

VII. КИНЕТИКА ФОТОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

1. Теоретическое введение

1.1. Феноменологическая кинетика фотохимических реакций.

Формально-кинетическое описание фотохимических реакций основано на законе фотохимической эквивалентности Штарка–Эйнштейна: поглощение одного фотона приводит к возбуждению одной молекулы. Эта молекула может либо вступить в первичную фотохимическую реакцию, либо потерять энергию возбуждения в результате фотофизических процессов – излучательных переходов (флуоресценция, фосфоресценция) и безызлучательных переходов (внутренняя и внешняя конверсия, интеркомбинационные переходы, столкновения 2-го рода). Таким образом, для скорости первичной фотохимической реакции справедливо выражение

$$-\frac{dn}{dt} = \varphi N_{\phi}, \quad (\text{VII.1})$$

где n – концентрация исходного вещества, число частиц·см⁻³, поглощающего излучение, φ – первичный квантовый выход фотохимической реакции, равный отношению числа возбуждённых молекул, вступивших в химическую реакцию, к числу поглощённых фотонов, N_{ϕ} – число фотонов, поглощённых в единицу времени единицей объёма реакционной системы (фотон·см⁻³·с⁻¹).

При дальнейшем изложении будем считать, что фотовозбуждение молекул происходит в результате поглощения монохроматического излучения. Исходя из закона Бугера–Ламберта–Бера, число фотонов, поглощённых кубом в 1 см³ (длина ребра куба $l = 1$ см) реакционной системы за 1 с, определяется выражением

$$N_{\phi} = I_0 \frac{1 - \exp(-\sigma nl)}{l} = I_0 [1 - \exp(-\sigma n)], \quad (\text{VII.2})$$

где I_0 – интенсивность падающего на образец излучения (фотон·см⁻²·с⁻¹), σ – сечение поглощения (см²·частица⁻¹), n – концентрация поглощающего

вещества (частиц·см⁻³). Обратите внимание на то, что хотя единичная длина l в явном виде в конечное выражение (VII.2) и в последующие выражения не входит, размерность N_{ϕ} (фотон·см⁻³·с⁻¹) и безразмерность величины $(-\sigma n)$ определяются с учетом её присутствия.

С учетом (VII.2) выражение (VII.1) для скорости фотохимической реакции принимает вид

$$-\frac{dn}{dt} = \phi I_0 [1 - \exp(-\sigma n)]. \quad (\text{VII.3})$$

Интегрирование дифференциального уравнения (VII.3) с использованием начального условия

$$n = n_0 \text{ при } t = 0 \quad (\text{VII.4})$$

приводит к результату

$$\frac{\exp(\sigma n) - 1}{\exp(\sigma n_0) - 1} = \exp(-\phi I_0 \sigma t)$$

или

$$n = \frac{1}{\sigma} \ln [1 - \exp(-\phi I_0 \sigma t) + \exp(\sigma n_0 - \phi I_0 \sigma t)]. \quad (\text{VII.5})$$

Как правило, в практической работе используют предельные формы уравнений (VII.3) и (VII.5).

При высокой концентрации поглощающих частиц в уравнении (VII.3) можно пренебречь значением экспоненты по сравнению с единицей, тогда

$$-\frac{dn}{dt} = \phi I_0. \quad (\text{VII.6})$$

Решение уравнения (VII.6) при начальном условии (VII.4) имеет вид

$$n = n_0 - \phi I_0 t.$$

Всё падающее на систему излучение поглощается, скорость химической реакции пропорциональна световому потоку и не зависит от концентрации вещества, т. е. это – реакция нулевого порядка.

Напротив, при низкой концентрации поглощающих частиц показатель экспоненты в (VII.3) будет малым числом, поэтому экспоненту можно разложить в ряд и ограничиться первым членом разложения:

$$-\frac{dn}{dt} = \varphi I_0 [1 - \exp(-\sigma n)] \cong \varphi I_0 [1 - \exp(-\sigma n)] = \varphi I_0 \sigma n.$$

Величина

$$J = \varphi I_0 \sigma$$

называется коэффициентом скорости фотохимической реакции. Она не зависит от концентрации поглощающего вещества. Таким образом, при низкой концентрации поглощающих частиц имеем

$$-\frac{dn}{dt} = Jn, \quad (\text{VII.7})$$

т. е. фотохимическая реакция имеет первый порядок.

