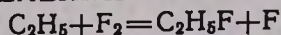


КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.126

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЭНЕРГИИ В РЕАКЦИИ



В. И. ВЕДЕНЕВ, Ж. Х. ГЮЛЬБЕКЯН, О. М. САРКИСОВ и Н. Г. ФЕДОТОВ

Институт химической физики АН СССР, Москва
Лаборатория химической физики АН Армянской ССР, Ереван

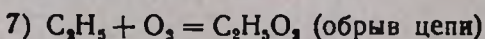
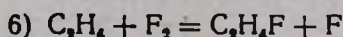
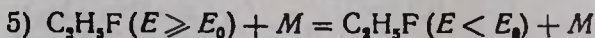
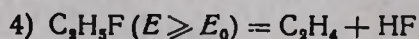
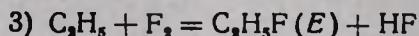
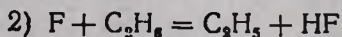
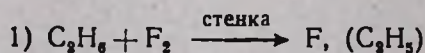
Поступило 16 I 1975

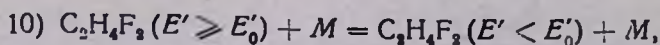
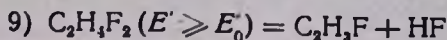
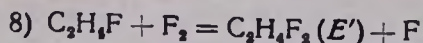
Существенной особенностью цепных разветвленных процессов газофазного фторирования является наличие в их механизме сильно экзотермических стадий типа $\text{R} + \text{F}_2 = \text{RF}(\text{E}) + \text{F}$, где R —атом или радикал, а $\text{RF}(\text{E})$ —продукт реакции с колебательным возбуждением, равным E . Разветвление цепи осуществляется с участием колебательно-возбужденных молекул $\text{RF}(\text{E})$. Эффективность разветвления существенно зависит от величин удельных констант $\text{K}(\text{E})$ реакций с участием $\text{RF}(\text{E})$ и функции распределения $f(\text{E})$ продукта RF по колебательной энергии. В случае, если R —многоатомный радикал, сведения о $\text{K}(\text{E})$ могут быть получены только из изучения зависимости отношения продуктов распада к продуктам стабилизации возбужденного продукта от давления [1].

Для разветвленных реакций фторирования можно предложить новый метод получения сведений о $\text{K}(\text{E})$ и $f(\text{E})$ из изучения макрокинетики процессов фторирования на ранних стадиях развития.

Данная работа посвящена получению сведений о $f(\text{E})$ для реакции $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{F}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{F}(\text{E}) + \text{F}$.

Механизм газофазного фторирования этана на ранних стадиях развития реакции описывается следующей совокупностью элементарных стадий [2]:





где E_0 и E'_0 — критические энергии распада молекул $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$ и $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$, соответственно. Обработка схем (1)–(10) в предположении квазистационарности по всем активным центрам, кроме этилена, позволяет в определенных условиях получить следующую связь между фактором разветвления φ и давлением инертного газа P [2]:

$$P_{\text{F}_2/\varphi} = A + A \frac{K_5}{K_4} P, \quad (1)$$

где $A = \frac{K_7 P_{\text{O}_2}}{2K_3 K_6 P_{\text{F}_2}}$, P_{F_2} и P_{O_2} — парциальные давления фтора и кислорода. Согласно [3], эффективная константа K_4 зависит от $K(E)$, $f(E)$ и P следующим образом:

$$K_4 = K_5 P \frac{\int_{E_0}^{\infty} \frac{K(E)}{K(E) + K_5 P} f(E) dE}{\int_{E_0}^{\infty} \frac{K_5 P}{K(E) + K_5 P} f(E) dE} = K_5 P \frac{\left\langle \frac{K(E)}{K(E) + K_5 P} \right\rangle}{\left\langle \frac{K_5 P}{K(E) + K_5 P} \right\rangle}. \quad (2)$$

В настоящей работе изучалась зависимость φ от давления углекислого газа при $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,15 \text{ тор}$, $P_{\text{O}_2}/P_{\text{F}_2} = 7 \cdot 10^{-2}$. Методика проведения опытов и процедура определения величин φ из кинетических кривых тепловыделения описаны в [2].

