

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128

О СООТНОШЕНИИ КАНАЛОВ В РЕАКЦИИ АТОМОВ
КИСЛОРОДА С ЭТИЛЕНОМ

В. С. АРУТЮНОВ, В. И. ВЕДЕНЕЕВ и В. Д. КНЯЗЕВ

Институт химической физики АН СССР, Москва

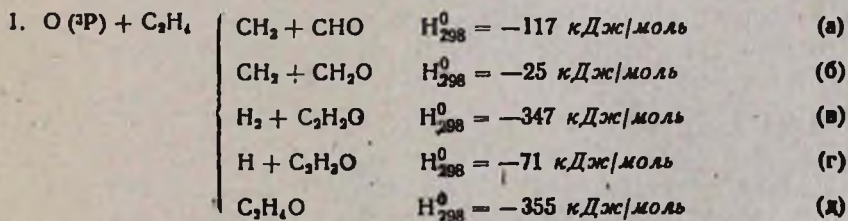
Поступило 10 XII 1990

Методом резонансной флуоресценции определено значение константы скорости брутто-реакции взаимодействия атомов кислорода с этиленом. Обнаружена зависимость относительного выхода атомов Н, образовавшихся в реакции атомов кислорода с этиленом, от давления в реакторе.

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 29.

В цепных реакциях окисления углеводородов, в реакциях горения и экохимических процессах большую роль играют реакции бирадикалов с непредельными углеводородами. Такие бирадикалы, как O , S , CH_2 , CF_2 , SO , NH , PH и др., определяют важнейшие черты этих процессов. Общей особенностью реакций бирадикалов с непредельными углеводородами является их многоканальность, т. е. возможность образования в одной и той же реакции совершенно различных продуктов. Естественно, без знания соотношения скоростей этих элементарных стадий и их зависимости от внешних параметров, таких, как температура, давление, состав реагирующей смеси, трудно говорить о построении надежных механизмов сложных процессов окисления углеводородов. К сожалению, сейчас нет четких теоретических представлений и надежных однозначных экспериментальных данных даже по таким простейшим реакциям этого типа, как реакция атомов кислорода с ацетиленом и этиленом [1—3].

Реакция атомов кислорода с этиленом имеет, например, пять термодинамически разрешенных каналов.



Экспериментальному изучению только этой реакции за последние тридцать лет было посвящено несколько десятков работ [1]. Тем не менее, степень неопределенности в этом вопросе сейчас такова, что, например, по данным, полученным масс-спектроскопическими методами [4—6], основным и практически единственным каналом этой реакции является канал (а), по данным, полученным методом молекулярных пучков [7, 8], — канал (г). В ряде работ [9—12] даются промежуточные соотношения этих каналов.

В данной работе для определения соотношения каналов в этой реакции использовали метод резонансной флуоресценции. Хотя этот метод не столь универсален, как масс-спектроскопия, он позволяет с очень высокой чувствительностью регистрировать атомы и простые радикалы, особенно такие атомы, как О и Н. Высокая чувствительность принципиально необходима при изучении многоканальных реакций. Для правильной оценки соотношения каналов необходимо гарантировать отсутствие заметного вклада вторичных реакций с участием активных радикалов, образующихся в каналах основной реакции. Легко показать [2], что для этого должен выполняться критерий $k^1[O]_0 t \ll 1$, где k^1 —константа скорости наиболее быстрой вторичной реакции, $[O]_0$ —начальная концентрация атомов О, t —время контакта реагентов до места регистрации. Для типичных струевых условий это означает, что $[O]_0 \ll 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Относительно легко достигаемая в методе резонансной флуоресценции чувствительность 10^9 см^{-3} позволяет гарантировать выполнение этого требования. В то же время каналы с отщеплением атомов Н или замещающих их групп по складывающимся сейчас представлениям типичны для реакций атомов кислорода с непредельными углеводородами, и их изучение может дать много для понимания механизма таких реакций.

Техника эксперимента подробно описана в [2]. Работа проводилась при комнатной температуре в струевых условиях при давлениях 0,08—9,5 торр, начальных концентрациях атомов кислорода 10^{10} — $7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, при не менее чем 100-кратном избытке этилена. Газами-разбавителями служили гелий и аргон. Скорость струи составляла 2,5—13 м/с, при этом вводилась поправка на аксиальную диффузию атомов. Методом резонансной флуоресценции регистрировались атомы О и Н с чувствительностью 10^9 см^{-3} .