Решение уравнения (VII.7) при начальном условии (VII.4) имеет вид:

$$n = n_0 \exp(-Jt) = n_0 \exp(-\varphi I_0 \sigma t).$$

Из изложенного выше следует, что по мере расходования исходного вещества порядок фотохимической реакции может изменяться от нулевого до первого. В то же время для фотолиза пероксида водорода численный анализ общего выражения (VII.5) показывает, что область перехода от нулевого порядка к первому невелика по сравнению с областями собственно нулевого или первого порядков.

1.2. Механизм фотохимического разложения пероксида водорода в водном растворе

В настоящей задаче водный раствор пероксида водорода облучают светом ртутной лампы ДРТ-220 номинальной мощности 220 Вт. Соответствующие спектры поглощения и излучения показаны на рис. VII.1–VII.2. Видно, что по крайней мере часть излучения лампы попадает в область поглощения H_2O_2 и таким образом вызывает её фоторазложение.

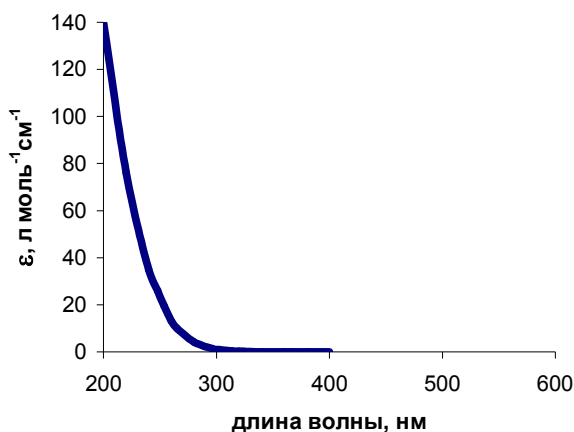


Рис. VII.1. Спектр поглощения H_2O_2 в водном растворе.

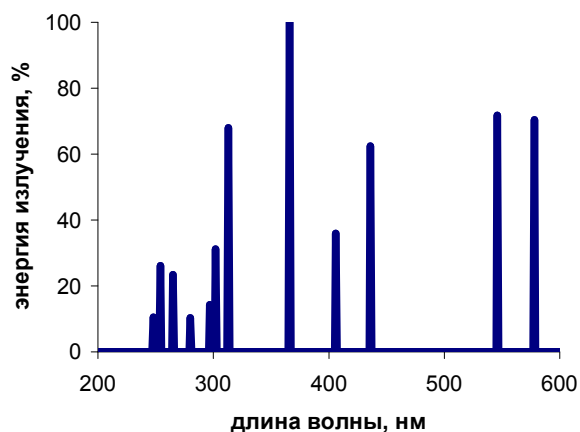


Рис. VII.2. Спектр излучения лампы ДРТ-220.

Реакция фотохимического разложения пероксида водорода в водном растворе описывается следующим стехиометрическим уравнением



Полный квантовый выход этой реакции, определённый по убыли H_2O_2 , равен единице: один поглощённый фотон вызывает разложение одной молекулы пероксида.

Первичной стадией является распад молекулы H_2O_2 под действием излучения



В растворе квантовый выход OH в этом процессе равен единице, т. е. один поглощённый фотон вызывает образование только одного радикала OH ; первичный квантовый выход разложения H_2O_2 $\phi = \frac{1}{2}$. Обусловлено это клеточным эффектом – частичной рекомбинацией образующихся радикалов OH , окруженных молекулами растворителя (так называемой «клеткой»). В то же время в газовой фазе, где клеточный эффект не имеет места, квантовый выход OH при фотолизе H_2O_2 равен двум.

