепринятой схеме окисления парафиновых углеводородов при сравнительно низких температурах (до $T=400^{\circ}\text{C}$) в основном рассматривается конкуренция двух элементарных гомогенных реакций перекисного радикала RO_2 : бимолекулярной реакции перекисного радикала с исходным углеводородом, по которой образуется гидроперекись:

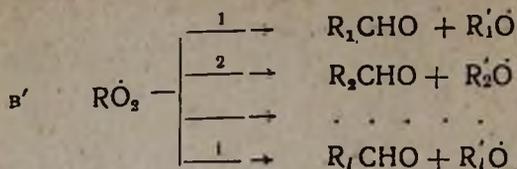


с мономолекулярной реакцией изомеризации и распада этого радикала на альдегиды и спиртовые или OH -радикалы:



где R_1 и R_2 могут быть как углеводородными радикалами, так и атомом водорода.

При количестве атомов углерода в углеводородной цепи большем единицы реакция изомеризации и распада перекисного радикала может протекать по нескольким путям [3,4,5]. В этом случае, наряду с указанной выше конкуренцией реакций (а) и (б), может иметь место конкуренция между мономолекулярными реакциями изомеризации и распада перекисного радикала:



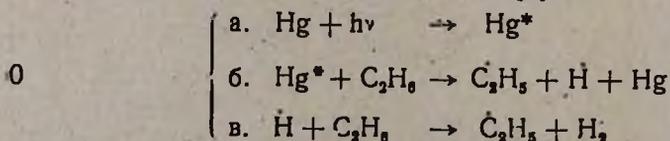
Конечно, каждую из них в свою очередь следует рассматривать как реакцию, которая может конкурировать с бимолекулярной реакцией (а). Сравнение скоростей реакций (а) и (б) наиболее просто осуществить при окислении метана, так как в этом случае могут иметь место лишь две реакции: изомеризация метильного перекисного радикала по С—Н-связи и дальнейший его распад на формальдегид и радикал ОН и бимолекулярная реакция этого радикала с углеводородом, по которой образуется гидроперекись метила.

При исследовании реакции окисления метана из температурной зависимости скоростей образования формальдегида и гидроперекиси метила нам удалось определить отношение констант скоростей вышеуказанных реакций [6]. Согласно этим данным, мономолекулярная реакция изомеризации и распада протекает с энергией активации на 8,5 ккал/моль больше, чем энергия активации бимолекулярной реакции. Для отношения предэкспоненциальных множителей констант скоростей этих реакций было получено значение $2,5 \cdot 10^{22} \text{ л/см}^3$. В целом было установлено, что:

$$\frac{K_b}{K_a} = \frac{K_b^0}{K_a^0} e^{-\Delta E/RT} = 2,5 \cdot 10^{22} e^{-8500/RT} \quad (1)$$

При окислении этана, однако, этильный перекисный радикал может изомеризоваться не только по С—С-, но и по С—Н-связи, распаясь соответственно на формальдегид и метоксильный радикал в первом случае и на ацетальдегид и ОН-радикал—во втором [5]. Таким образом, при окислении этана появляется конкуренция мономолекулярных реакций изомеризации и распада перекисного радикала по двум указанным путям. Каждая из них в отдельности конкурирует с бимолекулярной реакцией образования гидроперекиси этила.

Настоящая работа посвящена определению отношений констант скоростей всех возможных конкурирующих элементарных реакций, входящих в схему окисления этана, приведенную ниже и подробно рассмотренную в предыдущей работе [5]:



1. $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OO}$
2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OO} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OOH} + \text{C}_2\text{H}_5$
3. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$

4. $C_2H_5OO \rightarrow C_2H_4O + \dot{O}H$
5. $CH_3\dot{O} + C_2H_6 \rightarrow CH_3OH + C_2H_5$
6. $\dot{O}H + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + H_2O$
7. $C_2H_5OO + \text{стенка} \rightarrow C_2H_4O + \dot{O}H \rightarrow \text{гибель}$

Согласно этой схеме, реакция образования формальдегида (3) сосуществует и конкурирует с реакцией (4) образования ацетальдегида. Скорости образования этих продуктов соответственно равны:

$$W_3 = K_3(C_2H_5OO) = K_3^0(C_2H_5OO) e^{-E_3/RT}$$

$$W_4 = K_4(C_2H_5OO) = K_4^0(C_2H_5OO) e^{-E_4/RT}$$

Отсюда для отношения скоростей имеем;

$$\frac{W_3}{W_4} = \frac{K_3(C_2H_5OO)}{K_4(C_2H_5OO)} = \frac{K_3^0}{K_4^0} e^{\Delta E_1/RT} \quad (II)$$

где: $\Delta E_1 = E_3 - E_4$.

