

二氧化硫与1-己烯的光化学反应动力学*

郭海忱** 杜尧国 林君 徐自力

(吉林大学环境科学系, 长春, 130023)

摘 要

利用GC/MS方法研究了SO₂与1-己烯在无氧和有氧体系中光化学反应动力学, 确定了SO₂与1-己烯光化学反应的级数, 给出了293—333K温度范围内总的反应速度常数K, 以及K与温度的关系、反应的活化能和指前因子。另外, 对反应产物己醛和2-己酮的生成反应速度常数及其活化能也进行了计算和讨论。

关键词: 二氧化硫, 1-己烯, 光化学反应动力学。

作为大气中的气相有机污染物, C—C₈ 烯烃也具有较高的浓度^[1], 我们曾报道过SO₂与1-己烯及与1-庚烯的光化学反应^[2,3], 但对反应动力学的研究较少。本文以1-己烯为对象, 对其反应动力学作进一步研究, 用GC法测定了其反应在293—333K范围内的总反应速度常数, 发现在此温度范围内, 反应速度常数与温度的关系符合Arrhenius公式, 得到了指前因子和反应的活化能。

SO₂与1-己烯的光化学反应是十分复杂的, 既存在有平行反应, 又有连续反应, 其中己醛和2-己酮是两种重要平行反应的反应产物, 本文也对生成这两种反应产物的反应速度常数和活化能进行了计算和讨论。

实 验 部 分

1. 仪器及主要试剂

Varian 3700型气相色谱仪, 配有氢焰离子化检测器和SE-54石英毛细管柱, 3390A积分记录仪(HP公司); 4510色质谱联用仪(Finnigan-MAT公司), 氢气发生器, 石英光化学反应瓶(300ml, 带恒温夹套, 自制), 光源为400W高压汞灯。

1-己烯(色谱纯, 天津化学试剂二厂), 二氧化硫(标准气, 大连光明化工研究所), 高纯氮气(99.99%, 长春氧气厂), 氧气(长春氧气厂), 甲醇(分析纯, 长春化学试剂厂)。

2. 实验方法及条件

向已抽成真空的石英反应瓶中注入一定量的反应物, 并充入氮气(研究无氧体系时)或氮氧混合气(研究有氧体系时), 使体系压力略高于常压, 然后光照若干小时。

* 国家自然科学基金资助课题: 大气光化学反应模拟研究, Ⅱ。 ** 吉林大学分析测试中心。

在分析气相物质时, 每隔 15min 取样 1.0ml 进行色谱分析, 利用外标法定量. 色谱条件为: 柱温 40 C, 汽化室温度 250 C, 检测室温度 270 C. 光照反应结束后, 用甲醇提取器壁产物并浓缩, 然后加入环己酮作内标进行 GC 和 GC/MS 分析. 色谱条件: 柱温 40 C (5min) → 250 C (5min), 升温速度 8 C · min⁻¹, 汽化室温度 250 C, 检测室温度 270 C.

结 果 与 讨 论

1. 反应产物的鉴定

表 1 给出的是在无氧和有氧体系中, 用 GC/MS 鉴定出的部分光化学反应产物. 从反应产物的多样性可以看出, SO₂ 与 1-己烯的光化学反应是十分复杂的, 两个体系中都存在着异构化、脱氢、光环化、光氧化、歧化等反应.

表 1 已鉴定的光化学反应产物

Table 1 The detected products of photochemical reactions

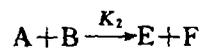
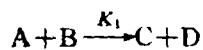
种类	无氧体系	有氧体系
烃	1-己炔, 1, 5-己二烯, 4-甲基-1-戊烯, 1, 1-甲基乙基环丙烷	1, 4-己二烯, 2, 4-己二烯, 4-甲基-1-戊烯, 3-己烯, 2-己烯, 1, 1-甲基乙基环丙烷
醇	2-乙基环丁醇, 2-甲基环戊醇	乙醇, 戊醇, 2-乙基环丁醇, 2-甲基环戊醇
醛	己醛	己醛
酮	2-己酮	2-己酮
酯	己酸甲酯	己酸甲酯, 戊酸甲酯
有机硫化物	二丙基二硫化物, 丁基硫代环己烷, 双(2-甲基丙基)二硫化物, 双(3-甲基丁基)二硫化物, 二戊基二硫化物, 硫酸二甲酯	硫酸二甲酯

2. SO₂ 与 1-己烯的反应动力学

2.1 总的反应速度常数 K

配制等浓度的反应物, 在 293—333K 范围内, 在无氧和有氧 (20%) 条件下光照不同时间, 两个体系中 1-己烯的浓度均随光照时间的增加而逐渐降低. 若以剩余 1-己烯浓度的倒数对时间 (t) 作图, 可得直线关系 (图 1). 这一结果示出当反应物起始浓度相等时, ³SO₂ 与 1-己烯的光化学反应符合二级反应动力学规律. ³SO₂ 来源于 SO₂ 光致激发.