Образующиеся на стадии (VII.9) радикалы OH обладают высокой химической активностью и вызывают протекание ряда вторичных реакций. Ниже приведены величины констант скорости при 298 К для значимых

вторичных реакций, а также параметры уравнения Аррениуса (предэкспоненты A и энергии активации E_A):

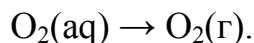
Реакция	A , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	E_A , кДж·моль ⁻¹	k_{298} , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	
$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$8,47 \cdot 10^9$	14	$3,0 \cdot 10^7$	(VII.10)
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2(\text{aq})$	$3,98 \cdot 10^9$	21	$8,3 \cdot 10^5$	(VII.11)

Применение квазистационарного приближения к стадиям (VII.9–VII.11) позволяет получить следующие выражения для скорости реакции (VII.1):

$$\frac{dn(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = -2\varphi N_\phi = -N_\phi \quad \text{и} \quad \frac{dn(\text{O}_2)}{dt} = \varphi N_\phi = \frac{1}{2} N_\phi,$$

где N_ϕ – число фотонов, поглощённых 1 м³ реакционного раствора за 1 с, φN_ϕ – скорость фотохимической стадии (VII.9).

В том случае, когда за ходом процесса следят по выделению O_2 в газовую фазу, необходимо также учесть стадию выделения молекулярного кислорода из раствора



2. Экспериментальная часть

2.1. Определение кинетических характеристик реакции фотохимического разложения H_2O_2

При интерпретации экспериментальных данных необходимо учитывать следующие моменты. При облучении реакционной смеси ртутной лампой происходит её нагрев до температуры кипения раствора (около 100°C). Однако, как показали специальные эксперименты, термическое разложение пероксида водорода в условиях задачи дает незначительный вклад в образование молекулярного кислорода.

Типичные кинетические кривые приведены на рис. VII.3 – VII.4. На них чётко выделяются начальный (до 30–40 мин) и конечный (после 30–40 мин) участки.

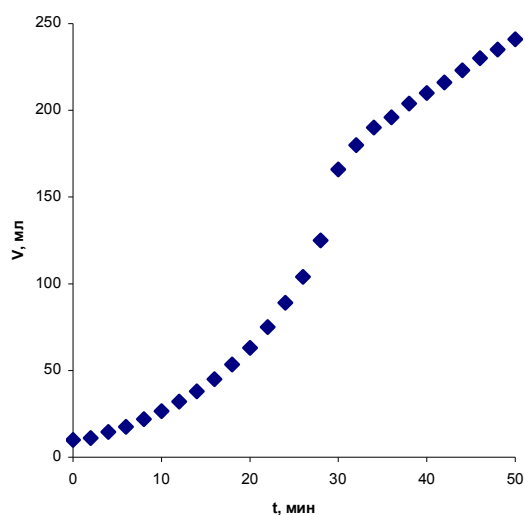


Рис. VII.3. Экспериментальная зависимость объема газа от времени облучения раствора H_2O_2 при начальной концентрации 0,17 М. Конечный участок кинетической кривой соответствует нулевому порядку реакции.

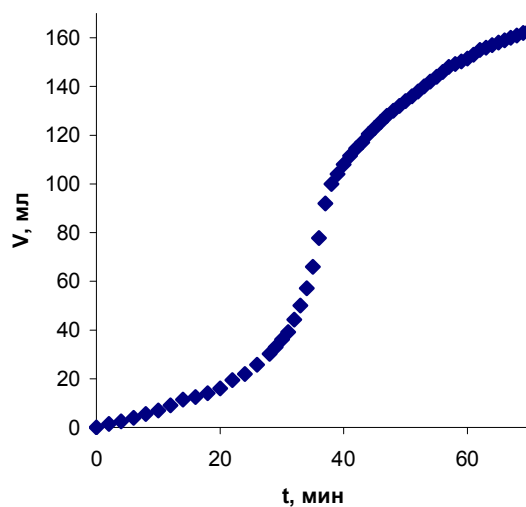


Рис. VII.4. Экспериментальная зависимость объема газа от времени облучения раствора H_2O_2 при начальной концентрации 0,09 М. Конечный участок кинетической кривой соответствует первому порядку реакции.

Переход от начального к конечному участку, т. е. точка перегиба на кривых, совпадает с началом кипения раствора.

