

В. П. БАЛАХНИН, А. П. ДЕМЕНТЬЕВ, В. И. ЕГОРОВ

**КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ
ГАЗОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА $O(^3P)$
С БРОМИСТЫМ ДЕЙТЕРИЕМ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 3 III 1975)

При исследовании элементарных реакций $O+HX=OH+X$ ($X=Cl, Br$) методом э.п.р. было показано (^{1, 2}), что значения предэкспоненциальных множителей в константах скоростей этих двух реакций отличаются почти на порядок при приблизительно равных значениях энергий активации. Этот экспериментальный факт получили теоретическое обоснование в работе (³), в которой авторами был предложен неадиабатический механизм протекания этих процессов с образованием нелинейного активированного комплекса. В рамках этого механизма указанное различие в значениях предэкспонентов обусловлено различной вероятностью квазипересечения термов различной мультиплетности, которая пропорциональна величине спин-орбитального взаимодействия в атомах Cl и Br. В работе (⁴) была рассмотрена возможность интерпретации реакций $O+HX=OH+X$ в рамках адиабатического подхода и получено, что вероятность этих процессов велика при энергиях, значительно меньших высоты барьера использованной потенциальной поверхности. Из этого следует, что реакции протекают в основном туннельным образом. Значительный вклад туннельных поправок ожидался также в рамках неадиабатического механизма, предложенного в работе (³).

В этой связи нами была предпринята попытка сравнительного изучения реакций атомарного кислорода с HBr и DBr . Естественно было ожидать, что, при наличии туннельного эффекта, реакция $O+DBr=OD+Br$ протекает значительно медленнее реакции $O+HBr=OH+Br$. Реакция атомарного кислорода с бромистым водородом была изучена нами в работе (⁵), в которой при $T=298^\circ K$ было получено значение константы скорости $k=4 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, практически совпадающее с результатами более ранних работ (^{2, 6}).

В настоящей работе для изучения элементарной реакции $O+DBr=OD+Br$ использовалась струевая методика, описанная в работе (⁷). В качестве источника атомарного кислорода применялся высокочастотный разряд в молекулярном кислороде, разбавленном гелием. Бромистый дейтерий подавался в реакционный сосуд барботированием He через жидкий DBr , находящийся при температуре $-78^\circ C$. Для определения концентрации DBr смесь $He+DBr$ перед поступлением в реактор пропускалась за фиксированные промежутки времени через ловушку, находящуюся при $T=77^\circ K$. Затем DBr размораживался в калиброванный объем и его давление измерялось масляным манометром. Опыты проводились при давлении 2,4 торра и в температурном интервале $293^\circ-355^\circ K$. Линейная скорость струи варьировалась от 17 до 21 м/сек. Внутренняя поверхность кварцевого реактора обрабатывалась фторированным углеводородом, на котором, как было показано в работе (⁸), влияние вторичных гетерогенных процессов на определение константы скорости гомогенной реакции $O+HBr=OH+Br$ несущественно.

По аналогии с изученной ранее реакцией $O+HBr=OH+Br$ нами был принят следующий механизм реакции атомарного кислорода с бромистым дейтерием:

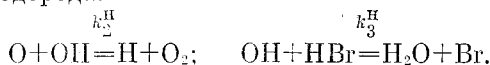


Поскольку опыты проводились в избытке DBr, легко показать, что в этих условиях формула для определения k_1 имеет следующий вид:

$$\ln \frac{(\text{O})_{\text{DBr}=0}}{(\text{O})_{\text{DBr}}} = n \cdot k_1 (\text{DBr}) \cdot t, \quad (I)$$

где t — время реакции, $(\text{O})_{\text{DBr}=0}$ и $(\text{O})_{\text{DBr}}$ — концентрации атомарного кислорода, измеряемые в резонаторе спектрометра э.п.р. в отсутствие и при наличии DBr в зоне реакции, $n = 1 + 1/(1 + k_3(\text{DBr})/k_2(\text{O}))$ получается после подстановки стационарной концентрации $(\text{OD}) = \frac{k_1(\text{O})(\text{DBr})}{k_2(\text{O}) + k_3(\text{DBr})}$ в дифференциальное уравнение для расходования атомов кислорода.