设平行反应为:



.....

假如式中 A 为 SO_2 ，并令 ϕ 为 $\text{SO}_2 \xrightarrow{h\nu_3} \text{SO}_2$ 的光量子产率，以及 k_s 为与光强大小有关的常数，则：

$$-\frac{d[A]}{dt} = (K_1 + K_2 + \dots) \phi k_s [A] [B] = K [A] [B]$$

当 $[A_0] = [B_0]$ ，则 $[A] = [B]$ ，即：

$$-\frac{d[A]}{dt} = K [A]^2 \text{ (对己烯为二级反应)}$$

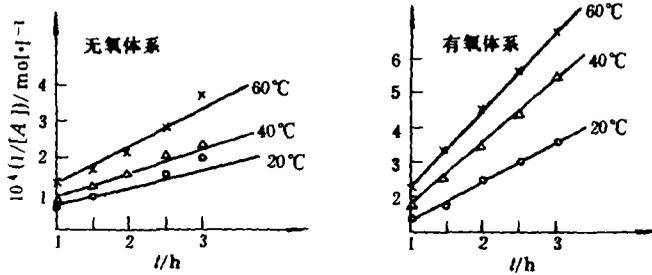


图 1 1-己烯浓度的倒数与光照时间的关系

Fig. 1 Relation between reciprocal of 1-hexene concentration and illuminating time

以反应速度常数的对数对 $1/T$ 作图，可得直线关系（图 2），即反应速度常数与温度的关系符合 Arrhenius 公式。从图 2 上直线的斜率和截距可分别求出反应的活化能 E_a 和 Arrhenius 公式的指前因子 A ，这样 1-己烯与 SO_2 光化学反应总的反应速度常数与温度关系的具体表达式为：

无氧体系： $K = 1.17 \times 10^6 \cdot e^{-13.3/RT}$

其中， $E_a = 13.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $A = 1.17 \times 10^6 \text{ (mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{h}^{-1}\text{)}$

有氧体系： $K = 1.40 \times 10^6 \cdot e^{-11.7/RT}$

其中， $E_a = 11.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $A = 1.40 \times 10^6 \text{ (mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{h}^{-1}\text{)}$

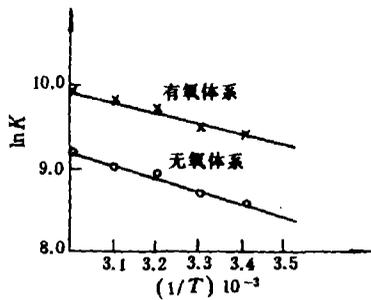


图 2 总反应速度常数的对数与温度间的关系

Fig. 2 Relation between natural logarithm of total reaction rate constant and temperature

2.2 2-己酮的生成反应速度常数 K_1

生成物为 2-己酮的反应，是 1-己烯与 SO_2

光化学反应的几个重要平行反应之一，令其反应为：



则生成产物 2-己酮的速度为：

$$\frac{dC}{dt} = K_1 [A][B]$$

当反应物 1-己烯和 SO_2 的起始浓度相等时 ($[A_0] = [B_0]$)，则 $[A] = [B]$ ，即：

$$\frac{dC}{dt} = K_1 [A]^2$$

方程两边取对数，得：

$$\lg \frac{dC}{dt} = \lg K_1 + 2 \lg [A]$$

从 2-己酮的生成量与时间关系曲线的 $\Delta C/\Delta t$ ，可近似求出瞬时速度 dC/dt ，然后以 $\lg(\Delta C/\Delta t)$ 对相应的 $\lg[A]$ 作图 (图 3)，根据图中直线的截距，即可求出 2-己酮的生成反应速度常数 K_1 。

