

Ю. М. ГЕРШЕНЗОН, Ф. Б. МОИН, Я. П. ЮРКЕВИЧ

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ БЫСТРЫХ РЕАКЦИЙ МЕТОДОМ ПОДОБИЯ ДИФФУЗИОННЫХ ОБЛАКОВ

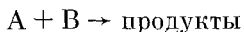
(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 5 VI 1972)

В последнее время заметно возрос интерес к быстрым элементарным реакциям атомов и радикалов. Однако изучение кинетики таких реакций весьма усложняется тем обстоятельством, что они в значительной степени протекают уже в зоне смешения реагентов. В связи с этим математическое описание процесса должно учитывать диффузионные и гидродинамические факторы. Учет диффузии лежит в основе различных модификаций диффузионного метода, предложенного впервые Поляни <sup>(1)</sup>. В дальнейшем диффузионный метод был развит в работах Тальрозе с сотрудниками <sup>(2)</sup> для изучения кинетики элементарных реакций с помощью масс-спектрометра. В большинстве диффузионных методов измерительная процедура требует зондирования диффузионного облака. Предложенный нами в <sup>(3)</sup> интегральный диффузионный метод заключается в создании диффузионного облака непосредственно в резонаторе спектрометра э.п.р., что исключает необходимость введения зондов в реакционную зону и устраняет связанные с зондированием искажения.

Во всех известных модификациях диффузионного метода предполагает-ся постоянство скорости потока в пределах диффузионного облака. Практически, однако, приходится иметь дело с параболическим профилем скорости, и указанное предположение приближенно выполняется лишь в ограниченных условиях проведения экспериментов. Строгий учет профиля скорости газа в зоне перемешивания представляет собой весьма сложную до сих пор нерешенную математическую задачу.

В настоящей работе предлагается новый сравнительный метод изучения кинетики быстрых реакций в условиях диффузионного облака, исключая-ций необходимость учета гидродинамики потока. Ниже этот метод изложен в применении к э.п.р., хотя он имеет значительно более широкую область применимости. По своей идее метод подобия диффузионных облаков (м.п.д.о.) близок к методу конкурирующих реакций, однако в отличие от него применим при наличии сильного влияния гидродинамических и диффузионных факторов. Сущность метода заключается в сравнительном изучении скорости реакций атомов или радикалов с двумя различными веществами в условиях подобия диффузионных облаков.

При протекании химической реакции атомов А с молекулами В



в потоке инертного газа общие уравнения сохранения вещества имеют вид

$$\operatorname{div}[\mathbf{V} \cdot (A)] = D_A \Delta(A) - k(A)(B), \quad (1)$$

$$\operatorname{div}[\mathbf{V} \cdot (B)] = D_B \Delta(B) - k(A)(B), \quad (2)$$

с граничными условиями  $D_A \partial(A) / \partial \tau = -0,25 \varepsilon c(A)$ ,  $\partial(B) / \partial \tau = 0$ . Здесь  $\mathbf{V}$  — вектор скорости потока;  $D_A$ ,  $D_B$  — коэффициенты диффузии,  $k$  — константа скорости реакции;  $\partial / \partial \tau$  — производная по нормали к стенке реактора;  $\varepsilon$  — вероятность гибели атомов на стенке;  $c$  — тепловая скорость атомов.

Введем безразмерные переменные  $\xi = (A) / (A)_0$ ;  $\eta = (B) / (B)_0$ , безразмерный параметр  $\gamma = (A)_0 / (B)_0$  и обозначим  $K = k(B)_0$ , где  $(A)_0$ ,  $(B)_0$  — начальные концентрации (до зоны перемешивания). Уравнения (1), (2) примут вид

$$\operatorname{div}(\mathbf{V}\xi) = D_A \Delta \xi - K\xi\eta, \quad (1')$$

$$\operatorname{div}(\mathbf{V}\eta) = D_B \Delta \eta - K\xi\eta\gamma. \quad (2')$$

Нетрудно заметить, что уравнения (1'), (2') не изменятся, если заменить вещество В веществом С при выполнении следующих условий:

$$\gamma = \left[ \frac{(A)_0}{(B)_0} \right]_B = \left[ \frac{(A)_0}{(C)_0} \right]_C = \text{const}; \quad K = k_B (B)_0 = k_C (C)_0; \quad D_B = D_C. \quad (3)$$

Таким образом, для двух веществ с близкими коэффициентами диффузии имеются условия (3), обеспечивающие подобие диффузионных облаков, что позволяет легко определить отношение констант скорости  $k_B / k_C$ .