Хотя в литературе отсутствуют данные по измерению k_3 и k_2 , разумно предположить, что их значения близки в пределах обычного изотопного эффекта значениям констант соответствующих реакций, в которых атом D замещен атомом водорода:



Как известно ⁽⁸⁾, при $T = 298^\circ \text{K}$ $k_2^{\text{H}}/k_3^{\text{H}} = 8,4$. Тогда, при условии $(\text{DBr})_0/(\text{O})_0 > 10^2$, $n = 1$.

Вначале на свежем покрытии мы провели опыт при $T = 293^\circ \text{K}$. На рис. 1 представлена зависимость $\ln \frac{(\text{O})_{\text{DBr}=0}}{(\text{O})_{\text{DBr}}}$ от t при этой темпера-

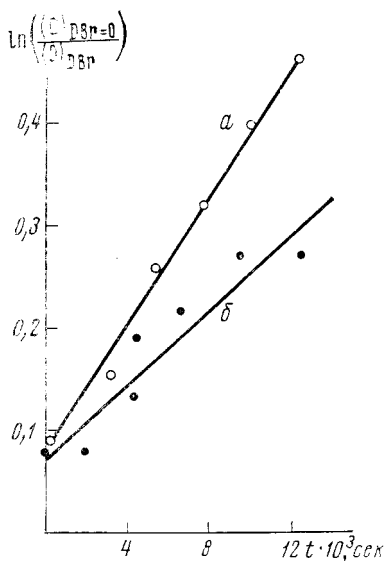


Рис. 1

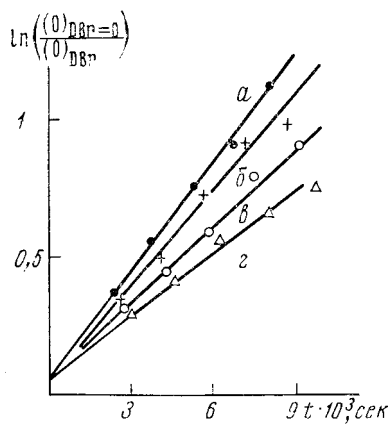


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\ln \frac{(\text{O})_{\text{DBr}=0}}{(\text{O})_{\text{DBr}}}$ от t ($T = 293^\circ \text{K}$, $p = 2,4$ тор, $v = 17$ м/сек, $(\text{O})_0 = 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$): а — $(\text{DBr})_0 = 2,1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$; б — $(\text{DBr})_0 = 1,1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$

Рис. 2. Зависимость $\ln \frac{(\text{O})_{\text{DBr}=0}}{(\text{O})_{\text{DBr}}}$ от t ($p = 2,4$ тор, $(\text{O})_0 = 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$). а — $T = 355^\circ \text{K}$, $(\text{DBr})_0 = 1,75 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$; б — $T = 329^\circ \text{K}$, $(\text{DBr})_0 = 1,9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$; в — $T = 313^\circ \text{K}$, $(\text{DBr})_0 = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$; з — $T = 303^\circ \text{K}$, $(\text{DBr})_0 = 2,1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$

туре. Рассчитанное по формуле (1) значение k_1 равно $(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-14}$ см³·молек⁻¹·сек⁻¹. Заметим, что это немногим более чем в два раза меньше значения k_1^n , полученного в работах (2, 5, 6). После этого реактор нагревался до 355° К и реакция (3) изучалась нами последовательно при температурах 355° К, 329°, 313° и 303° К (рис. 2). Значения k_1 рассчитывались также по (1) и на рис. 3 представлена их температурная зависимость. Выражение для k_1 в этом температурном интервале имеет вид:

$$k_1 = 1,4 \cdot 10^{-11} \exp(-3600/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Расчет по этой формуле для $T=293^\circ \text{ К}$ дает значение $k_1 = 3 \cdot 10^{-14}$ см³·молек⁻¹·сек⁻¹, которое вдвое превышает значение k при этой температуре, полученное нами экспериментально до нагревания реакционного сосуда.