表 2 2-己酮的生成速度常数 K_1

Table 2 Formating rate constant of 2-hexanone

温度/°C	20	30	40	50	60
$K_1/\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{h}^{-1}$ 无氧体系	6.03×10^0	1.32×10^1	2.63×10^1	5.13×10^1	1.05×10^2
有氧体系	9.33×10^1	1.05×10^2	3.31×10^2	5.75×10^2	1.05×10^3

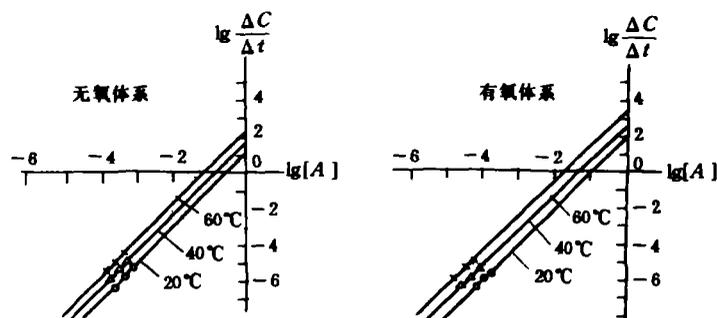


图 3 2-己酮生成速度的对数与 1-己烯浓度的对数之间的关系

Fig. 3 Relation between logarithm of forming rate of 2-hexanone and logarithm of 1-hexene concentration

表 2 给出了五种不同温度时,生成物为 2-己酮的生成速度常数 K_1 ,以反应速度常数 K_1 的对数对 $1/T$ 作图,可得直线关系.根据图中直线的斜率,计算生成物 2-己酮的反应活化能为:无氧体系: $E_{a_1} = 50.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;有氧体系: $E_{a_1} = 48.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.3 己醛的生成反应速度常数 K_2

生成物为己醛的反应,也是 1-己烯与 SO_2 光化学反应中的重要平行反应之一,而这个反应本身又属连续反应,产物己醛尚可进一步被氧化成酸并转化成己酸甲酯.这个连续反应的总反应速度,应决定于各个反应中速度最慢的一步,为此,这里我们先对反应做了简化处理和讨论,然后再求出反应速度常数 K_2 .

2.3.1 连续反应中分步生成速度的比较

配制 1-己烯和 SO_2 浓度比分别为 1:10,1:15,1:20 的无氧和有氧(20%)反应体系,在紫外光照下反应不同时间,若以体系中剩余 1-己烯浓度的自然对数对光照时间(t)作图,均得直线关系.表 3 给出了 1-己烯和 SO_2 浓度比为 1:20 时,直线的回归方程和相关系数.表中的数据显示,当起始浓度 $[\text{SO}_2] \gg [1-\text{C}_6\text{H}_{12}]$ 时,反应是属于准一级反应.

表 3 1-己烯与 SO_2 的反应动力学方程

Table 3 Equations of reaction kinetics about 1-hexene and SO_2

体系	$(A_0)/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	回归方程	相关系数
无氧	13.3×10^{-3}	$\ln[A] = 1.22t - 8.92$	0.9859
	5.33×10^{-3}	$\ln[A] = 0.99t - 9.84$	0.9812
有氧	13.3×10^{-3}	$\ln[A] = 1.10t - 8.92$	0.9810
	5.33×10^{-3}	$\ln[A] = 0.75t - 9.84$	1.0000

若以 A 表示 1-己烯, E 表示己醛, H 表示己酸甲酸, 则反应历程可简化为:

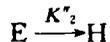
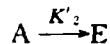


图 4 给出了这三种物质的浓度与光照时间的关系,根据图 4 中的 $[E]_{\max}$ 坐标,可以得到 K''_2/K'_2 的值.表 4 给出了四种条件下 K''_2 和 K'_2 的比值,其值都大于 20,即 $K''_2 \gg K'_2$.可见由 1-己烯转化成己醛,是整个连续反应中速度最慢的一步反应.

