

Г. А. КАПРАЛОВА, Е. М. МАРГОЛИНА, А. М. ЧАЙКИН
МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ФТОРА С ВОДОРОДОМ

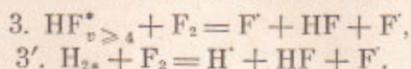
(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 27 VIII 1970)

В настоящее время можно считать установленным, что реакция фтора с водородом — это цепной разветвленный процесс, в котором разветвления осуществляют колебательно возбужденные молекулы. Цепь в этой реакции состоит из последовательности стадий:

0. Зарождение атомов,
1. $F + H_2 \rightarrow HF + H$,
2. $H + F_2 \rightarrow HF + F$,
5. $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$.

Химическая энергия, освобождающаяся в стадиях 1, 2, которые экзотермичны на ~ 30 и ~ 100 ккал/моль соответственно, как известно, в значительной мере сосредоточивается на колебательных степенях свободы молекулы HF. Молекулы HF, получающиеся в стадии 1, возбуждены до 1—2 уровня (¹, ²). Стадия 2 дает молекулы в основном на 5—7 колебательных уровнях (³, ⁴). Реаксация молекул HF* в этой системе является довольно сложным процессом*. Прежде всего молекула HF* может терять колебательный квант, передавая его на поступательные степени свободы молекулам среды. Вероятность этого процесса для первого колебательного уровня недавно была измерена В. С. Арутюновым и А. М. Чайкиным и для аргона равна $2,6 \cdot 10^{-7}$. В наших опытах давление инертного газа было 10—100 тор. Отсюда время жизни до дезактивации инертным газом составляет $6 \cdot 10^{-1} - 6 \cdot 10^{-2}$ сек. Далее, молекула HF* может терять колебательный квант излучением; время жизни HF* в этом процессе, согласно (⁵), равно $7 \cdot 10^{-3}$ сек. Кроме того, по-видимому, с достаточно большой вероятностью молекула HF* может передавать почти резонансно колебательный квант на колебательные степени свободы молекуле H₂, так как дефект резонанса между первыми колебательными уровнями этих молекул всего 200 см⁻¹. К сожалению, величина вероятности обмена квантами между молекулами HF и H₂ неизвестна. По расчетам с использованием формул работы (⁶) она получается равной 10^{-3} . Тогда время жизни HF* до передачи кванта молекуле водорода при давлении водорода 1 тор $7 \cdot 10^{-3}$ сек. Из приведенных данных видно, что из процессов дезактивации HF* наиболее вероятным оказывается последний.

Поэтому можно было думать, что в реагирующей смеси имеются как колебательно возбужденные молекулы HF*, так и колебательно возбужденные молекулы H₂*. Были предложены (⁷⁻⁹) две реакции разветвления



Выяснению вопроса, какой из этих процессов играет основную роль в кинетике реакции, посвящена настоящая работа.

* Звездочка обозначает колебательное возбуждение молекулы.

Несколько слов о методике эксперимента. Подробное устройство установки описано ранее (8). Положение предела фиксировалось по разогреву смеси термомпарой. Э.д.с. термомпары измерялась микровольтметром постоянного тока Ф-116 и ЭПП-09, 1 см шкалы которого соответствовал 0,01°С. В вакуумированный сосуд набиралось измеренное количество F₂ и инертного газа. Затем по капилляру быстро добавлялось от 0,06 до 2 тор водорода. Давление F₂ и инертного газа значительно превышало давление H₂. Если суммарное давление F₂ и инертного газа было выше предельного, термомпара не фиксировала разогрева, т. е. реакция практически не шла. Если давление было ниже предельного, термомпара фиксировала вспышку, температура кото-

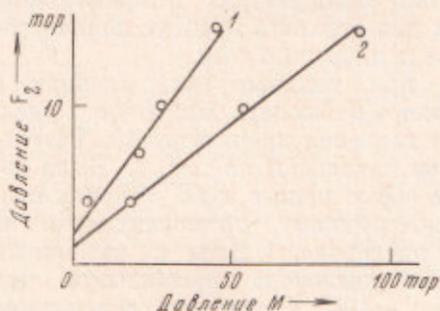


Рис. 1. Зависимость давления фтора от давления смеси при температуре 77° К. Значения предела, полученные в стеклянном реакционном сосуде диаметром 55 мм (1) и 120 мм (2). Поверхность сосуда была покрыта фторированной смазкой

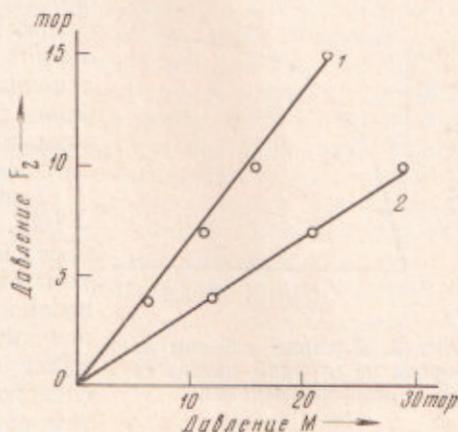


Рис. 2. Влияние кислорода на верхний предел самовоспламенения в реакции фтора с водородом при температуре 77° К. 1 — [O₂] / [F₂] = 0,0042; 2 — [O₂] / [F₂] = 0,0025. Опыты проведены в стеклянном реакционном сосуде

