

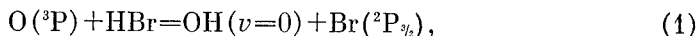
В. П. БАЛАХНИН, А. П. ДЕМЕНТЬЕВ, В. И. ЕГОРОВ,
академик В. Н. КОНДРАТЬЕВ

О РОЛИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ФАКТОРОВ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ
ЭЛЕМЕНТАРНОЙ РЕАКЦИИ АТОМОВ КИСЛОРОДА
С БРОМИСТЫМ ВОДОРОДОМ

Несмотря на большой теоретический интерес, который представляет реакция $O + HBr = OH + Br$ (^{1, 2}), а также существенную роль, которую она играет в процессах ингибирования пламен, до недавнего времени в литературе отсутствовали данные по количественному изучению этой реакции. Первым таким исследованием была работа (³), в которой авторы, используя метод э.п.р. и струевую методику (⁴), в температурном интервале 290—420° К получили следующее выражение для константы скорости этой реакции:

$$k_1 = 2,3 \cdot 10^{-11} \exp(-3800/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1},$$

откуда при $T = 298^\circ \text{К}$ получается значение $k_1 = 4 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. В этих опытах поверхность кварцевого реактора промывалась спиртовым раствором борной кислоты, а определение k_1 велось по относительному расходу атомов кислорода. Аналогичное исследование было проведено в работе (⁵), где эта реакция изучалась в кварцевом реакторе, обработанном фторированным галоидоуглеводородом, при температуре 298° К. Как было показано ее авторами, на этой поверхности гетерогенная гибель атомарного брома, образующегося в реакции (1), ничтожно мала, что позволило им провести измерения k_1 как по расходу атомов кислорода, так и по накоплению атомарного брома, причем в обоих случаях получались практически совпадающие результаты. Значение $k_1 = 4,4 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ было получено в этой работе путем минимизации разности экспериментально измеренных абсолютных концентраций атомов кислорода и концентраций атомарного кислорода, рассчитанных на ЭВМ на основе следующего механизма:



Эта реакция была изучена Балахниным и Моиним интегральным диффузионным методом (⁶) в реакторе, обработанном плавиковой кислотой, и в температурном интервале 310—403° К было получено выражение

$$k_1 = 2,6 \cdot 10^{-11} \exp(-3000/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1},$$

из которого при $T = 298^\circ \text{К}$ получаем $k_1 = 1,7 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Такое резкое различие значений констант побудило нас к проведению дополнительных исследований этой реакции, причем главное внимание было уделено выяснению роли поверхности реакционного сосуда на определение k_1 .

В нашей работе использовалась струевая методика, подробно изложенная в работе (⁴). Атомарный кислород получался в разряде молекулярного кислорода, разбавленного гелием. Бромистый водород подавался в реактор

барботированием. Не через жидкий HBr, находящийся при -78°C . Время реакции варьировалось путем перемещения капилляра, по которому подавался HBr. Опыты проводились при комнатной температуре и давлениях 1,5—2,4 тор. Линейная скорость струи равнялась 18—26 м/сек. При вычислении k_1 нами принимался механизм реакции, включающий процессы (1) — (4). Выражение для определения k_1 имеет вид:

$$\ln \frac{[\text{O}]_{\text{HBr}=0}}{[\text{O}]_{\text{HBr}}} = nk_1[\text{HBr}]t, \quad (1)$$

где t — время реакции, $[\text{O}]_{\text{HBr}=0}$ и $[\text{O}]_{\text{HBr}}$ — концентрации атомарного кислорода, измеряемые в резонаторе ЭПР-спектрометра в отсутствие и при наличии HBr в зоне реакции, $n=1+\frac{1}{1+k_2[\text{HBr}]/k_3[\text{O}]}$ получается при усло-

вии установления стационарной концентрации гидроксила в процессах (1) — (3). При $T=298^{\circ}\text{K}$ k_2 и k_3 равны $5,1 \cdot 10^{-12}$ и $4,3 \cdot 10^{-11}$ см³·молек⁻¹.

