

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

**МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СТАДИИ, ОСОБАЯ РОЛЬ НАЧАЛЬНОГО
ПЕРИОДА И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ
И ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЯХ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 15 I 1954)

В 1940 г., изучая влияние паров серы на реакцию окисления H_2S , мы столкнулись с интересным явлением. «Чрезвычайно неожиданным» отметили мы в работе (1) — оказалось действие паров серы. Небольшие добавки серы увеличивают период индукции, а добавки в 0,5—1 мм Hg нацело останавливают реакцию. Однако те же самые добавки, введенные после максимума скорости, не оказывают на ее течение никакого влияния».

Реакция окисления сероводорода относится к классу цепных разветвленных реакций. Общие теории кинетики цепных процессов были даны в работах Н. Н. Семенова (2).

Однако, согласно цепной теории, добавка ингибитора, тормозящая реакцию при введении ее в исходную смесь, должна также тормозить процесс и при введении в реагирующую смесь спустя некоторое время после начала реакции. Ниже это положение будет строго обосновано как для случая цепной неразветвленной, так и для случая цепной разветвленной реакции. Следовательно, замеченное нами своеобразное поведение ингибитора требует дальнейшего развития цепной теории, которое мы видим в создании нового представления о существовании макроскопических стадий в механизме цепных химических реакций.

1. Действие ингибиторов на цепную неразветвленную реакцию. Кинетическая кривая для неингибированной цепной неразветвленной реакции (см. рис. 1 а, кривая 1) описывается в безразмерных переменных уравнением

$$\eta = \tau - (1 - e^{-\tau}). \quad (1)$$

В этой формуле $\eta = \frac{g^2}{kn_0}x$ и $\tau = gt$, где x — количество прореагировавшего вещества; n_0 — скорость зарождения активных центров; g и k — константы скоростей реакций обрыва цепи и взаимодействия активных центров с молекулами исходных веществ, соответственно; t — время реакции.

За исключением малых значений τ выражение (1) хорошо аппроксимируется уравнением прямой

$$\eta \approx \tau - 1. \quad (1')$$

Введение в смесь ингибитора в концентрации C_0 приводит к дополнительным обрывам цепи со скоростью, равной kC_0n , где k — константа скорости реакции активных центров с молекулой ингибитора, n — концентрация активных центров.

Уравнение кинетической кривой, ингибированной с самого начала реакции (при условии, что расходом ингибитора в ходе процесса можно пренебречь), имеет вид:

$$\eta = \frac{\tau}{\alpha} - \frac{1}{\alpha^2} (1 - e^{-\alpha\tau}), \quad (2)$$

где $\alpha = 1 + kC_0/g$. Это уравнение при $\alpha = 25$ описывает кинетическую кривую 2 рис. 1 а; отчетливо видно, что введение ингибитора привело

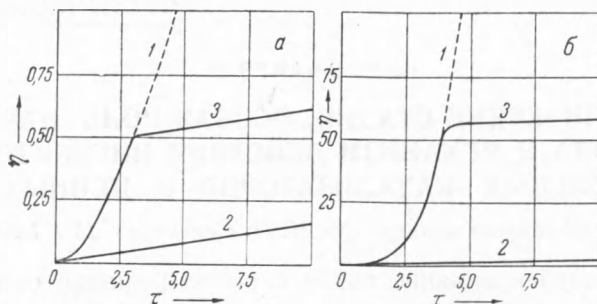


Рис. 1. Действие ингибиторов на цепные неразветвленную (а) и разветвленную (б) реакции

к явному торможению реакции. Выражение (2) хорошо аппроксимируется уравнением прямой

$$\eta \approx \frac{\tau}{\alpha}. \quad (2')$$

Если ингибитор вводится в уже реагирующую смесь при $\tau = \tau_1$, то при $\tau > \tau_1$

$$\eta = \frac{\tau}{\alpha} - \frac{\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) - e^{-\tau_1}}{\alpha e^{-\alpha\tau_1}} e^{-\alpha\tau} + \left[\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)\left(\tau_1 + e^{-\tau_1} + \frac{1}{\alpha}\right) - 1\right]. \quad (3)$$

Эта формула при больших α (когда только и имеет место заметное торможение) с большой степенью точности аппроксимируется уравнением прямой

$$\eta \approx (\tau_1 - 1) + \frac{\tau - \tau_1}{\alpha}. \quad (3')$$

Выражение (3') представляет собой сумму величин η , определяемых формулами (1') и (2'). Кинетическая кривая, соответствующая уравнению (3), показана на рис. 1 а, кривая 3. Таким образом, налицо резкое торможение процесса добавкой ингибитора, введенного в смесь в условиях уже развившейся реакции.