После логарифмирования уравнения (II) получаем:

$$\lg \frac{W_3}{W_4} = \lg \frac{K_3^0}{K_4^0} + \frac{\Delta E}{4,56} \cdot \frac{1}{T} \quad (III)$$

Из уравнения (III) видно, что если по оси ординат отложить $\lg \frac{W_3}{W_4}$, а по оси абсцисс $1/T$, то должны получить прямую линию, из наклона

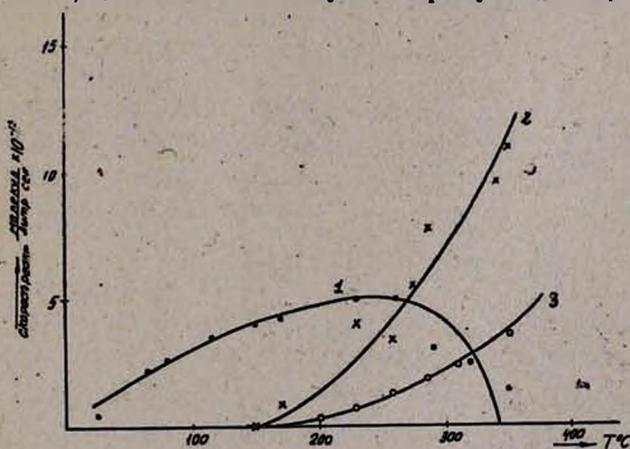


Рис. 1. Температурная зависимость скоростей образования: 1—гидроперекиси этила, 2—формальдегида, 3—ацетальдегида.

которой можно определить величину ΔE , а из отрезка, отсекаемого этой прямой на оси ординат, $\frac{K_3^0}{K_4^0}$. На рисунке 1 приведена температурная зависимость скоростей накопления (образования) всех промежу-

точных продуктов, полученных при фотохимическом, сенсibilизированном парама ртути окислении этана. Кривая (1) изображает скорость накопления гидроперекиси этила, кривая (2) — формальдегида и кривая (3) — ацетальдегида. Эти скорости определялись в условиях очень малых времен пребывания реагирующей смеси в зоне облучения, когда еще сохраняется линейная зависимость между количеством образующихся промежуточных продуктов реакции и временем контакта.

В таких случаях, как было установлено на примере фотохимического окисления метана с помощью кинетического изотопного метода [6,7], все образующиеся продукты реакции носят первичный характер. Следовательно, наблюдаемые на опыте скорости накопления промежуточных продуктов (рис. 1) практически можно считать совпадающими со скоростями их образования.

На основании опытных данных (рис. 1) на рисунке 2 представлена зависимость $\lg \frac{W_3}{W_4}$ от $1/T$. Как видно из рисунка, эксперимен-

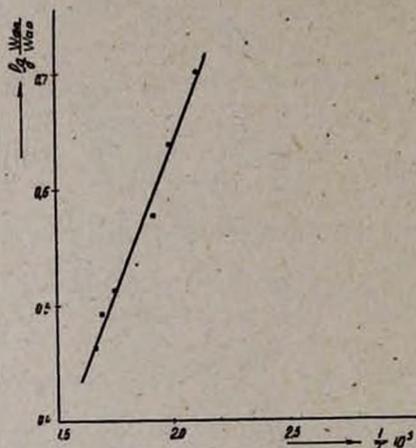


Рис. 2.

тальные точки хорошо ложатся на требуемую по уравнению (III) прямую. Определенная из наклона прямой ΔE оказалась равной 2,34 ккал/моль. Отношение предэкспоненциальных множителей, вычисленное по уравнению (III) для семи разных температур, при $\Delta E = 2,34$ оказалось равным $\frac{K_3^0}{K_4^0} = 0,43$.

В целом для численного значения отношения констант скоростей конкурирующих мономолекулярных реакций (3) и (4) имеем следующее выражение:

$$\frac{K_3}{K_4} = \frac{K_3^0}{K_4^0} e^{\Delta E/RT} = 0,43 \cdot e^{2340/RT} \quad (IV)$$

Таким образом, изомеризация перекисного радикала по C—H связи (в присутствии C—C-связи) и дальнейший его распад с отщеплением радикала OH протекает с энергией активации на 2,34 ккал/моль большей, чем энергия активации изомеризации и распада того же радикала по C—C-связи.