Экспериментально было показано отсутствие зависимости результатов от начальной концентрации атомов кислорода, концентрации этилена, источника атомов О (в качестве источника атомов О использовали СВЧ-разряд в гелии с добавками O_2 или N_2O), диаметра реактора (применяли реакторы диаметром 20 и 11 мм).

Определенное нами значение константы скорости брутто-реакции (1) хорошо совпадает с другими результатами, полученными современными высокочувствительными методами, в которых можно гарантировать отсутствие заметного вклада вторичных реакций (табл.). Достигнутая сейчас точность в определении константы скорости брутто-реакции атомов кислорода с этиленом $\approx 5\%$ позволяет считать ее одной из наиболее точно определенных констант в газофазной кинетике, так что она может служить эталоном для доказательства отсутствия систематических ошибок в той или иной методике. Из данных таблицы следует, что в диапазоне давлений 0,35—200 торр величина этой константы практически постоянна.

Основной экспериментальный результат данной работы (см. также [2]) состоит в обнаружении зависимости относительного выхода атомов Н (концентрации образующихся атомов Н, отнесенной к концентрации поглощенных атомов О) от давления в реакторе. При 9,5 торр относитель-

ний выход атомов Н составляет всего $0,62 \pm 0,06$ от этой величины при давлении в 1,0 торр, т. е. наблюдается зависимость доли канала (г) от давления при не зависящей от давления брутто-константе скорости реакции (1). Анализ всей совокупности литературных данных по соотношению каналов в этой реакции (рис. 1) также убедительно свидетельствует о существовании такой зависимости. Из рис. 1 следует, что доля канала (1г) монотонно падает с ростом давления от 1 в условиях молекулярных пучков до $\approx 0,3$ при давлениях 20—30 торр и далее остается постоянной вплоть до давления в 760 торр.

Таблица

Результаты определения константы скорости
брутто-реакции $O + C_2H_4$ ($T=298\text{ K}$)

$K_1 \cdot 10^{13}$ см ³ /молек·с	P , торр	Метод	Год	Источник
8,44	1,3—240	ИФ, РФ ОС, МС	1972	23
7,96	40	ИФ, РФ	1973	24
7,7	0,7—2,2	РС, МС	1974	4,5
7,5	5	ИФ, РФ	1976	25
7,61	26	ИФ, ХЛ	1977	26
7,17	40—200	ИФ, РФ	1982	27
7,9	0,4; 2; 6	РС, РФ	1983	10
7,7	50—100	ЛФ, ХЛ	1984	28
8,0	0,35—3,9	1984	1984	29
8,0	1,0	РС, РФ		Данные авторов

Среднее: $7,8 \pm 0,6$

Примечание: ИФ — импульсный фотолиз, ЛФ — лазерный фотолиз, РС — разрядно-струевая методика, РФ — резонансная флуоресценция, ХЛ — хемилюминесценция, МС — масс-спектрометрия, ОС — оптическая спектроскопия.

На базе имеющегося квантово-химического расчета этой системы [13] может быть предложено следующее объяснение этого явления [2, 9] (рис. 2). Первичным актом реакции является электрофильное присоединение атома $O(^3P)$ к двойной связи этилена с образованием триплетного несимметричного бирадикала CH_2-CH_2-O . При этом возможно образование двух различных электронных состояний первичного бирадикала, обозначаемых (π, π) и (π, σ) , не переходящих друг в друга при вращении вокруг связи C-C и отличающихся взаимной ориентацией P -электронных облаков атомов C и O. Эти состояния отличаются по энергии всего на $\approx 4,18$ кДж/моль при рассчитанной глубине потенциальной ямы в $\approx 62,7$ кДж/моль, однако их роль в реакции совершенно различна. Из состояния (π, π) распад первичного бирадикала на $H + CH_2CHO$ требует преодоления небольшого потенциального барьера всего в ≈ 25 кДж/моль, что на 37,6 кДж/моль ниже исходной энергии реагентов. Образующиеся при

этом продукты в условиях молекулярных пучков имеют нестатистическое распределение внутренней энергии, что позволяет сделать оценку времени жизни этого состояния $\tau(\pi, \pi) \leq 10^{-12} \text{ с}$ [8]. Это означает, что даже при давлениях, значительно превышающих атмосферное, быстрый распад через (π, π) -состояние на соответствующие продукты будет происходить независимо от внешних условий. В противоположность этому для радикалов в (π, σ) -состоянии аналогичный распад на продукты требует преодоления активационного барьера, превышающего энергию исходных реагентов. В бесстолкновительных условиях молекулярных пучков это закрывает возможность образования продуктов через (π, σ) -состояние, оставляя для них единственную возможность — обратный распад на исходные реагенты. Этим же объясняется, почему в условиях молекулярных пучков [7] единственным наблюдаемым каналом реакции (1) является канал (1г).

