

В. Г. ФЕДOTOV, А. М. ЧАЙКИН

ДВУХСТАДИЙНОСТЬ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ В РЕАКЦИИ ФТОРА С СЕРОВОДОРОДОМ

(Представлено академиком В. Н. Кондрагевым 26 VII 1974)

Изучение кинетики реакции фтора с сероводородом было начато по двум причинам. Прежде всего представлялось, что эта реакция должна быть кинетическим аналогом разветвленно-цепной реакции фтора с водородом, разветвление цепей в которой происходит в реакциях колебательно-возбужденных молекул (¹). Образование возбужденных молекул при фторировании сероводорода не вызывало сомнений, так как известно, что в реакции атомов фтора с H₂S образуются HF* ($v \leq 4$) (²). Учитывая же возможность быстрого почти резонансного обмена колебательной энергией между HF* и H₂S (дефект резонанса по данным работы (³) составляет всего 160 см⁻¹), можно было ожидать заметного протекания реакции



представляющей собой разветвление цепей подобно тому, как это имеет место в реакции фтора с водородом. Кроме того, при фторировании сероводорода реакция зарождения цепей



должна быть существенно более быстрым процессом, чем в случае фторирования водорода, так как реакция (2), в отличие от аналогичной реакции в случае водорода, экзотермична. Эти соображения позволяют рассматривать реакцию F₂ с H₂S как интенсивный источник колебательно-возбужденных молекул HF.

Попытки приготовить смеси F₂ с H₂S показали, что в процессе смешивания происходило самовоспламенение при практически любых давлениях газов (до тысячных долей тора).

Для изучения кинетики реакции была применена струевая методика. Разбавленные инертным газом фтор и сероводород через капилляры поступали в кварцевую трубку диаметром 5–6 мм и длиной 30–100 см. Определялись интенсивности видимого и инфракрасного излучения, а также температура реагирующей смеси в зависимости от расстояния до точки смешивания газов. Было установлено, что излучение в видимой области спектра принадлежит переходам в молекулах HF ($v=4 \rightarrow v=0$). В инфракрасной области следили за излучением HF ($v=1 \rightarrow v=0$).

Кривые развития процесса воспламенения имеют четко выраженный двухстадийный характер (рис. 1). Величины параметров τ_1 и τ_2 — времени достижения стационарной скорости реакции и соответственно времени окончания стационарного протекания реакции — одинаковы для кинетических кривых, полученных как по разогреву в зоне реакции, так и по интенсивности видимого и и.-к. излучения. Кривые, подобные приведенной на рис. 1 и различающиеся лишь параметрами τ_1 и τ_2 , были получены в широком диапазоне изменения парциальных давлений компонентов смеси: $P_{F_2}=0,1-1,5$ тор, $P_{H_2S}=0,001-0,2$ тор, $P_M \leq 70$ тор ($M=He, Ar, N_2, CF_4$); скорости потока в трубке были 0,5–10 м/сек.

При обсуждении возможных причин, приводящих к двухстадийности реакции, следует сразу же отвергнуть такие, как большое время перемешивания газов, обуславливающее наличие первой стадии, и тепловой саморазгон, ответственный за вторую стадию. Соответствующие оценки, а также специальные опыты показали, что время перемешивания много меньше τ_1 . Разогрев же смеси в области $t < \tau_2$ в некоторых опытах не превышает 2°C . Если эту температуру принять за предвзрывной разогрев, то согласно критерию $\Delta T = RT_0^2/E$ ((⁴), стр. 452), энергия активации реакции E при $T = 300^\circ \text{K}$ должна была бы составить 90 ккал/моль, что сделало бы невозможным сколько-нибудь заметное протекание реакции при комнатной температуре. Очевидно, что причину двухстадийности следует искать в химических особенностях механизма реакции.