На рис. 1 приведены результаты трех серий опытов с различными парциальными давлениями фтора. Как видим, экспериментальные точки попадают в узкую область и достаточно хорошо могут быть аппроксимированы линейной зависимостью в координатах $P_{\text{F}_2/\varphi}$, P_{CO_2} . Как следует из (1), такая зависимость возможна только в том случае, если K_4 очень слабо зависит от давления. Этот факт указывает на то, что дисперсия $f(E)$ достаточно мала, чтобы заметно не проявляться в зависимости K_4 от давления. Это позволяет с хорошей степенью приближения аппроксимировать $f(E)$ прямоугольной функцией с некоторой средней энергией $\bar{E}$ и шириной ΔE . Тогда, подставив (2) в (1), с учетом нормировки $f(E)$ легко получить

$$P_{F, \varphi} = A \frac{\int_{\bar{E} - \frac{\Delta E}{2}}^{\bar{E} + \frac{\Delta E}{2}} f(E) dE}{\int_{\bar{E} - \frac{\Delta E}{2}}^{\bar{E} + \frac{\Delta E}{2}} \frac{K(E)}{K(E) + K_s P} f(E) dE} = \frac{A \cdot \Delta E}{\int_{\bar{E} - \frac{\Delta E}{2}}^{\bar{E} + \frac{\Delta E}{2}} \frac{K(E)}{K(E) + K_s P} dE} \quad (3)$$

Обработка экспериментальных данных, представленных на рис. 1, по формуле (1) методом наименьших квадратов позволяет определить $A = 10^{-2} \text{ тор/сек}$, $K_s/K_4 = 0,9 \pm 0,1 \text{ тор}^{-1}$.

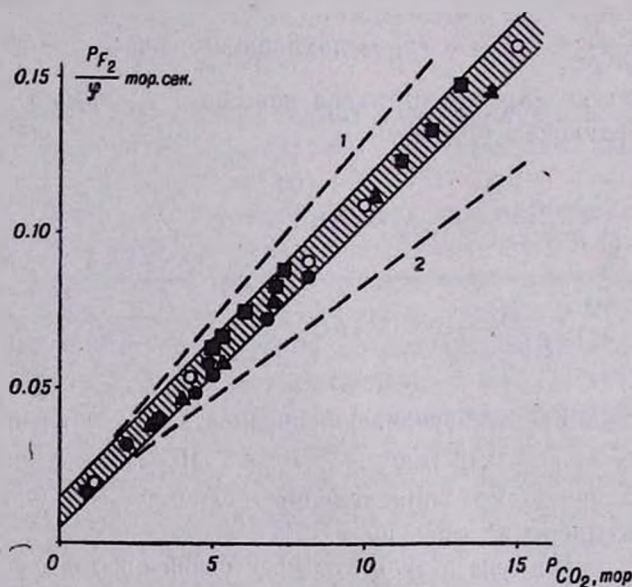


Рис. 1. Зависимость P_{F_2}/φ от P_{CO_2} : $\bullet$ — $P_{F_2} = 0,025$, $\blacktriangle$ — $P_{F_2} = 0,04$, $\blacksquare$ — $P_{F_2} = 0,055 \text{ тор}$, $\circ$ — теоретические точки ($\bar{E} = 66,5$, $\Delta E = 3 \text{ ккал/моль}$). Теоретические зависимости: 1 — при $\bar{E} = 65,5$, $\Delta E = 3 \text{ ккал/моль}$, 2 — при $\bar{E} = 67,5$, $\Delta E = 3 \text{ ккал/моль}$.

Специальными опытами было показано, что молекула этана дезактивирует C_2H_5F ($E_0 \geq E_0$) в 2,3 раза эффективнее, чем молекула CO_2 . Из литературных данных известно [4], что молекулы $RF(E)$ при каждом столкновении с молекулами такой сложности, как этан, теряют $\sim 10 \text{ ккал/моль}$ избыточной энергии. Учитывая тепловой эффект реакции (3) $\Delta H = 69 \text{ ккал/моль}$ [5] и $E_0 \approx 58 \text{ ккал/моль}$ [6], следует принять, что этан дезактивирует молекулу $C_2H_5F(E)$ при каждом столкновении. Тогда легко рассчитать, что в случае, когда дезактиватором является

CO_2 , $K_5 = 5,7 \cdot 10^4 \text{ тор}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Используя это значение для K_5 и выражение для $K(E)$, полученное в рамках теории РРКМ в работах [6,9], можно рассчитать зависимость P_{FHF} от P_{CO_2} по формуле (3) при различных значениях параметров $\bar{E}$ и ΔE . Результаты расчетов показали, что рассчитанная зависимость согласуется с экспериментальной только в случае, когда $\bar{E} = 66,5 \text{ ккал/моль}$ и $\Delta E \leq 5 \text{ ккал/моль}$. Чувствительность расчетов к изменению $\bar{E}$ проиллюстрирована на рис. 1. Таким образом, можно сделать вывод, что $\sim 96\%$ теплоты реакции (3) выделяется на колебательных степенях свободы продукта $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$.