Непосредственно измеряемый сигнал э.п.р. атомов при заданных  $\mathbf{V}$ ,  $D_A$ ,  $D_B$ ,  $\varepsilon$  равен:

$$I[(A)_0, K, \gamma] = \alpha (A)_0 \int_V \xi H_{\perp}^2 dv, \quad (4)$$

$$I_0 [(A)_0] = \alpha (A)_0 \int_V \xi_0 H_{\perp}^2 dv = \text{const} (A)_0, \quad (4')$$

где  $\alpha = \text{const}$  — приборный коэффициент,  $H_{\perp}$  — магнитная составляющая с.в.ч. поля, перпендикулярная постоянному магнитному полю,  $I_0$  — сигнал э.п.р. без добавки. Как видно из выражений (4), (4'), отношение  $I / I_0$  не зависит от начальной концентрации атомов  $(A)_0$  и является однозначной функцией только  $K$  и  $\gamma$ .

При заданном  $\gamma$  в силу однозначности функции  $I / I_0(K, \gamma)$  одинаковым значениям  $I / I_0$  для двух добавок  $(B)_0$  и  $(C)_0$  соответствуют равные значения  $K$ , откуда

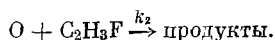
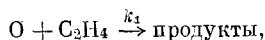
$$k_B / k_C = (C)_0 / (B)_0, \quad (5)$$

иными словами для подобных диффузионных облаков отношение констант скорости равно отношению начальных концентраций добавок. Экспериментальная процедура сводится к проведению двух серий опытов с веществами В и С при постоянном  $\gamma$  или, что то же самое, при постоянном отношении  $I_0 / (B)_0$ . Затем строятся графики зависимости  $I / I_0$  от начальных концентраций добавок или их подач  $w$  (см. рис. 1) и определяется отношение подач  $w_C / w_B$ , соответствующее равенству  $I / I_0$ . Постоянство  $w_C / w_B$  для всего диапазона изменения  $I / I_0$  может служить проверкой правильности метода.

Описанный метод не требует выполнения обычно налагаемых условий: 1) точечности сопла, 2) равенства скорости истечения из сопла скорости потока, 3) постоянства концентрации атмосферного реагента, 4) отсутствия гетерогенных реакций. Для этого метода безразлично также, какой реагент является сопловым. Вместо сигналов э.п.р.  $I$  и  $I_0$  могут быть использованы любые другие измеряемые величины, пропорциональные начальной концентрации одного из реагентов.

Метод значительно упрощается при наличии точечного сопла и большого избытка атмосферных реагентов В или С, когда их концентрация практически постоянна по всему объему реактора. В этом случае уравнение (2) можно опустить и для подобия диффузионных облаков не требуется равенства коэффициентов диффузии добавок и постоянства  $\gamma$ .

Упрощенная модификация метода м.п.д.о. была применена нами для определения отношения эффективных констант скорости исчезновения атомов кислорода по реакциям



В данной работе анализ продуктов не проводился и стехиометрические коэффициенты не определялись.

Опыты проводили на серийном радиоспектрометре РЭ-1301. Атомы кислорода, разбавленные гелием, подавались через узкое сопло ( $d \sim 0,5$  мм),

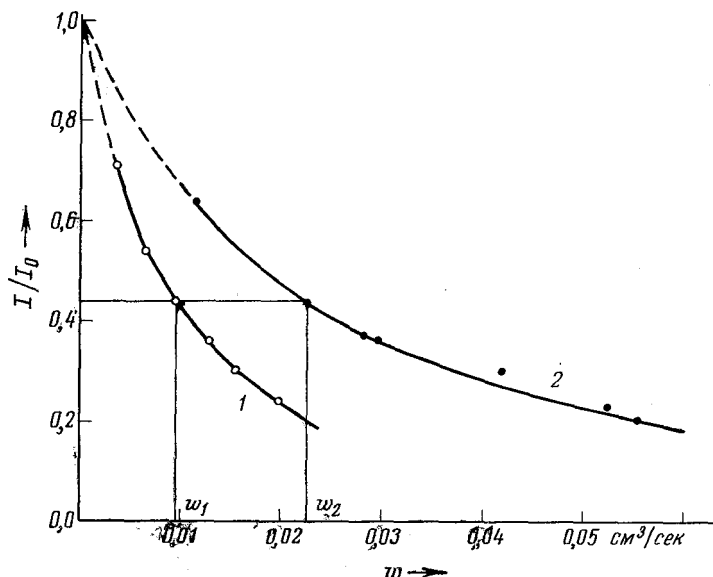


Рис. 1. Зависимость сигнала э.п.р. атомов кислорода от подачи этилена (1) и фторвинила (2) при  $67^\circ\text{C}$