Реакции (3) и (4) по приведенной схеме конкурируют не только между собой, но и с бимолекулярной реакцией перекисного радикала с этаном (2). Рассмотрим конкуренцию реакций (3) и (2) и (4) и (2) в отдельности. Для скоростей образования формальдегида (изомеризация по C—C-связи) и гидроперекиси этила уравнения скоростей образования запишутся следующим образом:

$$W_3 = K_3(C_2H_5OO) = K_3^0(C_2H_5OO) e^{-E_3/RT}$$

$$W_2 = K_2(C_2H_5OO)(C_2H_6) = K_2^0(C_2H_5OO)(C_2H_6) e^{-E_2/RT}$$

Отсюда для отношения скоростей имеем:

$$\frac{W_3}{W_2} = \frac{K_3(C_2H_5OO)}{K_2(C_2H_5OO)(C_2H_6)} = \frac{K_3}{K_2(C_2H_6)} = \frac{K_3^0}{K_2^0} e^{-\Delta E_2/RT} \cdot \frac{1}{(C_2H_6)} \quad (V)$$

где $\Delta E_2 = E_3 - E_2$

Логарифмируя выражение (V), имеем:

$$\lg \frac{W_3}{W_2} \cdot (C_2H_6) = \lg \frac{K_3^0}{K_2^0} - \frac{\Delta E_2}{4,56} \cdot \frac{1}{T} \quad (VI)$$

В координатах $\lg \frac{W_3}{W_2} (C_2H_6) - 1/T$ выражение (VI) представляет

уравнение прямой линии, тангенс наклона которой должен равняться $\Delta E_2/4,56$, а отрезок, отсекаемый ею на оси ординат — $\lg K_3^0/K_2^0$. На рисунке 3 построена такая зависимость по экспериментальным значениям скоростей образования формальдегида (2) и гидроперекиси этила (1), приведенным на рисунке 1. Как видно из рисунка 3, точки хорошо ложатся на прямую. Из наклона этой прямой находим $\Delta E_2 = 8,9$ ккал/моль. По отрезку, отсекаемому на оси ординат, находим $\frac{K_3^0}{K_2^0} = 8,2 \cdot 10^{21}$ л/см³.

Полное отношение констант скоростей изомеризации в мономолекулярного распада этильного перекисного радикала по С—С-связи и бимолекулярной реакции его с этаном запишется следующим образом.

$$\frac{K_3}{K_2} = \frac{K_3^0}{K_2^0} e^{-\Delta E_2/RT} = 8,2 \cdot 10^{21} e^{-8900/RT} \quad (VII)$$

Таким же путем можно определить отношение констант мономолекулярной реакции изомеризации перекисного радикала по С—Н-связи и распада его на ацетальдегид и ОН и бимолекулярной реакции того же радикала с этаном. Выражение для скоростей соответствующих реакций можно записать в виде:

$$W_4 = K_4(C_2H_5OO) = K_4^0(C_2H_5OO) e^{-E_4/RT}$$

$$W_2 = K_2(C_2H_5OO)(C_2H_6) = K_2^0(C_2H_5OO)(C_2H_6) e^{-E_2/RT}$$

Откуда $\frac{W_4}{W_2}$ и $\lg \frac{W_4}{W_2}$ соответственно равны:

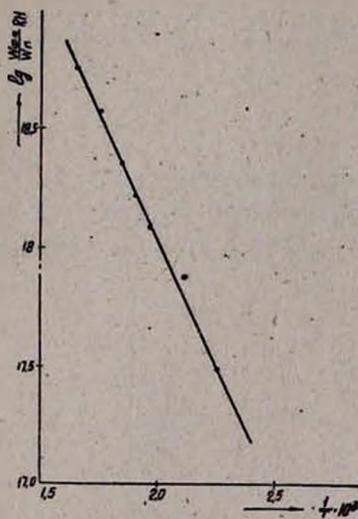


Рис. 3.

$$\frac{W_4}{W_2} = \frac{K_4(C_2H_5OO)}{K_2(C_2H_5OO)(C_2H_6)} = \frac{K_4^0}{K_2^0} \cdot e^{-\Delta E_3/RT} \cdot \frac{1}{(C_2H_6)} \quad (VIII)$$

где

$$\Delta E_3 = E_4 - F_2$$

$$\lg \frac{W_4}{W_2} = \lg \frac{K_4^0}{K_2^0} - \frac{\Delta E_3}{4,56} \cdot \frac{1}{T} \quad (IX)$$