На начальном участке выделение кислорода происходит в нестационарных условиях, когда трудно следить за собственно фотохимическим разложением пероксида водорода. Напротив, конечный участок кинетической кривой соответствует постоянной температуре реакционного раствора, равной температуре его кипения. На этом участке возрастание объёма газа обусловлено только выделением кислорода вследствие фотохимического разложения H_2O_2 . Объём выделившегося O_2 соответствует стехиометрическому количеству разложившегося пероксида водорода; сама же текущая концентрация H_2O_2 неизвестна. Тем не менее, кинетические характеристики реакции разложения H_2O_2 можно определить как для нулевого, так и для первого порядка реакции.

Рассмотрим реакцию систему, в которой протекает реакция $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$. Концентрация промежуточных радикалов OH и HO_2 пренебрежимо мала по сравнению с концентрациями исходных веществ и продуктов. Условие материального баланса имеет вид

$$2n(\text{O}_{2,\text{г}}) + 2n(\text{O}_{2,\text{aq}}) + n(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2), \quad (\text{VII.12})$$

где $n(\text{O}_{2,\text{г}})$ – количество молей кислорода, выделившегося в газовую фазу, $n(\text{O}_{2,\text{aq}})$ – количество молей O_2 в реакционном растворе, $n(\text{H}_2\text{O}_2)$ – количество молей H_2O_2 в растворе, $n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ – начальное количество молей H_2O_2 . Выражая в соотношении (VII.12) количество кислорода через его объём и количество H_2O_2 через концентрацию в растворе и учитывая вклад паров жидкости в измеряемый объём, получаем выражение

$$V = b + 10^6 \frac{RT}{p} \cdot \frac{V_{\text{р-ра}}}{2} \cdot (C_0 - C), \quad (\text{VII.13})$$

где V – объём газа, выделившегося в ходе эксперимента, мл; b – неизвестная постоянная, включающая объём паров жидкости и количество молекулярного кислорода в растворе; $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ – универсальная газовая постоянная; T – температура газа в градуировочной бюретке, К; p – атмосферное давление во время проведения эксперимента,

Па; $V_{\text{р-ра}}$ – объём раствора, л; C_0 – начальная и C – текущая концентрации H_2O_2 , моль·л⁻¹.

В том случае, когда реакция фотохимического разложения пероксида имеет нулевой порядок, выражение (VII.13) принимает вид

$$V = b + 10^6 \cdot \frac{RT}{p} \cdot \frac{V_{\text{р-ра}}}{2 \cdot N_A \cdot 10^{-3}} \cdot \phi I_0 t = b + 10^6 \cdot \frac{RT}{p} \cdot \frac{V_{\text{р-ра}}}{4 \cdot N_A \cdot 10^{-3}} \cdot I_0 t,$$

или

$$V = b + at,$$

где коэффициент a , мл·мин⁻¹, представляет собой эффективную константу скорости

$$a = 10^6 \cdot \frac{RT}{p} \cdot \frac{V_{\text{р-ра}}}{4 \cdot N_A \cdot 10^{-3}} \cdot I_0. \quad (\text{VII.14})$$

Если угловой коэффициент a линейной зависимости V от t известен, то с помощью соотношения (VII.14), можно найти величину

$$N_{\phi} = I_0,$$

число фотонов, поглощаемых 1 см³ реакционного раствора в 1 мин и вызывающих разложение H_2O_2 .

В случае первого порядка реакции фотохимического разложения пероксида, выражение (VII.14) преобразуется в

$$V = b + 10^6 \frac{RT}{p} \cdot \frac{V_{\text{р-ра}}}{2} \cdot C_0 [1 - \exp(-J \cdot t)] = \beta - \alpha \cdot \exp(-J \cdot t), \quad (\text{VII.15})$$

где J – коэффициент скорости фотохимической стадии (VII.9).

Задача нахождения коэффициента скорости J является задачей определения константы скорости реакции первого порядка в том случае, когда известна только некоторая линейная функция от концентрации исходного вещества (в нашем случае известен объём кислорода V). Для решения этой задачи можно использовать следующую процедуру. Значения объёма выделяющегося O_2 определяют через равные промежутки времени. Затем выбирают интервал Δt , кратный этим промежуткам времени, и строят

зависимость $V(t + \Delta t)$ от $V(t)$. Эта зависимость представляет собой прямую линию, угловой коэффициент которой равен $\exp(-J\Delta t)$. Если величина $\exp(-J\Delta t)$ известна, то легко вычислить и J .