2. Действие ингибиторов на цепную разветвленную реакцию. В этом случае кинетическая кривая неингибированной реакции описывается уравнением

$$\eta = e^{\tau} - \tau - 1, \quad (4)$$

где $\eta = \frac{\varphi^2}{\chi n_0} x$ и $\tau = \varphi t$, причем $\varphi = f - g$, f — константа скорости реакции разветвления цепи. Для кинетических кривых ингибированных реакций имеем уравнения:

$$\eta = \frac{1}{\alpha} \tau + \frac{1}{\alpha^2} (e^{\alpha\tau} - 1) \quad \text{при } \alpha \neq 0; \quad (5)$$

$$\eta = \frac{\tau^2}{2} \quad \text{при } \alpha = 0, \quad (6)$$

где $\alpha = 1 - kC_0/\varphi$. При $\alpha < 0$ выражение (5) сводится к ранее полученному для неразветвленной цепной реакции (2)

$$\eta = \frac{\tau}{|\alpha|} - \frac{1}{|\alpha|^2} (1 - e^{-|\alpha|\tau}). \quad (5')$$

На рис. 1 б показаны кинетические кривые неингибированной цепной разветвленной реакции (кривая 1) и реакции, ингибированной с самого начала ($\alpha = -5$) (кривая 2). Как видно, в этом случае имеет место сильное торможение реакции. Уравнение (5') с большой степенью точности аппроксимируется формулой

$$\eta \approx \frac{\tau}{|\alpha|}. \quad (5'')$$

Если добавка ингибитора вводится в момент времени $\tau = \tau_1$, то при $\tau > \tau_1$ имеет место уравнение (при $\alpha \neq 1$)

$$\eta = -\frac{\tau}{\alpha} + \frac{1}{\alpha} \left(\xi_1 + \frac{1}{\alpha} \right) e^{\alpha(\tau - \tau_1)} + \eta_1 + \frac{\tau_1}{\alpha} - \frac{1}{\alpha} \left(\xi_1 + \frac{1}{\alpha} \right), \quad (7)$$

где $\xi_1 = e^{\tau_1} - 1$; $\eta = e^{\tau} - \tau - 1$. Для интересующего нас случая $\alpha < 0$ и при достаточно больших значениях $|\alpha|$ выражение (7) с течением времени сводится к формуле

$$\eta \approx \eta_1 + \frac{\tau - \tau_1}{|\alpha|}, \quad (7')$$

т. е. вскоре после введения добавки ингибитора в реагирующую смесь кинетическая кривая становится параллельной кинетической кривой реакции, ингибированной с самого начала (рис. 1 б, кривая 3)

Таким образом, классические представления о механизме цепных неразветвленных и цепных разветвленных реакций не позволяют объяснить отмеченное нами явление двоякого действия добавок ингибитора. В связи с этим мы пришли к выводу, что начальному периоду цепных реакций следует приписать особую роль в развитии процесса. По нашему мнению, в начальный период в реагирующей системе протекает самотормозящаяся макроскопическая иницирующая реакция. В результате такой реакции образуются продукты, которые индуцируют последующие макроскопические стадии цепного процесса. Эти продукты — конечные для начальной иницирующей стадии — являются промежуточными по отношению к суммарной цепной химической реакции. В качестве модели начальной стадии может служить цепная разветвленная реакция, для которой характерны пределы быстрого протекания процесса.

Весьма возможно, что ингибиторами цепных реакций являются вещества, взаимодействующие с активными центрами начальных иницирующих стадий. Тогда добавка ингибитора в исходную смесь (или в уже реагирующую смесь, но при малых временах реакции) будет тормозить суммарный процесс, подавляя иницирующую стадию и уменьшая концентрацию промежуточного индуцирующего продукта. Однако добавка ингибитора, введенная в реагирующую смесь после прохождения начальной иницирующей стадии, не должна оказывать на ход суммарного процесса никакого влияния, так как при этом промежуточный индуцирующий продукт уже успевает образоваться в своей предельно возможной концентрации. Само собой разумеется, что возможны различные осложнения этой картины. Несомненно, должны существовать вещества, добавки которых способны подавлять суммарную цепную реакцию за счет взаимодействия с промежуточным индуцирующим продуктом или с активными центрами макроскопических стадий, индуцированных этим продуктом, и т. п.