На рисунке 4 приведена зависимость $\lg \frac{W_4}{W_2} (C_2H_6)$ от $1/T$, построенная по данным рисунка 1 (кривые 3 и 1). И в этом случае экспериментальные данные неплохо ложатся на теоретическую прямую. Из наклона прямой находим $\Delta E = 11,2$ ккал/моль. Из численного значения отрезка, отсекаемого на

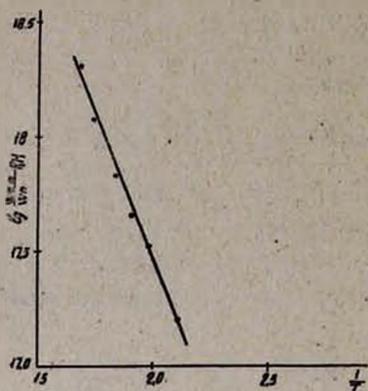


Рис. 4.

оси ординат, определяем $\frac{K_4^0}{K_2^0} = 2,1 \cdot 10^{22}$.

Таким образом, значение отношения констант скоростей этих реакций равно:

$$\frac{K_4}{K_2} = \frac{K_4^0}{K_2^0} e^{-\Delta E_3/RT} = 2,1 \cdot 10^{22} e^{-11200/RT} \quad (X)$$

Интересно рассмотреть конкуренцию всех типов изомеризаций (по С—С-и С—Н-связям) и распада этильного перекисного радикала на альдегиды с бимолекулярной реакцией этого радикала с этаном, по которой образуется гидроперекись. На рисун-

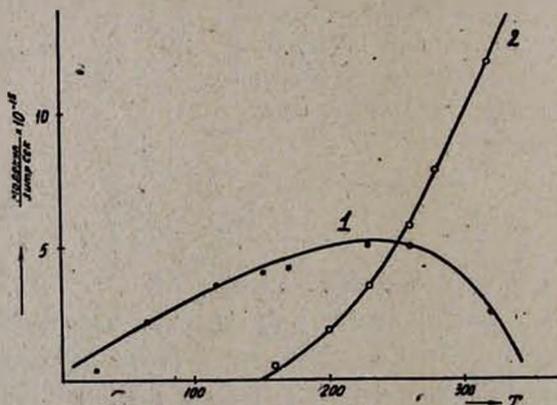


Рис. 5. Температурная зависимость скоростей образования: 1—гидроперекиси этила, 2—суммы альдегидов.

ке 5 представлена температурная зависимость скоростей образования гидроперекиси этила и суммы альдегидов, полученная из данных рисунка 1. Уравнение скорости образования альдегидов запишется следующим образом:

$$W_{\text{альд.}} = K_1(C_2H_5OO)$$

(где K_1 — константа скорости образования альдегидов из этильного перекисного радикала), а гидроперекиси этила по-прежнему:

$$W_2 = K_2(C_2H_5OO)(C_2H_6)$$

Отношения $W_{\text{альд.}}/W_2$ и $\lg W_{\text{альд.}}/W_2$ соответственно равны:

$$\frac{W_{\text{альд.}}}{W_2} = \frac{K_1(C_2H_5OO)}{K_2(C_2H_5OO)(C_2H_6)} = \frac{K_1^0}{K_2^0} e^{-\Delta E_1/RT} \frac{1}{(C_2H_6)} \quad (XI)$$

где $\Delta E_1 = E_{\text{альд.}} - E_2$

$$\lg \frac{W_{\text{альд.}}}{W_2} (C_2H_6) = \lg \frac{K_1^0}{K_2^0} - \frac{\Delta E_1}{4,56} \frac{1}{T} \quad (XII)$$

На рисунке 6 приводится зависимость $\lg \frac{W_{\text{альд.}}}{W_2} (C_2H_6)$ от $1/T$, построенная по данным рисунка 5. И в этом случае точки ложатся