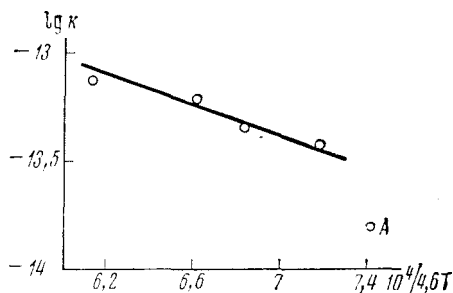


Рис. 3. Температурная зависимость k_1 ($A - T=293^\circ \text{ К}$, свежее покрытие поверхности реактора)

Более того, значению $k_1 = 3 \cdot 10^{-11}$ см³·молек⁻¹·сек⁻¹ соответствует относительное расходование атомарного кислорода в его реакции с DBr при $T=293^\circ \text{ К}$, которое измерялось нами после нагревания реактора. Указанное расхождение значений констант при одной температуре мы объясняем необратимым характером изменения свойств покрытия по отношению к гетерогенной рекомбинации атомов брома, которая, как было показано в работе (5), приводит к завышенным значениям кон-

станты скорости реакции $\text{O} + \text{HBr} = \text{OH} + \text{Br}$. С целью экспериментальной проверки этой гипотезы нами были проведены дополнительные исследования при различных температурах в реакторе. Поток молекулярного брома пропусклся через реактор в отсутствие атомов кислорода, после чего реакционный сосуд откачивался в течение нескольких минут. Затем в систему подавался атомарный кислород и по его спектру э.п.р. измерялось время достижения стационарной концентрации атомов О. При температурах 337° и 346° К время задержки выхода на стационар составляло 1–2 сек. (рис. 4), в то время как на свежем покрытии при $T=293^\circ \text{ К}$ оно не превышало 10^{-1} сек. Этот факт, а также увеличение k_1 при $T=293^\circ \text{ К}$, измеряемой после нагревания реактора, указывают, что эффективно изменение свойств поверхности проявляется в адсорбции атомарного и молекулярного брома и их последующих гетерогенных реакций с атомарным кислородом.

Кроме того, при тех же температурах нами была исследована реакция $\text{O} + \text{Br}_2$ при соотношении начальных концентраций $(\text{O})_0/(\text{Br}_2)_0 = 4$. Измерялась зависимость абсолютных концентраций атомарного кислорода от времени контакта. Естественно было ожидать, что при протекании в системе лишь гомогенных реакций $\text{O} + \text{Br}_2 = \text{BrO} + \text{Br}$ и $\text{O} + \text{BrO} = \text{Br} + \text{O}_2$ максимальное расходование атомарного кислорода будет равно $2(\text{Br}_2)_0$. Это соотношение нами наблюдалось лишь в опытах на свежем покрытии при $T=293^\circ \text{ К}$. Что касается опытов при более высоких температурах (337° и 346° К), то максимальная убыль атомов О значительно превышала указанное соотношение. Это свидетельствует о протекании вторичных гетерогенных реакций, приводящих к дополнительному расходованию атомарного кислорода.

Совокупность полученных в настоящей работе экспериментальных данных позволяет сделать однозначный вывод о том, что влияние гетерогенных факторов на определение k_1 несущественно лишь в опытах на свежем покрытии при $T=293^\circ \text{ К}$, а истинное значение этой константы при $T=293^\circ \text{ К}$ равно $1,5 \cdot 10^{-14}$ см³·молек⁻¹·сек⁻¹. Полагая значение предэкспонента равным числу двойных столкновений (10^{-10} см³·молек⁻¹·сек⁻¹), легко найти.