Форма начального участка кинетической кривой напоминает развитие радикально-цепной неразветвленной реакции, для которой τ_1 — это время установления стационарной концентрации активных центров. (Наличие перегиба на кривой в ее начальном участке может быть связано с диффузией H_2S против потока F_2 за срез сопла). В этом случае стационарная скорость реакции должна быть пропорциональна скорости зарождения цепей. В качестве реакций зарождения цепей можно записать



Для выяснения роли поверхности в протекании реакции были проведены опыты с диффузионным пламенем, в которых сероводород через узкое сопло поступал в атмосферу фтора и инертного газа. Результаты этих опытов позволяют заключить, что реакции, приводящие к зарождению или размножению активных центров, происходят в объеме. Таким образом, в качестве реакций зарождения надо рассматривать не (3) или (4), а реакцию (5), скорость которой пропорциональна концентрации фтора и сероводорода. При исследовании зависимости характера протекания реакции от концентрации реагентов было найдено, что величина скорости реакции при $t < \tau_2$ не зависит от концентрации H_2S . Это обстоятельство заставляет отвергнуть механизм простой цепной реакции. Для объяснения природы наблюдаемых явлений остается, по-видимому, лишь предположение о разветвленно-цепном механизме, причем в первой стадии реакция протекает при отрицательном взаимодействии цепей. В этом случае, согласно ((⁴), стр. 549), стационарная скорость реакции может быть не зависящей от скорости зарождения цепей. Вторая стадия могла бы быть либо некоторым параллельно-цепным процессом, независимым от первой стадии и характеризующимся большим периодом индукции, либо процессом, в протекании которого существенную роль играют некоторые промежуточные продукты, образующиеся и накапливающиеся в первой стадии.

Интересной особенностью кинетики реакции оказалась прямо пропорциональная зависимость между временем τ_2 и исходной концентрацией

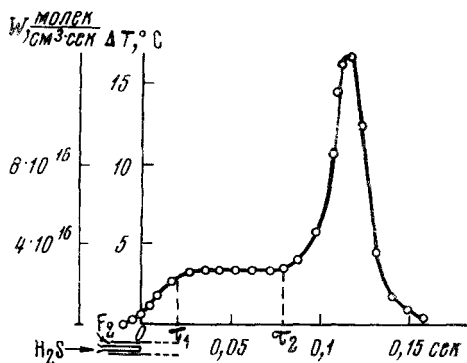


Рис. 1. Кинетическая кривая фторирования. Условия опыта: $P_{\text{F}_2} = 0,43$ тор, $P_{\text{H}_2\text{S}} = 0,15$ тор, $P_{\text{He}} = 17$ тор, скорость потока 230 см/сек. Скорость реакции W рассчитана из разогрева в предположении, что тепловой эффект равен 150 ккал/моль

H_2S . Кроме того имеются данные, указывающие, что для перехода реакции во вторую стадию необходимо, чтобы выгорела определенная доля H_2S (30—50%) независимо от исходной концентрации. Эти закономерности указывают на тесную связь второй стадии с первой.

Двухстадийный характер реакций окисления углеводородов объясняли либо специфическим действием промежуточных продуктов, образующихся в первой стадии (⁵), либо одновременным действием как промежуточных продуктов, так и разогрева смеси, вызываемого реакциями промежуточных продуктов (⁶). Детальный же механизм двухстадийности пока не выяснен, очевидно, в связи со сложностью реакций окисления углеводородов. В этом отношении фторирование сероводорода представляется более простой и обнадеживающей реакцией.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Кипрасова, Е. М. Марголина, А. М. Чайкин, ДАН, т. 198, № 3, 634 (1971).
² H. W. Chang, D. W. Setser et al., Chem. Phys. Lett., v. 9 (6), 587 (1971). ³ H. H. Nielsen, E. F. Barker, Phys. Rev., В. 37, 727 (1931). ⁴ Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд. АН СССР, 1958.
⁵ З. К. Майсуц, А. М. Марквич, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 89, 1049 (1953). ⁶ В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин, Кинетика и механизм газовых реакций, «Наука», 1974, стр. 459.