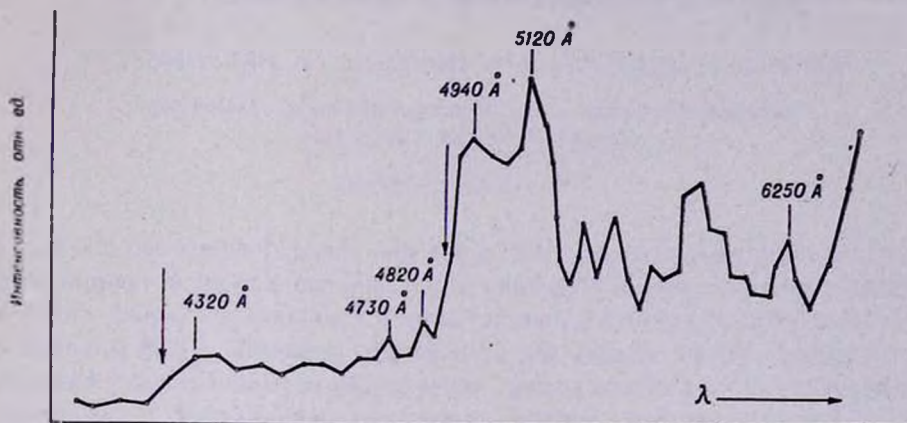


Рис. 2. Вид спектра пламени в реакции фторирования этана.

Как уже отмечалось, данные о поведении $\text{RF}(E)$ в настоящее время можно получить только из кинетических исследований. Естественно, необходимы прямые спектроскопические методы слежения за $\text{RF}(E)$. С этой целью спектроскопически в видимой области было исследовано пламя в реакции F_2 с этаном. Описание установки и методика проведения опытов даны в [10]. При соотношении $\text{F}_2:\text{C}_2\text{H}_6 = 2:1$, общем давлении $2,5 \text{ тор}$, линейной скорости струи 30 см/сек был получен спектр пламени, представленный на рис. 2. Идентификация спектра представляется крайне сложной. Однако хочется обратить внимание на то, что в спектре имеются границы заметного изменения интенсивности, отвечающие энергиям ~ 58 и $\sim 66,5 \text{ ккал/моль}$, что согласуется с найденными из кинетических данных значениями пороговой энергии распада $E_0 \approx 58 \text{ ккал/моль}$ и энергии, выделяющейся на молекуле $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ в реакции (3), $\bar{E}_0 = 66,5 \text{ ккал/моль}$. Это совпадение, по нашему мнению, дает основание надеяться, что спектры подобного рода, несмотря на трудности детального их анализа и идентификации, могут дать информацию об энергетике соответствующих экзотермических стадий реакций фторирования.

* При расчете фактора двойных соударений Z для $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ с этаном диаметры этих молекул принимались $\sigma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{F}} = 5 \text{ Å}$ [7] и $\sigma_{\text{C}_2\text{H}_6} = 4,4 \text{ Å}$ [8].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. И. Веденеев, Б. А. Медведев, М. А. Тейтельбойм, Кин. и кат., 13, 50 (1972).
2. Ж. Х. Гюльбеян, О. М. Саркисов, В. И. Веденеев, Кин. и кат., 15, 1115 (1974).
3. B. S. Rabinovitch, D. W. Setser, Advances in Photochemistry, 3, 1 (1964).
4. H. W. Chang, D. W. Setser, J. Am. Chem. Soc., 91, 7648 (1969).
5. J. A. Kerr, Chem. Rev., 66, 1465 (1966).
6. A. W. Kirk, A. F. Trotman-Dickenson, B. V. Trus, J. Chem. Soc. (A), 1968, 3058.
7. G. O. Pritchard, R. L. Thommarson, J. Phys. Chem., 71, 1674 (1967).
8. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертус, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ., М., 1961, стр. 852.
9. H. W. Chang, N. L. Kralg, D. W. Setser, J. Phys. Chem., 76, 954 (1972).
10. Н. Г. Федотов, О. М. Саркисов, В. И. Веденеев, ХВЭ, 9, 17 (1975).