

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Д. СТЕПУХОВИЧ

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЦЕПНОГО ЗАТОРМОЖЕННОГО
РАСПАДА ПАРАФИНОВ С УЧАСТИЕМ НЕСКОЛЬКИХ АКТИВНЫХ
ЦЕНТРОВ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 28 I 1954)

В недавней работе (1) было показано, что, если распад парафинов происходит с образованием в ходе превращения нескольких радикалов, один из которых обладает заметно меньшей реакционной способностью, чем остальные, то кинетика цепного распада парафинов в присутствии замедляющих скорость реакций веществ определяется именно этим активным центром, и для уравнения скорости заторможенного распада парафинов мы получаем уравнение

$$\frac{1}{W - W_0} = \frac{K_{ст}}{2K_0K_1(M)^2} + \frac{K_{тор}(X_0)}{2K_0K_1(M)^2}, \quad (1)$$

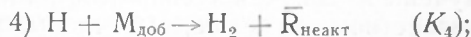
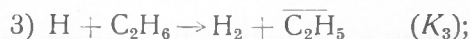
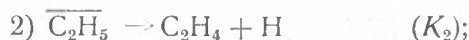
которое идентично с предложенным ранее уравнением для описания экспериментальных данных по влиянию различных ингибиторов на распад парафинов (2)

$$\frac{1}{W - W_0} = A + BC_{доб}. \quad (2)$$

Поскольку опытные данные хорошо удовлетворяют (2), а уравнение (1) является его теоретической трактовкой, то можно считать тем самым доказанным правильность исходной предпосылки о доминирующем значении при реакциях распада парафинов одного из радикалов по сравнению с другими.

Однако представляется интересным и важным рассмотреть и тот случай, когда при распаде несколько радикалов выступают вполне равноправно, имея приблизительно одинаковую реакционную способность в реакциях развития цепей. Изменяется ли при этом соотношение (1) или оно сохраняется при учете и нескольких центров?

Рассмотрим этот вопрос на примере распада этана, для которого принимается следующая схема цепного превращения через радикалы:





Так как наши опыты проводились при низких давлениях, то в этих условиях естественно можно пренебречь квадратичным обрывом цепей или обрывом при тройных столкновениях.

Обозначим радикалы: $\overline{\text{CH}_3} = \overline{\text{R}}_1$, $\text{H} = \overline{\text{R}}_2$, $\overline{\text{C}_2\text{H}_5} = \overline{\text{R}}_3$ и $\text{M}_{\text{доб}} = \text{X}_0$, $\text{C}_2\text{H}_6 = \text{M}$. Опираясь на приведенную схему, можно записать следующие дифференциальные уравнения для изменения радикалов со временем:

$$\begin{aligned} \frac{d(\overline{\text{R}}_1)}{dt} &= a_{01} + a_{11}(\overline{\text{R}}_1); \\ \frac{d(\overline{\text{R}}_2)}{dt} &= a_{22}(\overline{\text{R}}_2) + a_{23}(\overline{\text{R}}_2); \\ \frac{d(\overline{\text{R}}_3)}{dt} &= a_{31}(\overline{\text{R}}_1) + a_{32}(\overline{\text{R}}_2) + a_{33}(\overline{\text{R}}_3). \end{aligned} \quad (3)$$

В уравнениях (3) скобки означают концентрацию молекул или радикалов, а коэффициенты a_{ij} имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} a_{01} &= 2K_0(\text{M}); & a_{11} &= -\{K_1(\text{M}) + K_5(\text{X}_0) + K_7\}; \\ a_{22} &= -\{K_3(\text{M}) + K_4(\text{X}_0) + K_6\}; & a_{23} &= K_2; \\ a_{31} &= K_1(\text{M}); & a_{32} &= K_3(\text{M}); & a_{33} &= -K_2. \end{aligned}$$

Так как нас интересует стационарное состояние, то система (3) обращается в систему алгебраических уравнений, которую удобнее записать следующим образом:

$$\begin{aligned} a_{11}(\overline{\text{R}}_1) + 0 \cdot (\overline{\text{R}}_2) + 0 \cdot (\overline{\text{R}}_3) &= -a_{01}; \\ 0 \cdot (\overline{\text{R}}_1) + a_{22}(\overline{\text{R}}_2) + a_{23}(\overline{\text{R}}_3) &= 0; \\ a_{31}(\overline{\text{R}}_1) + a_{32}(\overline{\text{R}}_2) + a_{33}(\overline{\text{R}}_3) &= 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Решения (4) могут быть записаны в виде

$$(\overline{\text{R}}_1) = \frac{\Delta_1}{\Delta}; \quad (\overline{\text{R}}_2) = \frac{\Delta_2}{\Delta}; \quad (\overline{\text{R}}_3) = \frac{\Delta_3}{\Delta}, \quad (5)$$

где Δ — определитель системы (4):

$$\Delta = \begin{vmatrix} a_{11} & 0 & 0 \\ 0 & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11}(a_{22}a_{33} - a_{23}a_{32}). \quad (6)$$

После подстановки значений a_{ij} в Δ получаем выражение

$$\Delta = -K_2 \{K_1(\text{M}) + K_5(\text{X}_0) + K_7\} \{K_4(\text{X}_0) + K_6\}.$$

Δ_1 , Δ_2 , Δ_3 получены из Δ путем замены коэффициентов, стоящих при определяемом неизвестном, на свободные члены, т. е.

$$\Delta_1 = \begin{vmatrix} -a_{01} & 0 & 0 \\ 0 & a_{22} & a_{23} \\ 0 & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = -a_{01}(a_{22}a_{33} - a_{23}a_{32}) = -2K_0K_2(M)\{K_4(X_0) + K_6\};$$