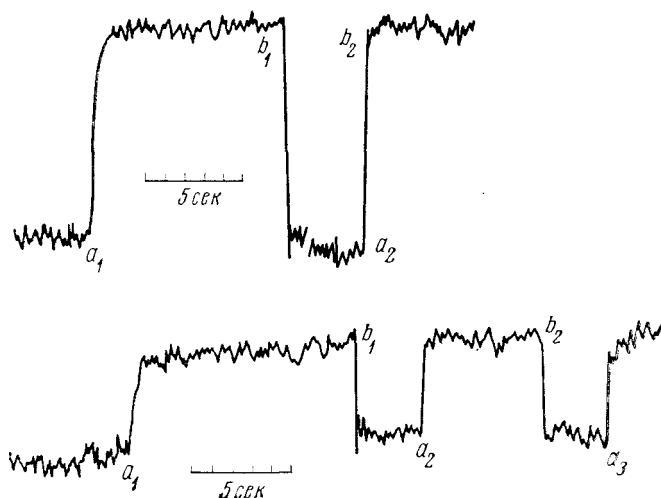


Рис. 4. Время достижения стационарной концентрации атомарного кислорода ($T=337^\circ$ и 346° К; a_i — момент включения в.ч. разряда, b_i — момент выключения разряда)

что верхней границей энергии активации реакции $O + DBr = OD + Br$ будет значение $E_1 = 5,1$ ккал/моль. Что касается соотношения экспериментально измеренной (3,6 ккал/моль) и истинной энергий активации, то оно будет зависеть от конкретных гетерогенных процессов и их температурной зависимости. Например, принимая следующий механизм реакции:



и полагая в нем концентрации OH , Br и $Br_{адс}$ стационарными, мы получим следующее выражение для определения k_1 :

$$\ln \frac{(O)_{DBr=0}}{(O)_{DBr}} = 3k_1 (DBr) \cdot t.$$

Легко заметить, что в этом случае значения истинной и измеряемой энергий активации совпадают, в то время как абсолютные значения констант и, соответственно, предэкспонентов отличаются в три раза. Однако имеющих-ся в настоящее время экспериментальных данных недостаточно, чтобы отдать предпочтение какому-либо конкретному механизму с участием вторичных гетерогенных процессов, а поэтому вопрос об истинном значении энергии активации E_1 остается нерешенным. Тем не менее сравнение полученного в настоящей работе значения k_1 при $T=293^\circ$ К и оцененного максимально возможного значения E_1 с результатами по исследованию реакции $O + HBr = OH + Br$ (^{2, 5, 6}) позволяет исключить в последней реакции возможность существенного вклада туннельных переходов, поскольку соотношение констант скоростей и энергий активаций этих двух процессов находит простое объяснение в рамках обычного изотопного эффекта.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
3 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. П. Балахнин, В. И. Егоров, Е. И. Ингезарова, Кинетика и катализ, т. 2, 299 (1971). ² В. П. Балахнин, Л. В. Грызунова, В. И. Егоров, Кинетика и катализ, т. 4, 1058 (1973). ³ Е. Е. Никитин, В. Н. Кондратьев, ДАН, т. 212, 149 (1973). ⁴ E. J. Shipsey, J. Chem. Phys., v. 58, 232 (1973). ⁵ В. П. Балахнин, А. П. Дементьев и др., ДАН, т. 222, № 6 (1975). ⁶ G. A. Takacs, G. P. Glass, J. Phys. Chem., v. 77, 1182 (1973). ⁷ A. A. Westenberg, N. de Haas, J. Chem. Phys., v. 46, 490 (1967). ⁸ J. E. Breen, G. P. Glass, J. Chem. Phys., v. 52, 1082 (1970).