Рис. 1. Зависимость относительного выхода атомов Н в реакции (1) от давления; 1 — [7], 2 — [9], 3 — [10], 4 — [11], 5 — верхняя оценка по результатам [12], 6 — данные авторов.

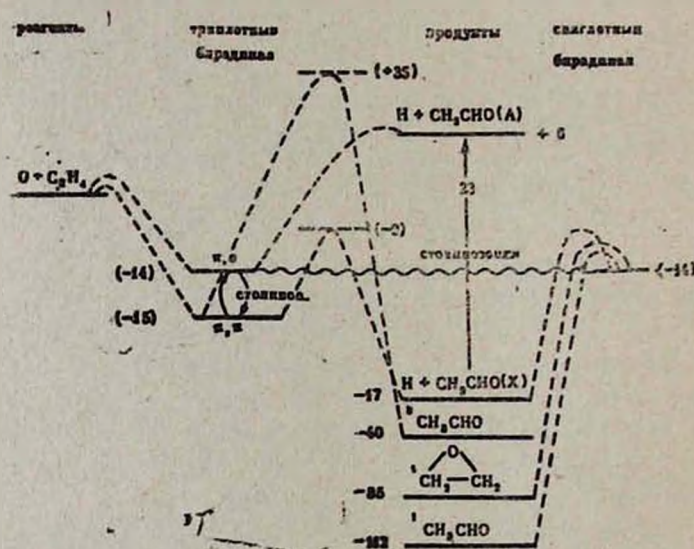
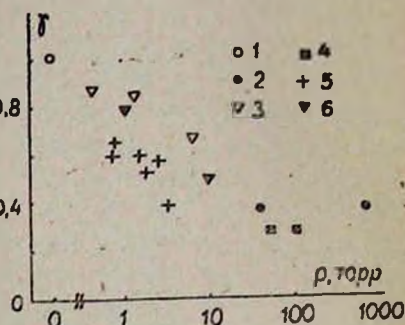


Рис. 2. Схематическая диаграмма уровней энергии для реакции (1).

Рост давления открывает возможность столкновительной стабилизации в (π, σ) -состоянии и одновременно, по нашему предположению, возможность столкновительного обмена между почти изоэнергетиче-

скими (π, π) и (π, σ)-состояниями. При этом для радикалов, перешедших из (π, σ) в (π, π)-состояние с еще достаточным запасом энергии, открывается возможность быстрого преодоления барьера в 25 кДж/моль с последующим распадом также по каналу (1г). В то же время увеличение давления открывает и возможность перехода из триплетного в изоэнергетическое синглетное состояние этого же бирадикала, в котором барьер на распад с образованием других продуктов существенно ниже. Таким образом, с ростом давления будет увеличиваться скорость стабилизации бирадикалов в (π, σ)-состоянии и одновременно скорость их перехода в синглетное состояние с последующим образованием синглетных продуктов, например $^1\text{CH}_3\text{CHO}$, который, обладая большим избытком энергии (≈ 468 кДж/моль), будет в основном распадаться с разрывом C—C связи, т. е. образуя продукты, соответствующие каналу (1а).

При высоких давлениях все радикалы, первоначально образовавшиеся в (π, σ)-состоянии, должны стабилизироваться в этом состоянии и затем перейти в синглетное состояние бирадикала с последующим распадом по каналу (1а). Таким образом, при высоких давлениях соотношение каналов (1а) и (1г) должно соответствовать соотношению состояний (π, σ) и (π, π) при образовании первичных триплетных бирадикалов. Согласно данным работ [9] и [11] (рис. 1), доля канала (1г) при высоких давлениях равна $\approx 0,3$. Но из предложенного механизма следует, что при низких давлениях, когда образование продуктов возможно только через (π, π)-состояние, сама константа скорости брутто-реакции расходования атомов кислорода должна составлять ту же долю от этой константы при высоких давлениях, какую образование (π, π)-состояния составляет от всех актов образования триплетного бирадикала, т. е. $\approx 0,3$.