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} a_{11} - a_{01} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_{23} \\ a_{31} & 0 & a_{33} \end{vmatrix} = -a_{01}a_{23}a_{31} = -2K_0K_1K_2(M)^2; \quad (7)$$

$$\Delta_3 = \begin{vmatrix} a_{11} & 0 & -a_{01} \\ 0 & a_{22} & 0 \\ a_{31} & a_{32} & 0 \end{vmatrix} = a_{01}a_{31}a_{22} = -2K_0K_1(M)^2\{K_3(M) + K_4(X_0) + K_6\}.$$

Для концентраций радикалов, после подстановки (6) и (7) в (5), получаем существенно положительные значения:

$$(\bar{R}_1) = \frac{2K_0(M)}{K_1(M) + K_5(X_0) + K_7};$$

$$(\bar{R}_2) = \frac{2K_0K_1(M)^2}{\{K_1(M) + K_5(X_0) + K_7\}(K_4(X_0) + K_6)}; \quad (8)$$

$$(\bar{R}_3) = \frac{2K_0K_1(M)^2\{K_3(M) + K_4(X_0) + K_6\}}{K_2\{K_1(M) + K_5(X_0) + K_7\}\{K_4(X_0) + K_6\}}.$$

Для скорости распада этана W имеем:

$$W = K_0(M) + K_1(M)(\bar{R}_1) + K_2(M)(\bar{R}_2), \quad (9)$$

и после подстановки (8) в (9) получаем выражение

$$W = K_0(M) \left\{ 1 + \frac{A(X_0) + C}{A_1(X_0)^2 + B_1(X_0) + C_1} \right\}, \quad (10)$$

в котором $A = 2K_1K_4(M)$; $C = 2K_1K_6(M) + 2K_1K_2(M)^2$; $A_1 = K_4K_5$; $B_1 = K_1K_4(M) + K_5K_6 + K_4K_7$ и $C_1 = K_1K_6(M) + K_6K_7$.

Очевидно, что при фиксированном значении (M) A, A_1, B_1, C_1 и C суть параметры.

Уравнение (10) можно записать в форме

$$\frac{1}{W - W_0} = \frac{1}{W_0} \frac{A_1(X_0)^2 + B_1(X_0) + C_1}{A(X_0) + C},$$

в котором $W_0 = K_0(M)$, и после обычного деления в правой части получаем с достаточно хорошим приближением

$$\frac{1}{W - W_0} = \frac{1}{W_0} \frac{A_1}{A}(X_0) + \frac{1}{W_0} \frac{B_1 - \frac{A_1 C}{A}}{A} = A' + B'(X_0), \quad (11)$$

т. е. уравнение того же типа, что и (1), но только, на первый взгляд, с более сложными константами. Однако, приняв во внимание значения A_1, A и W_0 , получаем для коэффициента, стоящего перед (X_0) , то же самое значение, что и в прежней теории, а именно

$$B' = \frac{1}{W_0} \frac{A_1}{A} = \frac{K_{\text{тор}}}{2K_0K_1(M)^2}, \text{ т. е. } B' = B.$$

Таким образом, при равной реакционной способности радикалов для кинетики совершенно достаточен также учет какого-либо одно-

го из них. Коэффициент же A' в уравнении (11) отличается от коэффициента A уравнения (1) и равен

$$A' = \frac{1}{W_0} \frac{B_1 - \frac{A_1 C}{A}}{A} = \frac{K_1 K_4 (M) - K_2 K_5 (M) + K_4 K_7}{2K_0 K_1 K_4 (M)^2}.$$

Но если мы примем, что $K_1 K_4 \approx K_2 K_5$, то для A' получается прежнее значение

$$A' = \frac{K_7}{2K_0 K_1 (M)^2} = \frac{K_{\text{стен}}}{2K_0 K_1 (M)^2}, \text{ т. е. } A' = A.$$

В этом случае развитие цепей при помощи двух активных центров, приблизительно равноправных, с учетом захвата их стенкой и молекулами примеси, приводит к той же самой зависимости, что и для случая, разобранный прежде⁽¹⁾. На самом деле, реальнее полагать, что $K_1 K_4 > K_2 K_5$ ввиду большой энергии активации распада C_2H_5 , и, таким образом, учет двух центров приведет к изменению коэффициента A' по сравнению с коэффициентом A . Мы можем сказать, таким образом, что учет двух равноправных центров не изменяет ничего в картине, связанной с реакциями торможения, но несколько усложняет картину торможения на стенках, влияя на величину A . Можно показать, что A' должно иметь большее значение, чем A . Действительно, для отношения A'/A получаем:

$$\frac{A'}{A} = 1 + \left(\frac{K_1}{K_7} - \frac{K_2 K_5}{K_4 K_7} \right) (M).$$

Без большой ошибки можно принять $K_4 \approx K_5$, и тогда

$$\frac{A'}{A} = 1 + \frac{K_1 - K_2}{K_7} (M),$$

но $K_1 > K_2$ и $A'/A > 1$.

Последнее соотношение можно использовать в качестве критерия для решения вопроса о том, развивается ли цепь при помощи одного или двух активных центров.

Наконец, можно также показать, что остаток от деления при получении (11) $C_1 - \frac{C}{A} \left[B_1 - \frac{A_1 C}{A} \right]$ настолько мал, что им можно пренебречь, и мы провели рассуждения относительно всего результата (частного). Учет в случае пропана не трех, а пяти радикалов не меняет заключений, но усложняет выкладки.

Следовательно, предложенная ранее теоретическая трактовка распространяется и на случай многих активных центров.

(11) Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
27 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Степухович, ДАН, 89, № 5 (1953). ² А. Д. Степухович, ДАН, 90, № 2 (1953); 92, № 2 (1953).