

УДК 541.127:543.51:545.85

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Ф. ДОДОНОВ, Г. К. ЛАВРОВСКАЯ, И. И. МОРОЗОВ,
член-корреспондент АН СССР В. Л. ТАЛБРОЗЕ

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ КОНСТАНТЫ
СКОРОСТИ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ РЕАКЦИИ АТОМОВ ФТОРА
С ВОДОРОДОМ ***

Реакция атомов фтора с водородом



является стадией продолжения цепи в процессе фторирования водорода. Энергия активации этой реакции оценивалась теоретически⁽³⁾ и экспериментально^(4, 5) на основании сравнительных кинетических данных. Недавно Хомани и сотрудники [6] сообщили об измерении константы скорости реакции (1) струевым методом. Ими было получено выражение $k_1 = 10^{14.2} \exp(-1600/RT)$ см³/моль·сек при 300—400°.

В⁽⁶⁾ атомы фтора получали в быстром потоке гелия при помощи реакции атомов азота, получаемых в микроволновом разряде, с радикалами NF₂, получаемых термическим распадом N₂F₄. За [F] следили масс-спектрометрически, для количественных измерений [F] применяли титрование NOCl.

В настоящей работе для измерения константы скорости k_1 был применен метод масс-спектрометрического зондирования диффузионного облака в потоке⁽⁷⁾, разработанный для измерения констант скорости элементарных реакций атомов и радикалов в газовой фазе.

Реакция осуществлялась в быстром потоке гелия. Атомы фтора получали в высокочастотном разряде диссоциацией F₂, добавлявшихся в небольшом количестве к потоку гелия. Молекулярный водород, разбавленный гелием (в 4 раза), подавался по тонкому капилляру, расположенному по оси реактора, образуя диффузионное облако. Распределение концентраций исходных веществ (F и H₂) и продуктов реакции (H и HF) в диффузионном облаке определялось масс-спектрометрически⁽⁸⁾. Непрерывный напуск из реактора в масс-спектрометр производился через отверстие в вершине напускного стеклянного конуса в виде модулированного молекулярного пучка. Измерялась переменная составляющая ионного тока. Напускной конус при помощи специального устройства можно было помещать в разные точки диффузионного облака^(7, 9). Для уменьшения гибели атомов фтора поверхность реактора, напускного конуса и разрядной трубки, выполненных из стекла марки ЗС-5, покрывалась борной кислотой.

А. Получение атомов фтора и определение чувствительности масс-спектрометра к атомам фтора. Молекулярный фтор поступал в систему⁽¹⁰⁾ из стеклянной колбы, по падению давления в которой определяли скорость его потока, протягивался через ловушку, охлаждаемую жидким азотом для улавливания примесей (главным образом SiF₄). Поток F₂ ($5,4 \cdot 10^{-3}$ см³/сек) регулировался игольчатым вентилем и добавлялся к потоку гелия в змеевике перед разрядной трубкой. Давление в колбе с фтором измерялось U-образным ртутным ма-

* Результаты работы были кратко доложены в^(1, 2).

нометром с защитным слоем из фторированной жидкости. Чистота фтора, контролируемая масс-спектрометрически, была лучше 99%.

При пропускании потока, содержащего добавку F_2 через высокочастотный разряд, наблюдалась значительная (часто полная) диссоциация молекулярного фтора, измеряемая по убыли высоты пика ионов $m/e = 38$. Атомы фтора удавалось наблюдать (по приросту пика ионов $m/e = 19$) только с разрядом малой мощности (~ 20 вт), когда стенки разрядной трубки заметно не нагревались. При этом образовывались небольшие количества SiF_4 и O_2 , очевидно в результате реакции атомов фтора со стеклом. С увеличением мощности разряда высота пика ионов атомарного фтора сначала росла, а затем быстро падала, что естественно объяснить увеличением скорости реакции атомов F со стеклом при нагревании стенок разрядной трубки теплом разряда. Аналогичное падение содержания атомов фтора в потоке происходило и при нагревании стенок реактора с помощью специальной электропечи⁽⁷⁾. Одновременно с убылью концентрации атомов F в потоке наблюдалось увеличение концентраций SiF_4 и O_2 . Другие фторпроизводные, кроме SiF_4 , не появлялись.

