

Эксперимент и компьютерный анализ кинетики в хемилюминесцентном методе кислородного последействия

© Васильев¹ Ростислав Федорович, Лапина² Виктория Алексеевна,
Меньшов¹ Валерий Александрович, Наумов¹ Владимир Владимирович,
Трофимов^{1*+} Алексей Владиславович, Федорова Галина Федоровна¹
и Яблонская Ольга Игоревна¹

¹ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук.

ул. Косыгина, 4. г. Москва, 119334. Россия. Тел.: (8495) 939-73-58. E-mail: avt_2003@mail.ru

² Институт физики им. Б.И.Степанова Национальной академии наук Беларусь.

Пр-т Независимости, 68-2. г. Минск, 220072. Республика Беларусь.

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: циклогексен, хемилюминесценция, окисление, метод кислородного последействия, кинетика, математическая модель.

Аннотация

Исследовали возможности хемилюминесцентного метода кислородного последействия, используемого для экспериментального определения константы скорости (k_t) обрыва цепей свободнорадикального окисления при диспропорционировании перекисных радикалов углеводородов. Модельный процесс представлял собой окисление циклогексена в присутствии инициатора. Проверку возможностей метода осуществляли при помощи компьютерного математического моделирования с использованием кинетической схемы процесса, состоящей из 16 элементарных стадий. Показано, что предложенная кинетическая схема инициированного цепного свободнорадикального окисления адекватно описывает процесс и экспериментально зарегистрированную кинетику хемилюминесценции циклогексена.

С помощью математического моделирования установлено, что применение расчетной формулы метода кислородного последействия для оценки величины константы скорости обрыва цепей окисления по реакции диспропорционирования перекисных радикалов исследуемого углеводорода допустимо при значениях константы скорости реакции продолжения цепи перекисным радикалом инициатора, превышающих $1 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\text{с}^{-1}$.

Значение $k_t = 2.8 \cdot 10^6 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\text{с}^{-1}$, полученное экспериментально при 60°C для константы скорости обрыва цепей окисления по реакции диспропорционирования перекисных радикалов циклогексена, можно считать достаточно обоснованным и рекомендовать для проведения кинетических расчетов.