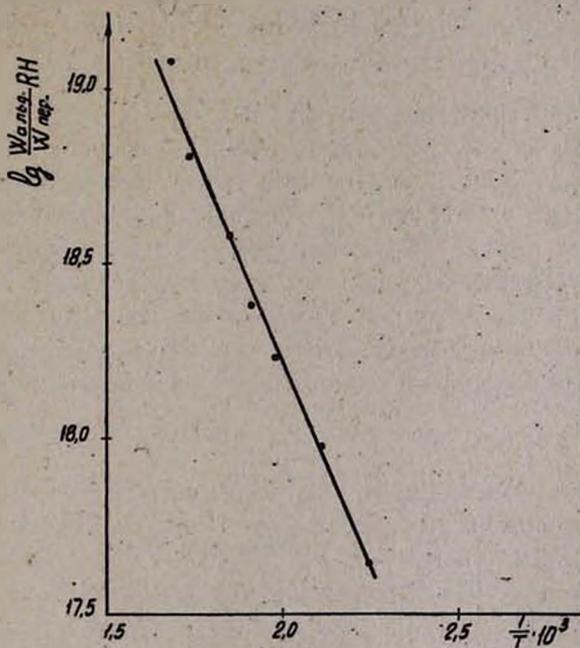


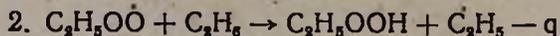
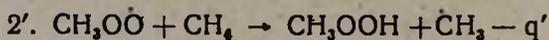
Рис. 6.

на прямую. Из рисунка 6 имеем: $\Delta E = 11,2$ ккал/моль и $\frac{K_1^0}{K_2^0} = 9,3 \cdot 10^{22}$.

В целом $\frac{K_1}{K_2}$ равно:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{K_1^0}{K_2^0} e^{-\Delta E_1/RT} = 9,3 \cdot 10^{22} e^{-11200/RT} \quad (XIII)$$

Из сравнения уравнений (I) и (X) следует, что численные значения отношения предэкспоненциальных множителей указанных реакций практически одинаковы. Отсюда следует, что, вероятно, предэкспоненты как мономолекулярной реакции изомеризации радикала по данной (C—H) связи и дальнейшего его распада, так и бимолекулярной реакции RO_2 -радикала с углеводородом RH не меняются при переходе от одного углеводорода к другому. Сопоставление экспоненциальных членов уравнений (I) и (X) показывает, что разности энергией активаций указанных реакций отличаются при переходе от метана ($\Delta E = 8,5$ ккал/моль) к этану ($\Delta E = 11,2$ ккал/моль) на 2,7 ккал/моль. Очевидно, в связи с уменьшением энергии C—H-связи при переходе от молекулы метана к молекуле этана энергия активации бимолекулярной реакции перекисного радикала с углеводородом также должна уменьшаться. Оценим величину этого изменения. Соответствующие реакции в случае окисления метана и этана можно записать в следующем виде:



Обе эти реакции эндотермичны, так как O—H-связь в перекисях известно меньше 98—103 ккал/моль (энергий связи C—H в этане и метане) [2]. Величины q' и q нельзя точно определять, так как нет точных значений O—H-связей в перекисях. Однако разность этих величин можно определить точно. При переходе от метана к этану величина O—H-связи не может заметно измениться и ее можно считать постоянной. Поэтому для определения разности тепловых эффектов приведенных реакций достаточно знать величины рвущихся C—H-связей, разностью которых определяется разность тепловых эффектов:

$$\Delta q = q' - q = q_{\text{C-H}}^{\text{CH}_4} - q_{\text{C-H}}^{\text{C}_2\text{H}_6} = 102 - 98 = 4 \text{ ккал/моль}$$

Для определения разности энергий активаций реакций (2') и (2) воспользуемся известным соотношением Поляни—Семенова для эндотермичных реакций [2]: $E = 11,5 + 0,75 q$.

Отсюда разность энергий активаций реакций (2') и (2)

$$\Delta E = E_2 - E_2' = 0,75(q' - q) = 0,75 \cdot \Delta q = 0,75 \cdot 4 = 3 \text{ ккал/моль}$$

то есть бимолекулярная реакция образования гидроперекиси этила из этильного перекисного радикала и этана должна протекать с энергией активации на 3 ккал меньше аналогичной реакции метильного перекисного радикала. В уравнениях (I) и (X) ΔE отличаются примерно на такую же величину—11,2—8,5=2,7 ккал; таким образом, увеличение ΔE в реакции окисления этана можно объяснить уменьшением энергии активации бимолекулярной реакции при переходе от метана к этану. Отсюда можно сделать вывод, что, по-видимому, энергия активации мономолекулярной реакции изомеризации перекисного радикала по связи (C—H) и дальнейшего распада его при переходе

от одного углеводорода к другому не меняется и, следовательно, не зависит от длины углеводородной цепочки.

