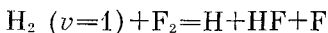


В. Ч. БОКУН, А. М. ЧАЙКИН

**О РАЗЛИЧИИ В КОНСТАНТАХ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ
КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ И НЕВОЗБУЖДЕННЫХ
МОЛЕКУЛ ВОДОРОДА**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 21 IV 1975)

Вопрос о влиянии колебательного возбуждения молекулы на скорость ее реакции является одним из принципиальных в современной химической кинетике и в то же время, пожалуй, наименее решенным. По-видимому, одна из причин такого положения заключается в том, что данных, позволяющих сопоставить скорость реакций возбужденных и невозбужденных молекул, пока еще слишком мало. Такое сопоставление могло бы пролить свет на различие в динамике этих процессов, особенно если при этом известны константы скорости и их температурные зависимости. С этой точки зрения представляется интересной реакция фтора с водородом. Авторы работы ⁽¹⁾ показали, что разветвление цепей в этой реакции происходит в процессе взаимодействия колебательно-возбужденных молекул водорода с молекулами фтора



с константой скорости $k(v=1) = 2 \cdot 10^{-17} \exp(-4500/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ ⁽²⁾. Константа скорости такой реакции в случае невозбужденной молекулы не известна, имеется лишь ее оценка $k(v=0) < 10^{-24} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ при $T=393^\circ \text{K}$ ⁽³⁾. В настоящем сообщении мы приводим результаты исследования кинетики реакции водорода с фтором и полученные данные о величине $k(v=0)$ и ее зависимости от температуры.

Механизм фторирования водорода в условиях, далеких от области воспламенения, можно представить простой схемой:



Здесь реакция (0) — зарождение цепи на стенке, которое может происходить с образованием либо двух атомов фтора в газовой фазе, либо одного газофазного и одного адсорбированного. Реакция (0) — объемное бимолекулярное зарождение атомов. Обрыв цепи происходит в реакции (3), в которой вместо активного атома образуется малоактивный радикал. Согласно этой схеме, скорость реакции записывается следующим образом

$$w = \frac{d[\text{HF}]}{dt} = [\text{F}_2] (\alpha k_0 + 2k_{0'} [\text{H}_2]) \left(\frac{2k_2 [\text{F}_2]}{k_3 [\text{O}_2] [\text{M}]} + 1 \right). \quad (I)$$

Из выражения (I) видно, что, варьируя концентрацию водорода, можно проводить реакцию в условиях либо гетерогенного, либо гомогенного зарождения цепей.

Скорость реакции фтора с водородом определяли по накоплению фтористого водорода. За его концентрацией следили по и.-к. поглощению в линии R(I) перехода $v=0 \rightarrow v=1$. Одновременно следили за изменением давления. Реакцию проводили в цилиндрическом сосуде из нержавеющей стали, диаметр сосуда 60 мм, длина 100 мм.

Серии опытов, в которых определяли зависимость скорости реакции от концентрации реагентов, дали следующие результаты. Было установлено, что скорость реакции линейно возрастает с увеличением концентрации

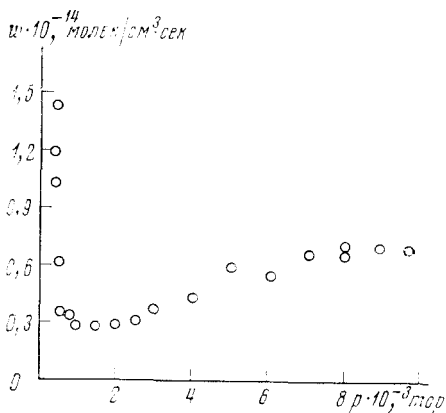


Рис. 1

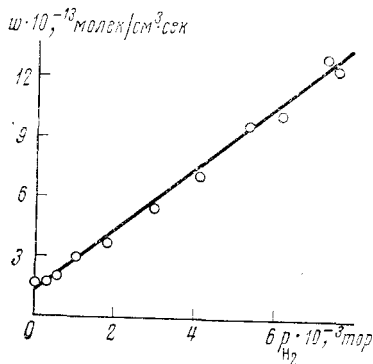


Рис. 2

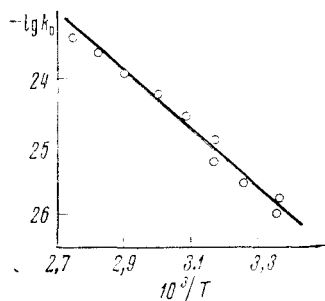


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость скорости реакции от давления водорода. $p_{F_2}=46$ тор, $p_{O_2}=4,5$ тор, $p_{He}=250$ тор

Рис. 2. Зависимость скорости реакции от давления водорода при $p_{F_2}=300$ тор, $p_{O_2}=600$ тор и $P=p_{F_2}+p_{O_2}+p_{H_2}+p_{He}=8200$ тор

Рис. 3. Зависимость константы скорости (k_0') реакции объемного зарождения цепей от температуры

фтора при $p_{F_2}/p_{O_2}=\text{const}$ в диапазоне изменения давления фтора от 50 до 350 тор. Эти опыты были проведены при $p_{H_2}=30$ и 6670 тор, $p_{F_2}/p_{O_2}=16,7$, общее давление $P=8200$ тор при этом поддерживали постоянным, путем введения в смесь гелия. Далее, была получена линейная зависимость $w \cdot p_{O_2}$ от p_{O_2} в области изменения p_{O_2} от 12 до 1330 тор при $p_{F_2}=200$ тор, $p_{H_2}=6670$ тор и $P=8200$ тор. Наконец, было показано, что скорость реакции является линейной функцией от $1/p_{He}$ при $p_{F_2}=100$ тор, $p_{O_2}=4,6$ тор, $p_{H_2}=32$ тор и $p_{He}=30-8100$ тор. Совокупность приведенных данных показывает, что выражение (I) в широком диапазоне изменения концентраций реагентов правильно описывает кинетику реакции.