2.2. Проведение эксперимента

Схема экспериментальной установки приведена на рис. VII.5.

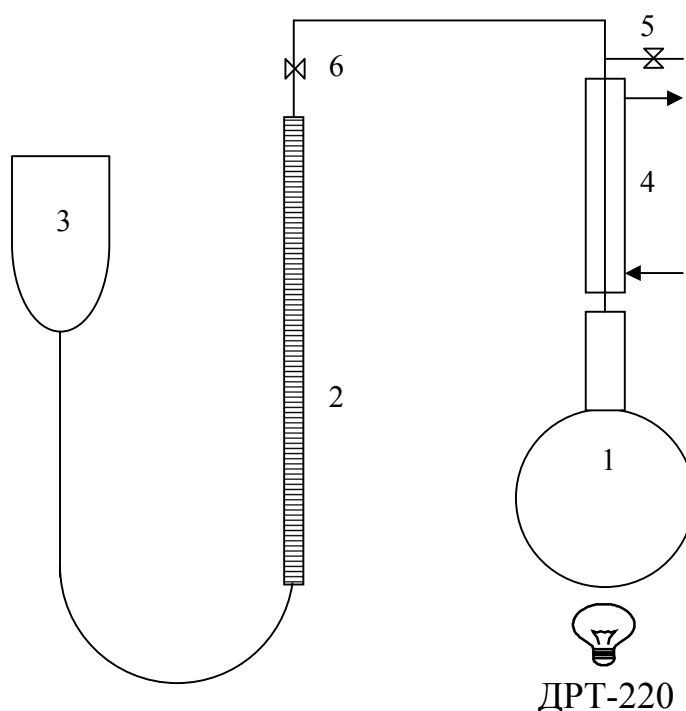


Рис. VII.5. Схема установки для изучения фотохимического разложения пероксида водорода. 1 – кварцевая колба с раствором пероксида водорода; 2 – градуированная бюретка; 3 – уравнильный сосуд; 4 – холодильник; 5, 6 – краны.

Раствор пероксида водорода в кварцевой колбе (1) облучают лампой ДРТ-220. Объём выделившегося газа измеряют с помощью градуированной бюретки (2), соединенной с уравнильным сосудом (3).

Для работы следует использовать тщательно вымытую кварцевую колбу. Перед началом опыта в мерную колбу на 200 мл вносят 3–5 мл 30%-го раствора H_2O_2 и доводят дистиллированной водой до метки. Полученный раствор переливают в колбу (1).

Колбу (1) соединяют через шлиф с холодильником (4) и устанавливают над отверстием защитного кожуха лампы ДРТ-220. Открыв краны (5) и (6), уравнивают жидкость в измерительной бюретке (2) и сосуде (3). После этого закрывают кран (5) и убеждаются в герметичности установки, создав уравнительным сосудом (3) небольшое избыточное давление в колбе (1). Затем снова уравнивают в (2) и (3) уровни жидкости, включают воду в холодильнике (4) и лампу ДРТ-220. Одновременно с включением лампы включают секундомер.

Отсчёт объёма выделившегося газа производят каждые 1–2 минуты, предварительно выровняв уровни в бюретке (2) и сосуде (3). Опыт прекращают, когда выделится 230–240 мл газа или по прошествии 60 мин после начала облучения.

По окончании эксперимента выключают лампу и холодильник.

3. Запись и обработка экспериментальных результатов

Результаты измерений объёма выделившегося газа в зависимости от времени облучения записывают в табл. VII.1. На основании данных табл. VII.1 строят кинетическую кривую зависимости объёма V газа, мл, от времени облучения, мин (см. рис. VII.3–VII.4).

Табл. VII.1. Зависимость объёма газа от времени облучения.

t , мин	$V(\text{O}_2, \Gamma)$, мл
...	...

