

УДК 541.127

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. АЗАТЯН

**ИЗУЧЕНИЕ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ В СТРУЕ
С УЧЕТОМ ПРОДОЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 17 V 1971)

Струевой метод широко применяется при изучении кинетики газофазных реакций. Как известно, в стационарной, одномерной струе, концентрация вещества, расходующегося в реакции первого порядка, описывается уравнением:

$$-\frac{d}{dx} \left(D \frac{dn}{dx} \right) - v \frac{dn}{dx} - kn = 0,$$

где x — координата вдоль струи, D — коэффициент диффузии, n — рассматриваемая концентрация, k — константа скорости реакции, v — линейная скорость струи. Если коэффициент диффузии не зависит от x (например, состав смеси и давление вдоль струи меняются незначительно), то уравнение можно представить в виде:

$$D \frac{d^2 n}{dx^2} - v \frac{dn}{dx} - kn = 0. \quad (1)$$

Общим решением этого уравнения является

$$n = C_1 e^{\beta_1 x} + C_2 e^{\beta_2 x},$$

где β_1 и β_2 — корни характеристического уравнения, соответствующего дифференциальному уравнению (1). При учете граничных условий ($n_{x \rightarrow \infty} = 0$, $n_{x=0} = n_{t=0}$, где t — время) получаем

$$n = n_{t=0} e^{\beta_1 x}, \quad (2)$$

где

$$\beta_1 = (v/2D) [1 - (1 + 4kD/v^2)^{1/2}].$$

Раскладывая в ряд второй член в квадратной скобке и ограничиваясь первыми тремя членами разложения, имеем:

$$\beta_1 = (k/v) (kD/v^2 - 1). \quad (3)$$

Поскольку $x = vt$, то на основании (3):

$$\beta_1 x = kt \left(\frac{kD}{v^2} - 1 \right). \quad (4)$$

Из (3) и (4) следует, что $n = n_{t=0} e^{-kt}$, лишь в том случае, если

$$kD/v^2 \ll 1. \quad (5)$$

Следовательно, продольной диффузией можно пренебречь только при условии выполнения неравенства (5).

Необходимость учета продольной диффузии обычно усложняет обработку экспериментальных данных из-за необходимости знать коэффициент диффузии. Условие (5), связанное с пренебрежением продольной диффузией, накладывает серьезные ограничения на условия эксперимента. В частности, при повышении температуры резко увеличивается константа скорости реакции, и для выполнения соотношения (5) требуются очень большие линейные скорости струи. В работе (1), например, с целью уменьшения роли диффузии создавались скорости струи, достигающие 52,9 м/сек. Использование больших скоростей связано с существенным осложнением эксперимента и, в свою очередь, требует учета, например, больших перепадов давлений вдоль реакционной зоны (2). При таких скоростях струи становится весьма существенным перепад давления вдоль зоны реакции. Отметим, что для выяснения возможности пренебрежения продольной диффузией и, следовательно, выполнения условия (5) необходимо знание величины k , которая, собственно, и подлежит определению.

В настоящей работе описывается способ учета диффузии реагирующих частиц вдоль струи при изучении кинетики гомогенных и гетерогенных реакций первого порядка. Знание величины коэффициента диффузии при этом не требуется. Изучение реакций с учетом продольной диффузии рассмотрим сначала в случае методики работ (1, 3, 4).

В этих опытах к струе атомарного вещества, сильно разбавленного инертным газом, добавляется в избытке молекулярный реагент, и после выхода струи из зоны реакции измеряется относительная концентрация атомарного компонента. Затем молекулярный реагент заменяется инертным газом (в том же количестве), и снова измеряется концентрация атомарного реагента. Если молекулярный реагент взят в таком избытке, что можно пренебречь его расходом, то величина k в уравнениях (1) — (5) равна:

$$k = k_r + bk_M[M], \quad (6)$$

где k_r и k_M — константы скорости гетерогенной рекомбинации и реакции с молекулярным реагентом, соответственно, $[M]$ — концентрация молекулярного вещества, b — число атомов А, израсходованных с одной молекулой М. В этом случае согласно (2) и (3), уменьшение n в присутствии молекул М описывается уравнением:

$$\ln \frac{n_{t=0}}{n^M} = kt \left(1 - \frac{kID^M}{v^2} \right). \quad (7)$$

В случае же, когда молекулярный реагент заменен равным количеством инертного газа, имеем:

$$\ln \frac{n_{t=0}}{n^0} = k_r t \left(1 - \frac{k_r D^0}{v^2} \right). \quad (7a)$$