Выводы

Из экспериментальных данных по температурной зависимости скоростей образования промежуточных продуктов в фотохимической, сенсibilизированной парами ртути реакции окисления этана получены отношения констант скоростей ведущих элементарных реакций:

1. мономолекулярной реакции изомеризации этильного перекисного радикала по С—С-связи с дальнейшим распадом на формальдегид и спиртовый радикал и бимолекулярной реакции этого радикала с этаном, по которой образуется гидроперекись этила и этильный радикал;

2. мономолекулярной реакции изомеризации перекисного радикала по С—Н-связи с дальнейшим распадом на ацетальдегид и радикал $\dot{O}H$ и бимолекулярной реакции образования гидроперекиси этила;

3. мономолекулярной реакции изомеризации этильного перекисного радикала по С—С-связи и дальнейшего распада с образованием формальдегида и $\dot{O}H$ -радикала и мономолекулярной реакции изомеризации этого же радикала по С—Н-связи и дальнейшего распада на ацетальдегид и $\dot{O}H$ -радикал;

4. мономолекулярной реакции изомеризации (по С—С и С—Н связям) и распада этильного перекисного радикала на альдегиды и спиртовый и $\dot{O}H$ -радикалы и бимолекулярной реакции этильного перекисного радикала с этаном.

Институт химической физики
АН СССР

Поступило 25 XII 1961

Ս. Ս. Մանթաշյան և Ս. Բ. Նալբանդյան

Էթանի սնդիկի ֆոտոքիմիական օքսիդացումը Ֆոտոքիմիական օքսիդացումը

Հաղորդում III: էլեմենտար ռեակցիաների արագությունների հաստատունների նարաբերությունները

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մինչդեռ ջրածնի օքսիդացման պարզ, էլուդավորված շղթայական ռեակցիայի մանրամասն մեխանիզմն ուսումնասիրված է բավականաչափ հանդամանորեն և մեզ հայտնի են բոլոր էլեմենտար ռեակցիաների արագությունների հաստատունները, ածխաջրածինների օքսիդացման մասին մենք համեմատաբար քիչ տվյալներ ունենք: Միայն մեթանի օքսիդացման մեխանիզմն է, որ բավական լավ է ուսումնասիրված:

Մինչև օրս դեռ անբավարար քիչ քանակական տվյալներ կան ածխաջրածինների օքսիդացման ընթացքը բնորոշող զլիավոր էլեմենտար ռեակցիաների վերաբերյալ:

Տվյալ աշխատանքը նվիրված է էթանի ֆոտոքիմիական օքսիդացման պրոցեսներում մրցակցող էլեմենտար ռեակցիաների արագությունների հաստատունների հարաբերության որոշմանը:

Օգտվելով էթանի սնդիկի գոլորշիներով զգալունացրած ֆոտոքիմիական օքսիդացման ռեակցիայի միջանկյալ պրոդուկտների առաջացման արագությունների շերմաստիճանային կախումից, որոշված են հետևյալ առաջատար ռեակցիաների արագությունների հաստատունների հարաբերությունները:

1. էթիլի պերօքսիդային ռադիկալի C—C կապով մոնոմոլեկուլային իզոմերացման ռեակցիայի և հետագա քայքայման (ըստ C—C կապի) և նույն ռադիկալի էթանի հետ բիմոլեկուլային ռեակցիայի.

2. էթիլի պերօքսիդային ռադիկալի C—H կապով իզոմերացման մոնոմոլեկուլային ռեակցիայի և հետագա քայքայման և վերոհիշյալ բիմոլեկուլար ռեակցիայի.

3. երկու մոնոմոլեկուլային՝ C—H և C—C կապերով իզոմերացման և հետագա քայքայման ռեակցիաների.

4. եվ, վերջապես, էթիլի պերօքսիդային ռադիկալի ընդհանուր իզոմերացման (C—C և C—H կապերով) և հետագա քայքայման մոնոմոլեկուլային ռեակցիայի և այդ նույն ռադիկալի՝ էթանի հետ բիմոլեկուլային ռեակցիայի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода. АН СССР, Москва, 1948.
2. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, АН СССР, Москва, 1958.
3. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. АН СССР, Москва, 1960.
4. Н. В. Фок, А. Б. Налбандян, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. АН СССР, Москва, 1955, 219.
5. А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 527 (1961).
6. А. А. Манташян, Р. И. Мошкина, А. Б. Налбандян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 185 (1971).
7. Н. А. Клейменов, А. Б. Налбандян, ДАН СССР 124, 119 (1959).