установленное на входе в резонатор по оси цилиндрического реактора диаметром 11 мм. Добавки этилена и фтористого винила, во много раз превосходящие концентрацию атомов кислорода, подавались в поток гелия. Давление в реакторе  $\sim 1,7$  тор, объемный расход  $\text{He}$  при атмосферном давлении  $3 \text{ см}^3/\text{сек}$ . Опыты проводились в диапазоне температур  $10-118^\circ\text{C}$ . Заданная температура в реакторе достигалась путем продувки резонатора нагретым или охлажденным воздухом. Резонатор радиоспектрометра был покрыт асбестовой теплоизоляцией. Регулировка температуры с точностью  $\pm 1^\circ$  осуществлялась автоматическим изменением подачи воздуха с помощью пневматического регулирующего потенциометра ЭПП-09 МЗ.

На рис. 1 представлены зависимости  $I/I_0$  от объемных подач этилена и фторвинила при  $67^\circ\text{C}$ . При одинаковом  $I/I_0$  отношение расходов фторвинила и этилена, равное отношению констант скорости  $k_2/k_1$ , составляет  $0,43 \pm 0,02$ . На рис. 2 приведена температурная зависимость отношения  $k_2/k_1$  в аррениусовских координатах. Обработка полученных данных по методу наименьших квадратов приводит к следующему выражению:

$$k_2/k_1 = 10^{9,01 \pm 0,04} \exp[(-530 \pm 60) / RT].$$

Реакция атомов кислорода с этиленом изучалась в ряде работ <sup>(4)</sup>. Хотя полный механизм этой реакции однозначно не установлен, обычно принимается, что при низких температурах  $300-400^\circ\text{K}$  первичным актом яв-

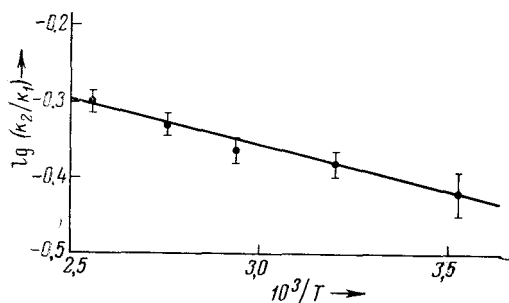


Рис. 2. Зависимость  $k_2/k_1$  от температуры

Температурная зависимость константы скорости реакции атомов кислорода с фторвинилом ранее не изучалась. Если принять для  $k_1$  формулу (6), то для  $k_2$  получается выражение

$$k_2 = 10^{12,92 \pm 0,13} \exp \left( - (2100 \pm 180) / RT \right) \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Близость аррениусовских параметров для обеих реакций, по-видимому, может свидетельствовать о том, что первичный акт в обоих случаях одинаков.

В заключение следует отметить, что метод м.п.д.о. отличается простотой и удобством измерительной процедуры, а также весьма высокой точностью, что обусловлено малым количеством измеряемых параметров.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
31 III 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Beutler, M. Polanyi, Zs. Phys., **47**, 379 (1928). <sup>2</sup> А. Ф. Додонов, Г. К. Лавровская и др., Кинетика и катализ, **7**, 385, 693 (1966). <sup>3</sup> Ю. М. Гершензон, А. Дементьев, Ф. Б. Моин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 609, № 3. <sup>4</sup> В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, Справочник, М., 1970.

ляется присоединение атомов О к  $\text{C}_2\text{H}_4$  с образованием возбужденной молекулы окиси этилена  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*$ . Выражение для константы скорости этого процесса, найденное по данным разных авторов, имеет вид (<sup>4</sup>)

$$k_1 = 10^{12,91 \pm 0,09} \exp \left[ - (1570 \pm 120) / RT \right] \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}. \quad (6)$$