С целью обнаружения такой зависимости константы скорости брутто-реакции от давления были проведены опыты в диапазоне давлений 0,08—1,5 торр (получить данные при более низких давлениях не удалось из-за необходимости вводить слишком большую поправку на аксиальную диффузию атомов). Результаты представлены на рис. 3. Они свидетельствуют о реальном наличии такой зависимости от давления, которая, согласно схеме, должна описываться выражением:

$$K_1(P) = \alpha K_1^\infty + (1 - \alpha) K_1^- P / (P + P_0),$$

которое и использовалось для аппроксимации экспериментальных данных. Здесь K_1 —значение константы скорости брутто-реакции (1) при высоких давлениях, которое реально уже почти достигается при давлениях $P > 0,4$ торр, т. к. при больших давлениях отклонение от K_1 не превышает ошибки эксперимента, а величина α определяет значение константы скорости брутто-реакции при низких давлениях. На рис. 3 наряду с экспериментальными данными приведен результат аппроксимации полученной зависимости приведенной выше формулой по методу наименьших квадратов. Определенное таким образом значение $K_1^\infty = (8,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-13}$ см³/молекул·с совпадает со значением,

полученным нами ранее, и с литературными данными (табл.). При аппроксимации получены также значения $\alpha = 0,30$ и $P_0 = 0,12$, однако из-за большой погрешности измерений в области самых низких давлений точность их определения соответствует коэффициенту 3.

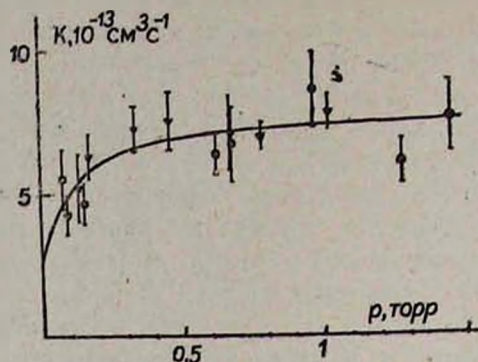


Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции (1) от давления.
 $T = 298$ К. ∇ — диаметр реактора равен 2,0 см, $\circ$ — 1,1 см.

Предложенная модель взаимодействия атомов кислорода $O(^3P)$ с молекулой этилена существенным образом опирается на расчет, проведенный в работе [13]. Справедливость основных результатов этого расчета и полученной на его основании схемы уровней этой системы (рис. 2) до сих пор подтверждается всеми имеющимися экспериментальными данными по реакции (1).

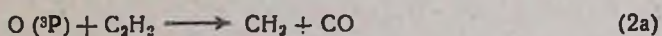
Более того, имеющиеся расчеты других аналогичных систем взаимодействия бирадикалов с непредельными углеводородами ($O + C_2H_2$ [14, 15], $S + C_2H_4$ и $S + C_2H_2$ [16], $CH_2 + C_2H_4$ [17, 18]) позволяют предположить наличие некоторых общих черт в механизме этих процессов.

Синглетные состояния этих бирадикалов могут реагировать непосредственно по пути наименьшего движения симметрии C_{2v} (т. е. перпендикулярно С-С связи) с образованием соответствующих циклических соединений, например, для атомов $O(^1D)$ и $S(^1D)$ — окиси этилена и этиленсульфида в основном состоянии [16, 19]. Радикалы CF_2 , для которых синглетное состояние является основным, реагируют с тетрафторэтиленом, приводя к образованию в основном перфторциклопропана [20], а возбужденные синглетные 1CH_2 радикалы — очень быстро, с константой скорости реакции $K = 2 \cdot 10^{-10}$ см³/молекул·с приводят в реакциях с этиленом и ацетиленом к образованию соответствующих циклопродуктов [21].

Как было показано расчетом этих систем [13—18], первоначальное взаимодействие триплетных бирадикалов с непредельными углеводородами происходит путем присоединения только к одному из атомов углерода при кратной связи с образованием соответствующего

триплетного же бирадикала*. Из рассмотрения поверхностей потенциальной энергии для соответствующих систем [13—17] можно сделать вывод, что канал превращения образовавшихся триплетных бирадикалов, связанный с 1,2-миграцией атома водорода или его заместителя, требует преодоления на этой триплетной поверхности значительного потенциального барьера. В то же время эти же бирадикалы имеют близко расположенные по энергии синглетные состояния, причем барьеры для аналогичной 1,2-миграции на синглетной поверхности оказываются существенно ниже [13, 16]. Это делает при наличии столкновений весьма вероятным путь реакции, связанный со столкновительным переходом на синглетную поверхность соответствующего бирадикала с последующей 1,2-миграцией, для которой требуется преодоление более низкого энергетического барьера. Образовавшиеся в результате такой миграции молекулярные продукты в основном синглетном состоянии имеют, как правило, очень большой избыток энергии и при не очень высоких давлениях распадаются с разрывом С-С связи. Скорость перехода бирадикалов из триплетного в синглетное состояние возрастает в присутствии тяжелых атомов [22], например в процессах с участием атома S или при наличии тяжелых заместителей атома Н, таких, как атом Вг.