2.3.2 己醛的生成速度常数 K_2

由上述的讨论可知,生成物为己醛的反应是整个连续反应中的控制步骤,又因为己醛转化成己酸甲酯的速度是很快的,所以可以把己酸甲酯的浓度归为己醛.令生成己醛的反应为:



表 4 反应速度常数 K''_2 和 K'_2 的比较Table 4 Comparison between rate constant K''_2 and K'_2

体系	$[E]_{\max}/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$[A]_0/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	K''_2/K'_2
无氧	3.37×10^{-7}	13.3×10^{-2}	39.5
	1.07×10^{-6}	5.53×10^{-2}	49.8
有氧	6.07×10^{-7}	13.3×10^{-2}	22.9
	2.23×10^{-6}	5.53×10^{-2}	23.6

则生成己醛的反应速度为:

$$\frac{dE}{dt} = K_2 [A] [B]$$

当反应物 1-己烯和 SO_2 起始浓度相等时 ($[A]_0 = [B]_0$), 有 $[A] = [B]$, 即:

$$\frac{dE}{dt} = K_2 [A]^2$$

方程两边取对数:

$$\lg \frac{dE}{dt} = \lg K_2 + 2 \lg [A]$$

与求 K_1 相同的方法进行作图和计算, 即可求出生成物为己醛的生成速度常数 K_2 。表 5 给出了五种不同温度时生成速度常数 K_2 的值, 以 K_2 的对数对 $1/T$ 作图, 得直线关系, 根据图中直线的斜率, 计算生成物为己醛的反应活化能: 无氧体系: $E_{a_2} = 43.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 有氧体系: $E_{a_2} = 37.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

表 5 己醛的生成速度常数 K_2

Table 5 Formating rate constant of hexanal

温度 / $^{\circ}\text{C}$	20	30	40	50	60	
$K_2/\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{h}^{-1}$	无氧体系	3.02×10^2	5.89×10^2	1.02×10^3	1.51×10^3	1.91×10^3
	有氧体系	1.23×10^3	1.86×10^3	3.80×10^3	4.90×10^3	7.76×10^3

3. 己醛、2-己酮生成机理

SO_2 与 1-己烯的光化学反应十分复杂, 既有加合反应又有自由基反应, 其中生成己醛和 2-己酮的反应是属加合反应, SO_2 在紫外光照下产生单重态 $^1\text{SO}_2$ 和三重态 $^3\text{SO}_2$ 以及 SO_2 和 SO , 这里 $^3\text{SO}_2$ 对反应起着重要作用, 1-己烯和 $^3\text{SO}_2$ 之间可发生如下加合反应。

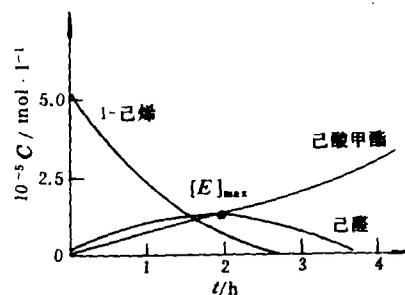
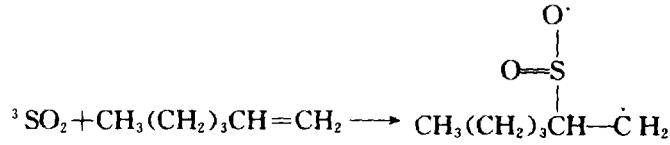


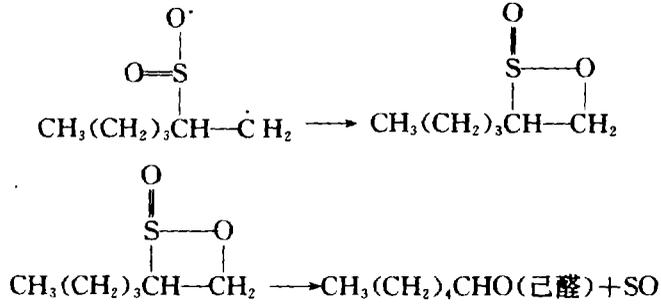
图 4 1-己烯(A)、己醛(E)、己酸甲酯(H)的浓度与时间的关系

Fig. 4 Relation curve between concentrations of 1-hexene, hexanal, hexanoic acid methylester and illuminating time