Опыты с различными мощностями разряда позволили провести градуировку масс-спектрометра по атомам фтора на основании баланса по фтору

$$[F_2]_0 = [F_2] + \frac{1}{2}[F] + 2[SiF_4], \quad (1)$$

где $[F_2]$, $[F]$, $[SiF_4]$ — концентрации F_2 атомов F, SiF_4 при включенном разряде, $[F_2]_0$ — концентрация F_2 при выключенном разряде. Это уравнение, выраженное через коэффициенты чувствительности масс-спектрометра η_{F_2} , η_F и η_{SiF_4} к F_2 , атомам F и SiF_4 соответственно, можно записать в виде

$$\Delta h_{38} / \eta_{F_2} = \frac{1}{2}h_{19} / \eta_F + 2h_{85} / \eta_{SiF_4}, \quad (2)$$

где Δh_{38} — убыль высоты пика ионов $m/e = 38$ молекулярного фтора при включении разряда, h_{19} и h_{85} высоты пиков $m/e = 19$ и $m/e = 85$, обусловленные атомами F и SiF_4 . Результаты измерений при двух значениях тока разряда были следующие*:

	Δh_{38}	h_{19}	h_{85}
$I = 0,54$ а	-116	99	24
$I = 2,16$ а	-126	38	88

Из этих данных при помощи уравнения (2) были получены относительные коэффициенты чувствительности $\eta_F / \eta_{F_2} = 0,5$; $\eta_{SiF_4} / \eta_{F_2} = 2$. Концентрацию атомов фтора находили по формуле

$$[F] = \frac{h_{19}}{h_{33}^0} \frac{\eta_{F_2}}{\eta_F} [F_2]_0, \quad (3)$$

где h_{33}^0 — высота пика ионов $m/e = 38$ при выключенном разряде.

На основании данных о концентрации атомов фтора и концентрации SiF_4 , образованного при взаимодействии атомов фтора с поверхностью стеклянной трубки между разрядом и напускным конусом, была оценена вероятность ε «гибели» атомов F на стекле, обработанном борной кислотой. При 20° $\varepsilon \approx 3 \cdot 10^{-4}$, по относительному понижению концентрации атомов фтора с повышением температуры реактора было получено, что при 170° $\varepsilon \geq 0,4$.

Б. Определение константы скорости k_1 . Измерения проводились при давлении в реакторе 3 тор и 20° . Линейная скорость потока в зоне реакции⁽⁸⁾ v была равна 1160 см/сек. Через капилляр подавалась смесь 30% N_2 и 70% He, поток N_2 был равен $1,1 \cdot 10^{16}$ молек/сек. Концентрация молекулярного фтора $6 \cdot 10^{13}$ молек/сек в отсутствие разряда и падала почти до нуля при включенном разряде. Концентрация атомов фтора

* Высоты пиков выражены в условных единицах (мм шкалы).

была равна в условиях протекания реакции (при подаче H_2) $3,8 \cdot 10^{13}$ и $5,2 \cdot 10^{13}$ ат/см³ при закрытой подаче H_2 .

В продуктах реакции были обнаружены атомы Н и молекулы HF. Приводим распределение вдоль оси x диффузионного облака высот пиков h_2 , h_1 , h_{19} и h_{20} , пропорциональных концентрациям H_2 , Н, F и HF:

x , мм	6,5	5,6	4,6	3,6	3,5	2,5	1,5
h_2^0	40	49	56	62	65	91	150
h_2	22,2	32,6	39	48	47	71	134
h_1		19	16		15	18	22
h_{20}		63	45		51	50	54
h_{19}	52	51	53		55	57	53

В условиях данных опытов реакциями продуктов — атомов Н и HF — друг с другом и с исходными веществами можно было пренебречь. Поэтому константу скорости k_1 можно было определять по относительному изменению концентрации H_2 и по количеству образованных атомов Н.

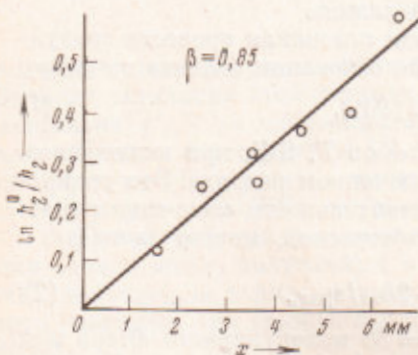


Рис. 1. Распределение относительной концентрации водорода вдоль оси диффузионного облака