По виду конечного участка кинетической кривой определяют порядок реакции – нулевой или первый (см. рис. VII.3 и VII.4). Иногда оказывается, что последние точки на конечном участке кинетической кривой отклоняются от общей закономерности. Такие точки отбрасывают и не учитывают при определении порядка и эффективной константы скорости реакции.

В случае нулевого порядка находят угловой коэффициент a линейной зависимости V от t , и определяют по уравнению (VII.14) величину $N_{\phi} = I_0 -$ число фотонов, поглощаемых 1 см^3 реакционного раствора в 1 мин.

В случае реакции первого порядка определяют коэффициент скорости фотохимической стадии (VII.9).

Примеры обработки кинетических кривых, показанных на рис. VII.3–VII.4, представлены ниже на рис. VII.6–VII.7.

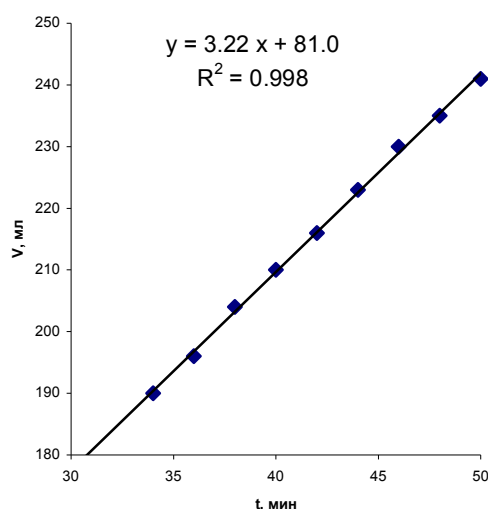


Рис. VII.6. Конечный участок кинетической кривой рис. VII.3. Нулевой порядок реакции фотохимического разложения H_2O_2 .

Коэффициент $a = 3,22 \text{ мл/мин}$;
 $N_{\phi} = I_0 \cdot 1 \text{ см} = 1,59 \cdot 10^{18} \text{ фотон/см}^3 \cdot \text{мин}$.

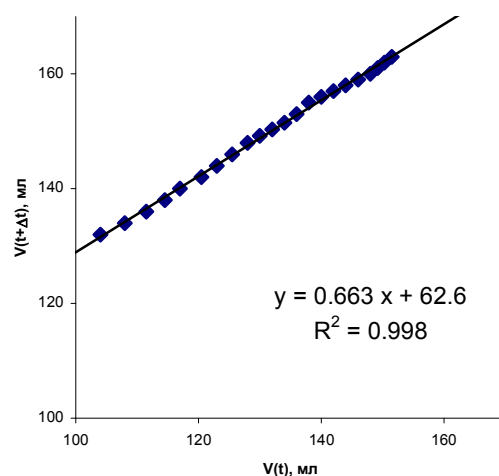


Рис. VII.7. Конечный участок кинетической кривой рис. VII.4 в координатах $V(t + \Delta t) -$

$V(t)$. Первый порядок реакции фотохимического разложения H_2O_2 .
 $\Delta t = 10 \text{ мин}$, $\exp(-J\Delta t) = 0,663$,
 $J = 4,11 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

4. Представление результатов работы

Отчёт должен содержать:

- 1) краткое описание работы с указанием использованных для расчёта формул;
- 2) значения температуры газа в измерительной бюретке, атмосферного давления, объёма реакционного раствора и начальной концентрации H_2O_2 ;
- 3) заполненную таблицу VII.1;

- 4) график экспериментальной зависимости V от t (кинетическая кривая) и найденное значение порядка фотохимической реакции;
- 5) график конечного участка кинетической кривой в координатах $V — t$ для реакции нулевого порядка или $V(t + \Delta t) - V(t)$ для реакции первого порядка.
- 6) вычисленные значения кинетических параметров фотохимической реакции разложения H_2O_2 : для реакции нулевого порядка, эффективная константа скорости возрастания объёма O_2 , и число фотонов, поглощаемых 1 см^3 реакционного раствора в 1 мин; для реакции первого порядка, коэффициент скорости J .

5. Литература

1. Уэйн Р. Основы и применения фотохимии. – М.: «Мир», 1991.
2. Романовский Б. В. Основы химической кинетики. – М.: «Экзамен», 2006.