Верхние индексы М и 0 указывают, что к струе добавлен молекулярный реагент или инертный газ соответственно. Разность уравнений (7) и (7a) с учетом (6) можно представить в виде:

$$\frac{1}{[M]t} \ln \frac{n^0}{n} = bk_M - \frac{D_M}{v^2} \left[k_M^2 b^2 [M] + 2k_M bk_r - \frac{k_r^2}{[M]} \frac{D^0 - D^M}{D^M} \right]. \quad (8)$$

Из этого уравнения следует, что, поддерживая концентрации компонентов постоянными и варьируя скорость струи, можно при каждой данной температуре определить величину bk_M , равную свободному члену в линейной зависимости $\frac{1}{t[M]} \ln \frac{n^0}{n}$ от $1/v^2$. Очевидно, что знания коэффициента диффузии при этом не требуется.

Если скорость гетерогенной рекомбинации атомов заметно меньше, чем скорость их расходования в реакции с молекулярным веществом, то из (8) имеем:

$$\frac{1}{[M]t} \ln \frac{n_0}{n} = bk_M - \frac{b^2 k_M^2}{RT} D_0^M 760 \frac{f}{v^2}. \quad (9)$$

В этом уравнении f — молярная доля молекул M , R — газовая постоянная, T — температура. Нижний индекс нуль при D_0^M указывает, что эта величина относится к 760 мм рт. ст.

Таким образом, проводя опыты в условиях, при которых гетерогенная рекомбинация атомов заметно медленнее их гомогенного расходования, можно определить величину $b k_M$, равную свободному члену в линейной зависимости $\frac{1}{[M]t} \ln \frac{n_0}{n}$ от f/v^2 . Поддерживать концентрации компонентов постоянными в этом случае не требуется. Из отношения углового коэффициента к квадрату свободного члена можно определить D_0^M . Скорость гетерогенной рекомбинации можно сильно уменьшить, обрабатывая поверхность реакционного сосуда, например, плавиковой кислотой или тетраборатом калия^(5, 6). Поэтому условия применимости выражения (9) легко выполнимы.

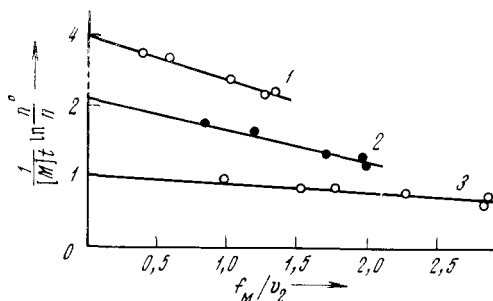


Рис. 1. Зависимость $\frac{1}{[M]t} \ln \frac{n_0}{n}$ от f/v^2 при температурах: 1 — 404° К ($a = 1,7 \cdot 10^{-9}$); 2 — 443° К ($a = 2,2 \cdot 10^{-9}$); 3 — 485° К ($a = 7,0 \cdot 10^{-9}$).

На рис. 1 приведена зависимость между $\frac{1}{[M]t} \ln \frac{n_0}{n}$ и f/v^2 , рассчитанными в работе⁽⁷⁾ из данных по изучению реакции атомов Н с пропаном. Видно, что эта зависимость действительно носит линейный характер при каждой данной температуре в хорошем согласии с уравнением (9). Из отрезков на оси ординат были определены значения k_M с учетом коэффициента b , равного 6 в реакции атомов Н с пропаном в условиях этих опытов^(7, 8). Эти значения k_M равны $1,67 \cdot 10^{-1}$, $3,5 \cdot 10^{-14}$ и $6,6 \cdot 10^{-14}$ см³/молекул·сек, при 404, 443 и 483° К соответственно. Величина D_0^M , определенная из отношения углового коэффициента к квадрату свободного члена при тех же температурах, равна 2,5, 2,9 и 3,5 см²/сек (среда — аргон, содержащий 7% пропана).

