

В. Г. ФЕДОТОВ, А. М. ЧАЙКИН

ИССЛЕДОВАНИЕ «ХОЛОДНОГО» ПЛАМЕНИ РЕАКЦИИ
ФТОРА С ВОДОРОДОМ В ПОТОКЕ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 21 VII 1971)

Авторами работ (¹⁻⁶) были открыты первый и второй пределы самовоспламенения в реакции фтора с водородом и получены доказательства разветвленно-цепного механизма этой реакции. Было показано, что разветвление цепей осуществляется в реакции $H_2^* + F_2 \rightarrow H + HF + F$, где H_2^* — молекула водорода, возбужденная колебательно при почти резонансном обмене энергией в процессе $HF^* + H_2 \rightarrow HF + H_2^*$. При изучении пределов самовоспламенения смесей фтора с дейтерием авторы работы (⁷) пришли к выводу, что в реакции разветвления $D_2^* + F_2 \rightarrow D + DF + F$ молекула D_2^* должна быть возбуждена до колебательного уровня $v \geq 2$. Целью настоящей работы было установить, какой колебательный уровень молекулы водорода (первый или более высокий) ответствен за разветвление цепей, т. е. выяснить вопрос о линейности разветвления. Для этой цели были найдены условия получения холодного пламени смеси фтора с водородом и получены кинетические характеристики развития пламени. В связи с этим представляло интерес исследовать пламя методом оптической спектроскопии, а также э.п.р.

Пламя получали при смешении потоков фтора и водорода, разбавленных аргоном. Вакуумная струевая установка обеспечивала получение смесей заданного состава в струе и высокую стабильность параметров потока. Реакция проводилась в стеклянной или кварцевой трубке диаметром 5—10 мм и длиной ~ 1 м. При определенных соотношениях между концентрациями фтора и водорода в трубке возникало устойчивое видимое в темноте оранжевое свечение. Изменяя скорость струи (0,5—10 м/сек), давление (1—10 тор) и соотношение между F_2 и H_2 , можно было получать пламя различной протяженности на разных расстояниях от смесителя. Холодным это пламя мы называем потому, что поступательная температура в пламени превышала окружающую не более чем на 100—200° С. Обычно же эта разность температур составляла несколько градусов. Все опыты проводились при комнатной температуре.

Спектр пламени был сфотографирован на пленку с помощью спектрографа ИСП-51. Съемка производилась с торца трубки вдоль оси. Получить фотографию спектра при съемке в направлении, перпендикулярном оси трубки, нам не удалось из-за малой интенсивности свечения. Из анализа спектрограммы следует, что свечение пламени в видимой области спектра происходит лишь в результате многоквантовых колебательно-вращательных переходов молекул HF^* . Ниже приведены наблюдавшиеся переходы, относительные интенсивности кантов полос $I_{v \rightarrow v'}$ и относительные вероятности излучения $P_{v \rightarrow v'}$, рассчитанные по формуле Хипса и Герцберга (⁸):

Переход $v - v'$	4—0	5—1	6—1	7—2	8—3	9—4
$I_{v \rightarrow v'}$	>20	>20	1	1	1,2	1
$P_{v \rightarrow v'}$	—	—	1	3	7	13,5

Относительные заселенности уровней $N_v = I_{v \rightarrow v'} / P_{v \rightarrow v'}$ подчиняются распределению Больцмана с колебательной температурой $T_k = 4400 \pm 150^\circ \text{K}$.

Спектр яркого свечения, которое наблюдается во вспышках при смешивании слабо разбавленных или неразбавленных фтора и водорода, кроме колебательно-вращательных полос содержит весьма интенсивный желтый

дублет атомов Na. Это, очевидно, связано с выходом соединений натрия из стекла в газовую фазу при высоких температурах во вспышках.

Так как свечение в реакции обусловлено лишь наличием в пламени возбужденных частиц HF^* , фотометрирование пламени позволяет получить кинетические кривые развития реакции $I \sim [\text{HF}^*] = f(x(t))$, где x — расстояние до точки смешивания струй фтора и водорода. Данные фотометрирования представлены на рис. 1 в виде зависимости $\lg I$ от $x(t)$. Видно, что концентрация активных центров $[\text{HF}^*]$ является экспоненциальной функцией времени, т. е. следует закону разветвленно-цепных реакций с линейным разветвлением цепей.

Более надежный вывод о линейности разветвления можно сделать по виду зависимости периода индукции реакции от концентрации активных центров, создаваемых специально каким-либо способом перед смешиванием реагентов. Большая надежность такого метода заключается в том, что можно использовать данные, относящиеся к ранней стадии реакции, когда влияние образующихся продуктов, повышения температуры и обратной диффузии активных центров на ход реакции может быть пренебрежимо малым.

Кинетические уравнения для случаев линейного и квадратичного разветвления в одноцентровом приближении имеют вид:

$$dn/dt = w_0 + \varphi n, \quad (1)$$

$$dn/dt = w_0 + \varphi n + bn^2, \quad (2)$$

где n — концентрация активных центров, w_0 — скорость их зарождения, φ и b — эффективные константы скорости линейного и квадратичного разветвления.