рой была около 1°С. Исходные газы были заводского производства. Фтор содержал до 1% примесей: O₂, F₂O, CF₄, CO₂, HF, N₂ или He. Перед опытом он пропусклся через металлическую трубку, охлаждаемую жидким азотом. Остальные газы, кроме HF, были особо чистые и дополнительной очистке не подвергались.

В соответствии с цепным разветвленным механизмом при изучении реакции фтора с водородом наблюдались верхний и нижний пределы самовоспламенения (10, 11). В настоящей работе опыты проводились вблизи верхнего предела. Выражение для верхнего предела в случае реакции разветвления 3 имеет вид

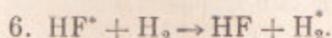
$$A k_2 k_3 [F_2] / k_5 \delta [M] (k_4 [M] + k_7) = 1, \quad (1)$$

где $\delta = [O_2] / [F_2]$, k_4 , k_7 — константы скорости столкновительной и излучательной дезактивации HF* соответственно *, [M] — концентрация инертного газа, A — постоянное число.

В случае разветвления по реакции 3'

$$A k_2 k_3' [F_2] / k_5 \delta [M] (k_4' [M] + k_7) = 1 + k_7 / k_6 [H_2], \quad (2)$$

где k_4' , k_7' — константы скорости столкновительной и гетерогенной дезактивации H₂* соответственно; k_6 — константа скорости стадии



* В условиях эксперимента скорость излучательной дезактивации была всегда больше скорости гетерогенной дезактивации.

Ранее (2) было показано, что в широком интервале температур и давлений при постоянном отношении $[O_2] / [F_2]$ хорошо соблюдается линейная зависимость концентрации F_2 от квадрата концентрации инертного газа. Эта экспериментальная зависимость может быть получена как из выражения (2), если вероятность процесса $6 \sim 10^{-3}$, так и из выражения (1) при условии, что вероятность столкновительной дезактивации $HF_{v \gg 4}^*$ не меньше 10^{-3} (отметим, что последняя величина, по-видимому, слишком высокая).

Как следует из выражений (1) и (2), квадратичная зависимость от $[M]$ является отражением того, что релаксация колебательной энергии происходит при столкновении с молекулами среды. В данной работе была сделана серия опытов с целью перейти к другому типу релаксации. Для этого опыты проводились при более низких температурах и наименьших возможных для верхнего предела концентраций фтора и инертного газа.

Только при температурах, начиная с -160° , удалось наблюдать линейную зависимость F_2 от давления инертного газа. Результаты опытов приведены на рис. 1. Было показано, что обрыв цепи в этих условиях происходит по-прежнему тримолекулярно на молекулах кислорода. Опыты с различным содержанием кислорода проводились при температуре -196° . Отношение содержания

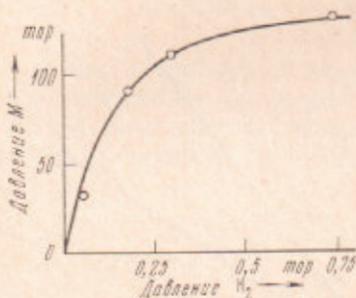


Рис. 3. Влияние добавок водорода на верхний предел самовоспламенения

кислорода в этих опытах было 4,7, а отношение тангенсов углов наклона прямых в координатах $[F_2]$ от $[M]$ было равно $\sim 1,8$ (рис. 2). Поэтому переход к линейной зависимости $[F_2]$ от $[M]$, очевидно, связан с тем, что релаксация колебательной энергии в этих условиях происходит без участия молекул среды. Это либо дезактивация H_2^* на стенках реакционного сосуда в кинетической области, либо дезактивация HF^* излучением (дезактивация HF^* на стенках реакционного сосуда исключается, так как время диффузии HF^* к стенке много больше, чем время жизни HF^* до излучения колебательного кванта). Чтобы различить эти две возможности, были проведены опыты в сосудах различного диаметра. Ясно, что в случае H_2^* тангенсы углов наклона прямых в координатах $[F_2]$ от $[M]$ должны различаться так же, как различаются диаметры реакционных сосудов: в случае высвечивания HF^* не должно быть зависимости предела от диаметра реакционного сосуда. Результаты опытов представлены на рис. 1. Видно, что предел был разным в сосудах различного диаметра. Отношение диаметров сосудов было 2,2; отношение наклонов прямых 1,8 (отрезок, отсекаемый на оси ординат, связан, по-видимому, с гетерогенной гибелью атомов H). Данные этих опытов представляются нам экспериментальным подтверждением участия H_2^* в реакции.