Изучить кинетику реакций первого порядка с учетом продольной диффузии можно также при использовании методики, в которой молекулярный реагент, добавляемый к струе атомов, не замещается инертным газом. Можно, например, в различных опытах поддерживать постоянными начальные концентрации компонентов и варьировать скорость струи. Записав (7) для двух скоростей струи и вычитая эти выражения получаем:

$$\frac{1}{t - t_1} \ln \frac{n_1}{n} = k - k^2 \frac{D_0 \cdot 760}{P} \frac{t/v^2 - t_1/v_1^2}{t - t_1}. \quad (10)$$

По выражению (10) можно определить k и D_0 из линейной зависимости левой части от $(t/v^2 - t_1/v_1^2)/(t - t_1)$. Постоянство начальных концентраций компонентов равносильно постоянству давления смеси и начальных молярных долей реагентов.

Отметим, что ввиду очень малых содержаний атомарного вещества изменение давления смеси в ходе реакции незначительно. Определив этим способом величину k в различных сериях опытов, отличающихся между

собой концентрацией молекулярного реагента, можно по выражению (6) определить bk_m и k_r . В частности, если к струе, идущей из разряда, молекулярный реагент не добавляется, то $k = k_r$, и этим способом из данных одной только серии можно определить константу скорости гетерогенной рекомбинации и коэффициент диффузии.

Кинетику гетерогенной рекомбинации с учетом диффузии можно изучить, используя методику, в которой объемные скорости газов, подаваемых в разряд, поддерживаются постоянными, и варьируется время реакции путем изменения давления в реакционном сосуде при помощи выходного вентиля *. Учитывая в этом случае пропорциональность $n_{l=0}$ давлению, получаем:

$$\frac{1}{t-t_1} \ln \frac{n_1 P}{n_1 P_1} = k_r - k_r^2 D_0 760 \left(\frac{t}{P v^2} - \frac{t_1}{P_1 v_1^2} \right) \frac{1}{t-t_1}. \quad (11)$$

Величины k_r и D_0 можно определить из линейной зависимости левой части от $(t/Pv^2 - t_1/P_1v_1^2)$.

Эта методика также может быть применена для изучения гомогенных реакций первого порядка. В этом случае постоянным нужно поддерживать не только объемные скорости газов, подаваемых в разряд, но и концентрацию молекулярного вещества, которое добавляется к струе вещества, идущего из разряда. При этом вместо (11) имеем:

$$\frac{1}{t-t_1} \ln \frac{n_1 f P}{n_1 f_1 P_1} = k - k^2 D_0 760 \left(\frac{t}{P v^2} - \frac{t_1}{P_1 v_1^2} \right) \frac{1}{t-t_1}, \quad (11a)$$

где f — молярная доля атомарного реагента, k — представляется выражением (6). Во всех рассмотренных случаях требуется определить не абсолютные концентрации атомарного реагента, а относительные. Это существенно упрощает эксперимент.

Автор глубоко благодарен В. Я. Басевичу за обсуждение работы.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. A. Westenberg, N. de Haas, J. Chem. Phys., **46**, 490 (1967). ² M. F. R. Mulcahy, M. R. Prethard, Aust. J. Chem., **16**, 527 (1963). ³ M. A. A. Clyne, B. A. Thrush, Proc. Roy. Soc., **A275**, 599 (1963). ⁴ В. В. Азатын, С. Б. Филиппов, ДАН, **184**, 625 ((1964). ⁵ Н. И. Горбань, В. В. Азатын, А. Б. Налбандян, ДАН, **139**, 1141 (1961). ⁶ F. Kaufman, Progress in Reaction Kinetics, **1**, 3 (1961). ⁷ В. В. Азатын, С. Б. Филиппов, М. С. Хачатрян, Кинетика и катализ, **12**, № 1 (1971). ⁸ H. A. Kazmi, R. J. Dieffendorf, D. J. Le Roy, Canad. J. Chem., **41**, 690 (1963). ⁹ В. В. Азатын, Л. Б. Романович, С. Б. Филиппов, Кинетика и катализ, **9**, 1188 (1968). ¹⁰ В. В. Азатын, С. Б. Филиппов, II Всесоюз. симпозиум по горению и взрыву, Ереван, 1969, стр. 141.

* Без учета диффузии эта методика использовалась нами совместно с С. Б. Филипповым, Л. Б. Романович и Ф. А. Григорьяном ранее (^{9, 10}) при изучении рекомбинации атомов Н и D.