Решения уравнений (1) и (2) при начальном условии $n|_{x=0} = n(0)$ дают связь между периодом индукции x_τ и $n(0)$ (периодом индукции будем называть расстояние от точки смешивания реагентов, необходимое для того, чтобы $n(x)$ достигло некоторой заданной величины A):

$$x_\tau = \frac{u}{\varphi} \left(\ln A - \ln \left[\frac{w_0}{\varphi} + n(0) \right] \right), \quad (1a)$$

$$x_\tau = \frac{u}{(w_0 b - \varphi^2/4)^{1/2}} \left[\arctg \frac{A + \varphi/2b}{(w_0/b - \varphi^2/4b)^{1/2}} - \arctg \frac{n(0) + \varphi/2b}{(w_0/b - \varphi^2/4b)^{1/2}} \right], \quad (2a)$$

где u — скорость потока.

При $A > n(0)$, $n(0) \gg w_0/\varphi$ и $[n(0) + \varphi/2b] / \sqrt{w_0/b - \varphi^2/4b} < 1$ (эти условия достигаются в эксперименте выбором соответствующих значений A и $n(0)$) (1a) и (2a) можно записать в виде:

$$x_\tau = \frac{u}{\varphi} [C - \ln n(0)], \quad (1б)$$

$$x_\tau = a - Cn(0). \quad (2б)$$

В наших опытах начальная концентрация активных центров создавалась путем нагревания трубки, подводящей фтор к смесителю, вследствие чего за счет диссоциации фтор обогащался атомами. Очевидно, что в первом приближении $n(0) = n_0 e^{-E/RT_n}$, где T_n — температура нагреваемой части трубки. Тогда в случае линейного разветвления

$$x_\tau \sim 1/T_n, \quad (1в)$$

а в случае квадратичного разветвления

$$dx_\tau/d(1/T_n) \sim x_\tau. \quad (2в)$$

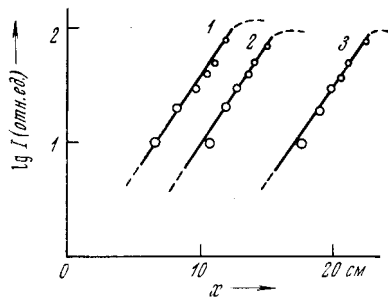


Рис. 1. Интенсивность свечения пламени на разных расстояниях от смесителя. 1 — $T_n = 517^\circ \text{K}$; 2 — $T_n = 458^\circ \text{K}$; 3 — $T_n = 295^\circ \text{K}$

На рис. 2 показана хорошая выполнимость зависимости (1в) для реакции фтора с водородом. Три прямых линии относятся к трем сериям опытов, выполненных с использованием стеклянной (1 и 2) и кварцевой (3) трубок. Наклоны прямых определяются величинами ϕ и энергии активации реакции образования атомов фтора. Энергия активации для стеклянной трубки оказалась $5,5 \pm 1,5$ ккал/моль, а для кварцевой 10 ± 4 ккал/моль. Низкая величина энергии активации (много меньшая, чем энергия связи в молекуле фтора) и различия в ней для трубок из разных материалов говорят о явно гетерогенном процессе образования атомов фтора.

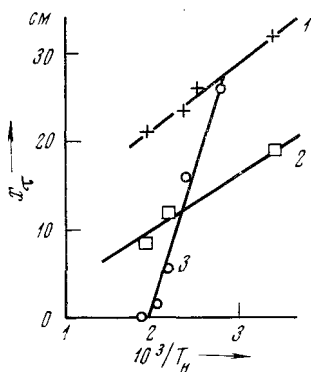


Рис. 2. Зависимость периода индукции реакции фтора с водородом от температуры в потоке фтора. 1 и 2 — стеклянная трубка, 3 — кварцевая трубка

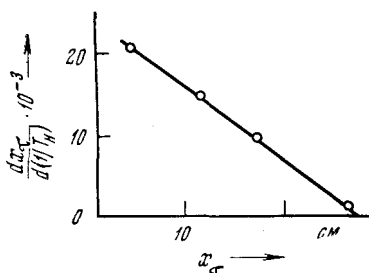


Рис. 3. Линейность зависимости между периодом индукции и его производной по $1/T_H$ (см. формулу (2в)) для реакции фтора с дейтерием

О наличии высокой концентрации атомов H(D) в реакции F_2 с $H_2(D_2)$ указывалось в работе ⁽⁹⁾, в которой авторы пришли к такому заключению при исследовании замороженных в резонаторе спектрометра продуктов реакции, в частности $HO_2(DO_2)$.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
3 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Капралова, Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, 1963. ² Г. А. Капралова, Е. М. Трофимова и др., Кинетика и катализ, 4, 653 (1963). ³ Г. А. Капралова, Е. М. Трофимова, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, 6, 977 (1965). ⁴ Г. А. Капралова, Е. М. Марголина, А. М. Чайкин, Кинетика и катализ, 10, 32 (1969). ⁵ Г. А. Капралова, А. М. Чайкин, Кинетика и катализ, 10, 245 (1969). ⁶ Г. А. Капралова, Е. М. Марголина, А. М. Чайкин, ДАН, 198, 140 (1971). ⁷ В. И. Веденеев, В. П. Пропой, О. М. Саркисов, Кинетика и катализ, 11, 36 (1970). ⁸ H. S. Neaps, G. Herberg, Zr. Phys., 133, 48 (1952). ⁹ В. И. Веденеев, Ю. М. Гершензон и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1438.