Зависимость скорости реакции от концентрации водорода приведена на рис. 1. Здесь отчетливо видны две области давлений водорода, отвечающие двум реакциям зарождения цепей. Уменьшение скорости реакции с повышением давления водорода в области малых давлений обусловлено тем, что длина цепи уменьшается с увеличением M (роль M играет, главным образом, H_2). Зарождение цепей в этом случае определяется только содержанием фтора в смеси. При давлении водорода выше 2000 тор реакция практически перестает быть цепной. Увеличение скорости реакции с ростом содержания водорода объясняется преобладанием объемного зарождения атомов над гетерогенным.

Величину k_0' определяли по зависимости w от p_{H_2} из наклона прямой (рис. 2). При изменении давления водорода общее давление $P=8200$ тор сохраняли постоянным, компенсируя уменьшение количества водорода добавками гелия. В условиях этих опытов средняя длина цепи, вычисленная с использованием $k_2=2 \cdot 10^{-10} \exp(-2400/RT)$ см³·сек⁻¹ (⁴) и $k_3^{H_2}=3k_3^{He}=5,4 \cdot 10^{-32}$ см⁶·сек⁻¹ (⁵), составляет 1,4. Полученная при этих условиях величина $k_0'=2 \cdot 10^{-26}$ см³·сек⁻¹ при $T=298^\circ\text{K}$. Увеличение площади поверхности в сосуде в 3,5 раза не привело к изменению скорости реакции, что свидетельствует о существенно гомогенном характере реакции зарождения атомов. Температурная зависимость k_0' в аррениусовских координатах приведена на рис. 3, откуда при $T=298-363^\circ\text{K}$

$$k_0'=k(v=0)=(5,7 \pm 2,0) \cdot 10^{-12} \exp [(-19\,800 \pm 1000)/RT] \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}.$$

В приведенной схеме фторирования водорода не учтена возможная реакция продолжения цепи



в которой малоактивный радикал заменяется на активный атом. Введение этой реакции в схему вместе с реакциями гибели радикалов HO_2 приводит к зависимости скорости реакции от концентрации фтора более сложной, чем экспериментально наблюдаемая. Отсюда k_4 оценивается $\leq 10^{-19}$ см³·сек⁻¹, что согласуется с данными работы (⁶).

При сравнении величин $k(v=0)$ и $k(v=1)$ обращает на себя внимание тот факт, что предэкспоненциальный множитель $k(v=1)$ на пять порядков величины меньше, чем в случае $k(v=0)$. Величина предэкспонента $k(v=0)$ близка к рассчитанной по теории абсолютных скоростей реакций в предположении линейного строения активированного комплекса. Резкое различие в величинах предэкспонентов указывает, по-видимому, на существенное различие в динамике процессов, протекающих с участием возбужденных и невозбужденных молекул. Возможно, для того чтобы колебательное возбуждение могло быть использовано для преодоления активационного барьера, необходимо, согласно работе (⁷), чтобы колебательная энергия была передана на поступательные степени свободы реагирующих частиц. В этом случае малая величина предэкспонента $k(v=1)$ может быть обусловлена тем, что, во-первых, $v-T$ обмен энергией при большом передаваемом кванте имеет малую вероятность, и, во-вторых, температурная зависимость этого процесса существенно слабее, чем аррениусовская. Эти обстоятельства вместе с погрешностями в определении температурной зависимости $k(v=1)$ могут найти свое отражение именно в уменьшении предэкспоненциального множителя. Проверка этой гипотезы, очевидно, заключается в определении зависимости $k(v=1)$ от температуры с высокой степенью точности.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
25 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Капралова, Е. М. Марголина, А. М. Чайкин, ДАН, т. 198, 634 (1971).
- ² Г. А. Капралова, Е. М. Марголина, А. М. Чайкин, ДАН, т. 197, 624 (1971). ³ О. М. Саркисов, Канд. дисс., М., ИХФ АН СССР, 1971. ⁴ А. Ф. Додонов, Г. К. Лавровская и др., Кинетика и катализ, т. 11, 821 (1971). ⁵ W. Wong, D. D. Davis, Intern. J. Chem. Kinetics, v. 6, 401 (1974). ⁶ В. Л. Тальрозе, О существовании третьего цепного предела при самовоспламенении смеси фтора с водородом, ингибированной кислородом. Препринт, ИХФ АН СССР, М., 1969. ⁷ А. А. Дозоров, В. М. Новиков, О влиянии возбуждения колебательных уровней молекул на скорость химических реакций. Препринт ИАЭ им. И. В. Курчатова, М., 1970.