На рис. 1 приведено распределение вдоль оси x диффузионного облака концентрации молекулярного водорода в координатах $\ln h_2^0/h_2 = f(x)$ (индекс 0 относится к условиям выключенного разряда). Как следует из приведенного графика, экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямую, наклон которой β характеризует в соответствии с теорией (7) реакцию, протекающую только в объеме. Величина β оказалась равной 0,85. Значение k_1 находилось по формуле

На рис. 1 приведено распределение вдоль оси x диффузионного облака концентрации молекулярного водорода в координатах $\ln h_2^0/h_2 = f(x)$ (индекс 0 относится к условиям выключенного разряда). Как следует из приведенного графика, экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямую, наклон которой β характеризует в соответствии с теорией (7) реакцию, протекающую только в объеме. Величина β оказалась равной 0,85. Значение k_1 находилось по формуле

$$k_1 = \frac{\beta}{[F]} (v + \beta D_{H_2}). \quad (4)$$

Коэффициент диффузии водорода в гелии D_{H_2} был принят равным 350 см²/сек (давление 3 тор) (11). Получено $k_1 = 3,3 \cdot 10^{-11}$ см³/молек·сек.

Расчет k_1 по количеству образованных атомов Н производился по формуле

$$k_1 = \frac{h_1}{h_2^0 x} \frac{\eta_{H_2}}{\eta_H} \frac{v}{[F]} \frac{(D_H/D_{H_2} - 1)}{\ln D_H/D_{H_2}}, \quad (5)$$

которую можно получить из формулы типа (5) в (12), если вспомнить, что $[H] = h_1/\eta_H$ и $[H_2]_0 = h_2^0/\eta_{H_2}$. В этих опытах $h_1 = 6$ мм шк., $x h_2^0 = 22$ мм шк·см. Коэффициент диффузии атомов Н в гелии D_H был принят равным 450 см²/сек (3 тор) на основании расчета в предположении, что газокинетический диаметр атома Н 2,4 Å (13). По данным (2, 9) $\eta_H/\eta_{H_2} = 0,35$. Подставляя приведенные величины в формулу (5), получаем $k_1 = 2,7 \cdot 10^{-11}$ см³/молек·сек.

Основная погрешность в определении величины k_1 заключается в том, что концентрацию атомов F в зоне реакции можно считать постоянной только с точностью 10 ÷ 20%. С учетом точности измерения всех величин получаем при 293° К $k_1 = (3 \pm 1) \cdot 10^{-11}$ см³/молек·сек.

Из (5) следует, что при 293° К $k_1 = 1,65 \cdot 10^{-11}$ см³/молек·сек. Можно видеть, что имеется вполне хорошее совпадение этой величины с полученной в настоящей работе.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
15 X 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Ф. Додонов, Е. Б. Гордон и др., Международи. симпоз. по хим. лазерам, М., 1969. ² В. Л. Тальрозе, А. Ф. Додонов и др., V Международи. конфер. по масс-спектрам., Киото, 1969. ³ С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсол. скоростей реакц., ИЛ, 1948; Н. Eyring, J. Am. Chem. Soc., 82, 1064 (1960); S. W. Meyer, L. Schieler, J. Phys. Chem. 72, 236 (1968); F. Ellison, Y. C. Patel, J. Am. Chem. Soc., 86, 2115 (1964). ⁴ P. D. Mercer, H. O. Pritchard, J. Chem. Phys., 63, 1468 (1959). ⁵ Г. А. Капралова, А. Л. Марголиц, А. М. Чайкин, Кинетика и катализ, 11, 811 (1970). ⁶ К. Н. Номман, W. C. Solomon et al., Ber. Bunseng. phys. Chem., 74, 585 (1970). ⁷ А. Ф. Додонов, Г. К. Лавровская, В. Л. Тальрозе, Кинетика и катализ, 10, 22 (1969), VII Международи. симпоз. по свободн. радикалам; Новосибирск, 1967 (препринт). ⁸ В. П. Струнин, А. Ф. Додонов и др., Кинетика и катализ, 7, 693 (1966). ⁹ А. Ф. Додонов, Кандидатская диссертация, М., 1968. ¹⁰ А. Ф. Додонов, Г. К. Лавровская и др., Кинетика и катализ, 11, 821 (1970). ¹¹ Н. В. Варгафтик, Справ. по теплофиз. свойствам газов и жидк., М., 1963. ¹² А. Ф. Додонов, Г. К. Лавровская, В. Л. Тальрозе, Кинетика и катализ, 10, 701 (1969). ¹³ Кр. справ. физ.-хим. величин, Л., 1967.