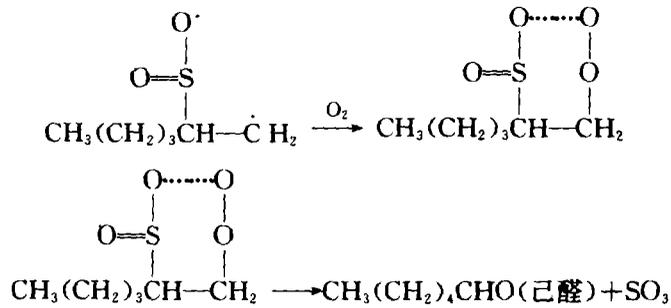
3.1 己醛的生成



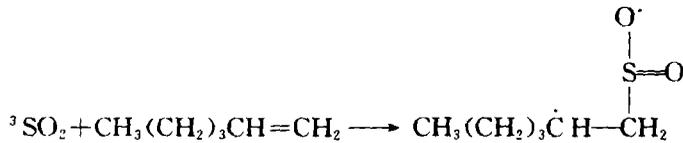
无氧体系:



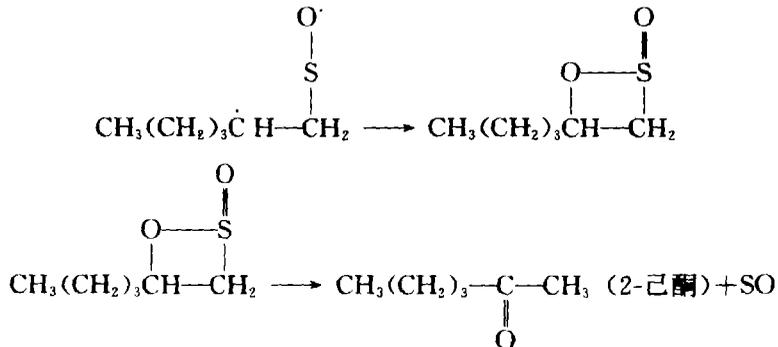
有氧体系:



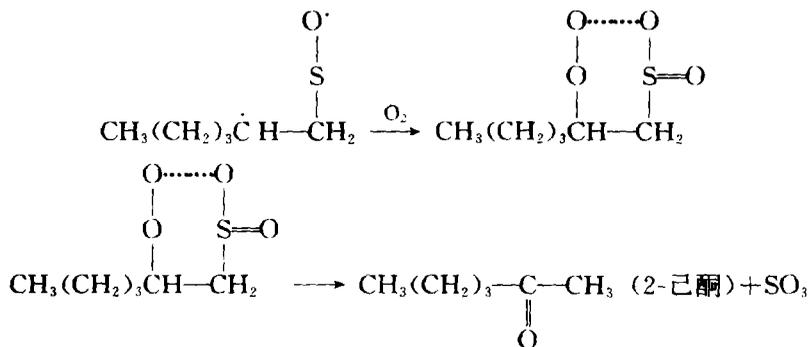
3.2 2-己酮的生成



无氧体系:



有氧体系



参 考 文 献

- [1] 杜尧国,徐自力,郭海忱,1991. GC 及 GC/MS 分析大气中气相有机污染物. 环境化学, **10**(1): 69
- [2] 杜尧国,赵晓明,郭海忱,1991. 大气光化学反应研究(I)——二氧化硫与 1-己烯的光化学反应. 高等学校化学学报, **12**(11): 1499
- [3] 杜尧国,郝国仑,郭海忱等,1993. 大气光化学反应研究(II)——二氧化硫与 1-庚烯的光化学反应. 吉林大学自然科学学报, **2**: 99
- [4] Demerjian K L, Calvert J G, Thorsell D L. 1974. A Kinetic Study of the Chemistry of the SO Reaction with Cis- and Trans-2-Butene. *Int. J. Chem. Kinetics*, **6**: 829
- [5] Suzuki S, Horiuchi N, Ando W. 1982. Studies on Sulfur Dioxide and Cis-2-Butene III. *J. Japan Soc. Air Pollut.*, **17**: 169

1994 年 12 月 1 日收到.

THE PHOTOCHEMICAL REACTION KINETICS OF SULFUR DIOXIDE AND 1-HEXENE

Guo Haichen Du Yaoguo Lin Jun Xu Zili

(Department of Environmental Science, Jilin University, Changchun, 130023)

ABSTRACT

The photochemical reaction kinetics of sulfur dioxide and 1-hexene in the absence or presence of oxygen system were studied using GC and GC/MS methods. The order and rate constants of photochemical reaction of sulfur dioxide and 1-hexene were given. According to Arrhenius equation, frequency factor and activation energies were obtained. In the paper, rate constants and activation energies of forming reaction of hexanal and 2-hexanone were calculated and discussed.

Keywords: sulfur dioxide, 1-hexene, kinetics of photochemical reaction.