Повидимому, представление о начальных иницирующих стадиях должно изменить также взгляды на механизм действия положительных

катализаторов цепных реакций. По всей вероятности, весьма многие особенности катализа найдут себе объяснение после выяснения роли катализаторов в протекании начальных иницирующих стадий.

Новое представление о макроскопических стадиях в цепных реакциях, об особой роли начального периода и механизме действия ингибиторов и положительных катализаторов подтверждается рядом экспериментальных исследований. Недавно З. К. Майзус и автор ^(3, 4) открыли существование двух макроскопических стадий в реакции катализированного НВг окисления пропана в ацетон, выяснили роль катализатора в начальной иницирующей стадии, установили кинетические характеристики этой стадии и выявили некоторые свойства промежуточного индуцирующего продукта. К такому же результату пришли эти авторы, рассматривая окисление пропана, катализированное добавками NO₂, а М. Ф. Седова и автор — катализированное НВг окисление этана в уксусную кислоту. При окислении альдегидов в газовой фазе З. К. Майзус и автор ⁽⁵⁾ наблюдали начальную стадию окисления ацетальдегида кислородом, которая сменялась стадией окисления альдегида промежуточной гидроперекисью, но уже без участия кислорода. Наличие двух макроскопических стадий (мономолекулярной вначале и автоускоряющейся при больших глубинах реакции) заметил Е. И. Шпитальский ⁽⁶⁾ для цепной реакции разложения H₂O₂.

Повидимому, различные эффекты последствия света в фотохимических процессах, отмеченные для реакций окисления, полимеризации и других, связаны с начальными иницирующими стадиями ⁽⁷⁻¹⁰⁾. На участие катализатора лишь в начальной стадии процесса указывают опыты В. К. Цыковского и Н. А. Киселевой ⁽¹¹⁾, показавших, что марганец (нафтенат марганца), катализирующий окисление керосиновых фракций нефти, присутствует в зоне реакции лишь в начальный момент процесса, а затем выпадает в осадок (в виде солей карбоновых кислот).

Тормозящее действие ингибиторов при введении в исходную смесь реагентов и отсутствие действия при введении в уже реагирующую смесь отмечено для многих случаев: крекинг этана ⁽¹²⁾ (ингибитор — пропилен); окисление пропана в ацетон в присутствии НВг ⁽³⁾ (ингибитор — ацетон); окисление абиетиновой кислоты ⁽¹³⁾ (ингибитор — гидрохинон); окисление циклогексана в жидкой фазе ⁽¹⁴⁾ (ингибиторы — циклогексанол, бензол) и др. Имеются указания, что особая роль начального периода реакции проявляется и в других классах химических превращений (например, для ионных реакций).

Следует ожидать, что всестороннее изучение макроскопических стадий и начальных иницирующих реакций в механизмах цепных процессов откроет новые перспективы для сознательного воздействия на ход химических превращений.

Поступило
11 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Эмануэль, ЖФХ, 14, 863 (1940). ² Н. Н. Семенов, Цепные реакции, 1934. ³ З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 87, 241, 437, 801 (1952). ⁴ Э. К. Майзус, А. М. Маркевич, Н. М. Эмануэль, ДАН, 89, 1049 (1953). ⁵ З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 57, 271 (1947). ⁶ Е. И. Шпитальский, ЖРФХО, 42, 1085 (1910). ⁷ Ch. Mougeu, Ch. Dufraisse, G. Berchet, Bull. soc. chim. (4) 43, 942 (1928). ⁸ А. Н. Праведников, Диссертация, Физ.-хим. инст. им. Л. Я. Карпова, 1953. ⁹ S. Bamford, M. Dewar, Proc. Roy. Soc., A, 197, 356 (1940). ¹⁰ М. Маскау, N. Melville, Trans. Farad. Soc., 46, 63 (1950). ¹¹ В. К. Цыковский, Н. А. Киселева, ЖПХ, 23, 1001 (1950). ¹² А. И. Динцес, Д. А. Квятковский и др., ЖОХ, 7, 1754 (1937). ¹³ G. Duont, J. Allard, C. R., 190, 1419 (1930). ¹⁴ И. В. Березин, Диссертация, МГУ, 1953.