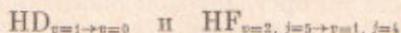
Из выражений для предела (1) и (2) в условиях, когда роль водорода в процессах релаксации колебательной энергии, а также в реакциях обрыва цепи незначительна по сравнению с другими молекулами, следует, что при разветвлении с участием HF^* концентрация инертного газа на верхнем пределе не должна зависеть от концентрации водорода; при разветвлении с участием H_2^* независимость предела от концентрации водорода может наблюдаться только при достаточно больших концентрациях последнего. На рис. 3 показана экспериментальная зависимость давления инертного газа на верхнем пределе от концентрации водорода. Видно, что при увеличении концентрации водорода давление инертного газа на верхнем пределе возрастает, достигая постоянного значения. Этот результат нельзя объяснить, исходя из реакции разветвления 3. Полученная зависимость описывается выражением (2). Возрастание предельного давления с увеличением концентрации водорода в этом случае связано с тем,

что с увеличением $[H_2]$ все большая доля колебательной энергии с HF^* передается на H_2 . При этом возрастает концентрация H_2^* и, чтобы воспламенения не происходило, нужна большая концентрация инертного газа. При таких концентрациях H_2 , когда вся колебательная энергия передается с HF на H_2 , давление инертного газа на пределе перестает зависеть от $[H_2]$. Математически это означает, что $k_8[H_2] > k_7$. Из этого условия можно получить, что вероятность передачи кванта с HF на H_2 при комнатной температуре $\sim 10^{-4}$.

Для подтверждения приведенной картины были сделаны опыты с добавлением HF . Ясно, что при таких концентрациях H_2 , когда вся колебательная энергия передается с HF^* на H_2 т. е. $k_8[H_2] \gg k_7$, небольшие добавки HF не должны влиять на предел. В области же, где $k_7 > k_8[H_2]$, добавление HF , приводящее, естественно, к возрастанию концентрации HF^* и уменьшению концентрации H_2^* , увеличивает вклад HF^* в релаксацию колебательной энергии, и условие предела может теперь выполняться лишь при меньшем давлении инертного газа. Это и наблюдалось на опыте: добавка 0,1 тор HF снижала давление Ar на пределе в смеси 0,6 тор $H_2 + 5$ тор F_2 от 130 до 110 тор. Чтобы теперь получить прежнее давление инертного газа, приходилось увеличивать концентрацию водорода.

В случае разветвления с участием $HF_{v \geq 4}^*$ следовало ожидать сильного понижения предельного давления (минимум в 10 раз) из-за большой скорости колебательной релаксации $HF_{v \geq 4}^*$ при соударении с HF . Повышение же предела при добавлении в смесь $HF + F_2 + H_2$ водорода вообще не понятно.

Для выяснения механизма разветвления казалось интересным изучить также и влияние HD на положение верхнего предела. Так как частоты переходов



точно совпадают, следовало ожидать, что HD будет эффективно дезактивировать молекулу HF^* . Это наблюдал Пиментел, изучая влияние HD на генерацию в системе $UF_6 + H_2$ (12). Поэтому, если бы ответственной за разветвление была молекула HF^* , следовало ожидать сильного влияния HD на верхний предел. Однако замена 50% H_2 на HD не изменила положение предела.

Мы считаем, что совокупность приведенных в работе данных достаточно убедительно говорит в пользу реакции разветвления с участием H_2^* .

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
21 VIII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. H. Parker, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys., 51, 1 (1969). ² J. S. Rolanyi, D. S. Tardy, J. Chem. Phys., 51, 5717 (1969). ³ О. М. Батовский, Г. К. Васильев и др., Письма ЖЭТФ, 9, 341 (1969). ⁴ Н. Г. Басов, Л. В. Кулаков и др., ЖЭТФ, 9, 613 (1969). ⁵ Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров и др., ДАН, 191, 1077 (1970). ⁶ E. R. Fisher, R. H. Kummeler, J. Chem. Phys., 49, 1075 (1968). ⁷ Н. Н. Семенов, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, 4, 3 (1965). ⁸ Г. А. Капралова, Е. М. Марголина, А. М. Чайкин, Кинетика и катализ, 10, 32 (1969). ⁹ В. И. Веденеев, В. В. Носова и др., ЖФХ, 43, 5, 1288 (1969). ¹⁰ Г. А. Капралова, Е. М. Трофимова, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, 6, 977 (1965). ¹¹ А. В. Парийская, В. И. Веденеев, А. Б. Налбандян, Арм. хим. журн., 21, 631 (1968). ¹² K. L. Komra, J. H. Parker, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys., 49, 4257 (1968). ¹³ В. И. Веденеев, В. И. Пропой и др., Доклады на координационном совещ. по механизму ингибирования цепных газовых реакций, Алма-Ата, 1970.