При таком механизме, так же как и в случае реакции $O + C_2H_4$, можно ожидать существенного различия в соотношении каналов в условиях молекулярных пучков и при обычных давлениях, когда достаточно велика вероятность столкновительного перехода бирадикалов в синглетное состояние. Кроме того, расчеты показывают, что одно из первоначально образующихся состояний триплетного бирадикала может иметь величину барьера для образования продуктов, превышающую энергию исходных реагентов [13—15]. В этом случае возможность столкновительного перехода на синглетную поверхность потенциальной энергии может приводить к увеличению константы скорости грунто-реакции по сравнению с бесстолкновительными условиями молекулярных пучков, аналогично наблюдаемому для реакции $O + C_2H_4$. Наличием такого механизма, связанного со столкновительным переходом бирадикалов в синглетное состояние, можно в принципе объяснить и расхождение расчетных величин, полученных в предположении одной поверхности потенциальной энергии, для соотношения каналов и зависимости этого соотношения от температуры в реакции:



полученной в [15], с экспериментальными данными, цитируемыми в этой же работе и в работах [3, 6].

* Первоначальное присоединение бирадикала сразу к обоим атомам углерода с образованием соответствующего циклопродукта в основном синглетном состоянии запрещено и по спину, и по симметрии состояния [19], поэтому этот процесс приводил бы к возбужденному триплетному состоянию этого циклопродукта, что оказывается энергетически менее выгодным.

**ԹԹՎԱՄՆԻ ԱՏՈՄՆԵՐԻ ԷԹԻԼԵՆԻ ՀԵՏ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՂԻՆԵՐԻ ՀԱՐԱՐԵՐԱԿՑՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՈՎ, Վ. Ի. ՎԵԴԵՆԵՅԵՎ և Վ. Դ. ԿՆՅԱԶԵՎ

Ռեզոնանսային ֆլուորենսցենցիայի մեթոդով որոշվել է թթվածնի ատոմների էթիլենի հետ փոխազդեցության ռեակցիայի արագության հաստատունը: Հայտնաբերվել է $O + C_2H_4 \rightarrow H + C_2H_3O$ ռեակցիայում ջրածնի ատոմների հարաբերական ելքի կախվածությունն ռեակտորում առկա ճնշումից: Առաջադրված է այդ երևույթի հնարավոր բացատրությունը:

**ON THE RATIO OF THE CHANNELS IN THE REACTION OF
OXYGEN ATOMS WITH ETHYLENE**

V. C. HARUTYUNOV, V. I. VEDENEYEV and V. D. KNYAZEV

By the method of resonance fluorescence the value of the total rate constants of the title reaction has been determined. The dependence of relative output of H atoms formed by $O + C_2H_4 \rightarrow H + C_2H_3O$ reaction on pressure has been noticed. A possible explanation of this phenomenon has been suggested.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Cvetanovic R. J., Singleton D. L. — Rev. Chem. Intermed., 1984, v. 5, p. 123.
2. Александров Е. Н., Арутюнов В. С., Веденеев В. И., Князев В. Д., Козлов С. Н. — Хим. физика, 1987, т. 6, с. 1413.
3. Александров Е. Н., Арутюнов В. С., Дубровина И. В., Козлов С. Н. — Хим. физика, 1983, т. 2, с. 1050.
4. Slagle I. R., Pruss F. J., Gutman D. — Int. J. Chem. Kinet., 1974, v. 6, p. 111.
5. Slagle I. R., Pruss F. J., Gutman D. — J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 663.
6. Blumenberg B., Hoyerman K., Stevert R. — 16th Symposium (International) on Combustion, Pittsburg: Combustion Institute, 1976, p. 841.
7. Buss R. J., Baseman R. J., O. He, Lee Y. T. — J. Photochem., 1981, v. 17, p. 389.
8. Kleinarmanns K., Luntz A. C. — J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 1956.
9. Hunziker H. F., Knepe H., Wendt H. R. — J. Photochem., 1981, v. 17, p. 377.
10. Shridharan U. S., Kaufman F. — Chem. Phys. Lett., 1983, v. 102, p. 45.
11. Smalley J. F., Nesbitt F. L., Klemm R. B. — J. Phys. Chem., 1986, v. 90, p. 491.
12. Temps F., Wagner H. G. — Max-Planck-Institute für Stömungenforshung. Bericht 18/1982.
13. Dupuis M., Wendolski J. J., Tokada T., Lester W. A. — J. Chem. Phys., 1982, v. 76, pp. 481, 488.
14. Harding L. B. — J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 10.
15. Harding L. B., Wagner A. F. — J. Phys. Chem., 1986, v. 90, p. 2974.
16. McKee M. L. — JACS, 1986, v. 108, p. 5059.
17. Bodor N., Dewar M. J. S., Wasson J. S. — JACS, 1972, v. 94, p. 9095.
18. Stroni M., Raimondi M., Copper D. L., Serrat J. — JCSFT 2, 1987, v. 83, p. 1651.
19. Пурсон Р. — Правила симметрии в химических реакциях. М., Мир, 1979.
20. Saunders D., Heicklen J. — JACS, 1965, v. 87, p. 2038.
21. Canosa-Mas C. E., Prey H. M., Walsh R. — JCSFT 2, 1985, v. 81, p. 263.
22. Salem L. — Electrons in Chemical Reactions: First Principles: John Wiley and Sons: New York, 1982.
23. Davis D. D., Huie R. E., Herron J. T., Kurylo M. J., Braun W. — J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 4868.
24. Kurylo M. J., Huie R. E. — J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 1258.

25. Manning R. G., Braun W., Kurylo M. J. — J. Chem. Phys., 1976, v. 65, P. 2609.
26. Atkinson R., Pitts J. N. — J. Phys. Chem., 1977, v. 67, p. 38.
27. Nicoulch J. M., Ravishankara A. R. — 19th Symposium (International) on Combustion. Pittsburgh; Combustion Institute, 1982, p. 23.
28. Perry R. A. — J. Chem. Phys., 1984, v. 80, p. 153.
29. Park J. Y., Sawyer P. F., Heaven M. C., Gutman D. — J. Phys. Chem., 1984, v. 88, p. 2821.

Армянский химический журнал, т. 44, № 2, стр. 79—83 (1991 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.161:546.33—36

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРИОЛИТА С ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ

С. С. КАРАХАНЯН, З. А. ГЕВОРКЯН и С. А. САГАРУНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армении, Ереван

Поступило 27 XI 1989

Исследована скорость разложения криолита раствором гидроксида натрия. Установлено, что скорость реакции в исследуемой области скорости вращения мешалки практически не зависит от нее. Определены суммарный временной порядок, кажущаяся константа скорости и кажущаяся энергия активации реакции. Установлено, что при 160° и времени контакта фаз 45 мин реакция практически завершается.

Рис. 5, табл. 1, библиографических ссылок 5.

Производство алюминия дает большое количество отходов в виде шлама, образующегося после содовой абсорбции фтористых газов, отработанных катодных блоков, пыли электрофильтров, хвостов флотации и угольной пены, которые при выбросе загрязняют окружающую среду; при этом теряются такие полезные компоненты, как фтор, натрий и алюминий в довольно больших количествах. Анализ твердых отходов Канакерского алюминиевого завода показал следующий средний химический состав, масс. %: Na_3AlF_6 —30,4; AlF_3 —6,0; Al_2O_3 —30,0; сажа и смола—28,98; SiO_2 —1,31; F_2O_3 —1,5; SO_4^{2-} —2,5. Известны способы переработки этих отходов каустической содой, позволяющие извлекать из них полезные компоненты [1, 2]. Однако механизм взаимодействия отдельных полезных компонентов (Na_3AlF_6 , AlF_3 , Al_2O_3) не выявлен. Для выявления механизма выщелачивания AlF_3 и Al_2O_3 в работах [3, 4] исследованы закономерности их взаимодействия с гидроксидом натрия.

Целью настоящей работы является изучение кинетики взаимодействия третьего компонента—криолита с гидроксидом натрия.

Экспериментальная часть

Исследование проводилось в термостатированной трехтубусной колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником. Температура процесса поддерживалась с точностью до $\pm 0,1^\circ$.