Таблица 1

Поверхность	$T, ^{\circ}\text{K}$	$P, \text{тор}$	Скорость струи, м/сек	$[\text{HBr}] \cdot 10^{-10}, \text{см}^{-3}$	$[\text{O}] \cdot 10^{-10}, \text{см}^{-3}$	$k_1 \cdot 10^{14}, \text{см}^3 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$k_1 (290^{\circ}\text{K}), \cdot 10^{14}, \text{см}^3 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
Фосфорная к-та	290	1,5	26	3,4	1,1	6,7	8,0
	299	1,5	26	1,45	5,5	10,7	7,1
10% фосфорная к-та	305	2,25	18	2,16	1,9	16,2	13,9
	305	2,25	18	1,6	1,9	15,7	13,5
	305	2,25	18	1,08	1,9	15,7	13,5
Борная к-та	303	2,25	18	1,85	1,0	15,1	13,6
	303	2,25	18	2,7	1,0	15,2	13,7
Фториров. углеводород	293	2,36	17,5	2,24	5,5	3,6	4,0
	293	2,36	17,5	3,24	5,5	3,4	3,8
	293	2,36	17,5	4,0	5,5	3,4	3,8
	293	2,36	17,5	1,25	5,5	3,9	4,3

·сек⁻¹ (7) соответственно, в условиях наших опытов концентрация HBr более чем на два порядка превышала начальную концентрацию атомов кислорода и значение n было практически равно 1.

На рис. 1, 2 приведены зависимости $\ln ([\text{O}]_{\text{HBr}=0}/[\text{O}]_{\text{HBr}})$ от t , полученные нами при исследовании реакции (1) в реакционных сосудах с различным покрытием. Полученные по формуле (1) значения k_1 , а также условия проведения опытов представлены в табл. 1. В ней же приведены для сравнения значения k_1 при $T=298^{\circ}\text{K}$, полученные в предположении $E_1 = 3,8$ ккал/моль (8). Следует отметить, что при проведении опытов в реакторе, обработанном фторированным углеводородом, наблюдается количественное соответствие между расходом атомарного кислорода и количеством атомов Br, образующихся в реакциях (1), (2). В случае поверхностей, на которых получают несколько завышенные значения k_1 , концентрация атомарного брома была ниже предела чувствительности прибора.

Обсуждение результатов. Как видно из данных табл. 1, наиболее низкие значения k_1 , которые практически совпадают с результатами работ (3, 5), получены на поверхности реактора, обработанного фторированным углеводородом. Как уже отмечалось выше, в работе (5) было показано, что гетерогенная гибель атомов брома на этой поверхности практически отсутствует. Поскольку в наших опытах значение k_1 определялось по отношению к изменению концентрации атомов O в присутствии реагента, естественно предположить, что завышенные значения k_1 , полученные на других поверхностях, обусловлены протеканием дополнительных вторич-

ных реакций атомов О, не учтенных в приведенном выше механизме. В связи с тем, что превышение k_1 на различных поверхностях различное, разумно предположить, что оно связано с различной эффективностью поверхности в отношении адсорбции и гетерогенной рекомбинации активных центров, образующихся в реакциях (1)–(4). Наиболее вероятно, что источником дополнительного увода атомарного кислорода является его реакция с адсорбированным бромом или продуктами его рекомбинации Br_2 и BrO .

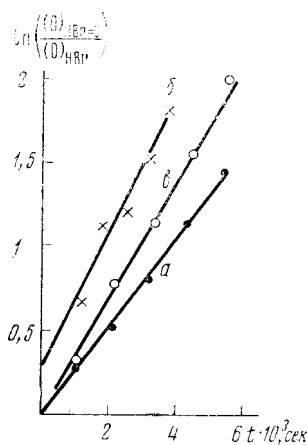


Рис. 1

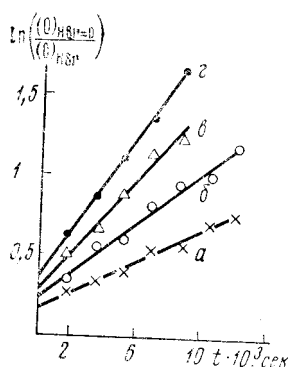


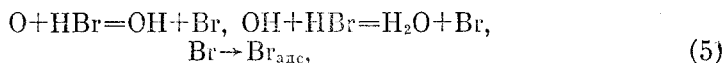
Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\ln \frac{[\text{O}]_{\text{HBr}=0}}{[\text{O}]_{\text{HBr}}}$ от t : а — ортофосфорная кислота ($T=290^\circ \text{K}$, $[\text{HBr}]_0=3,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $[\text{O}]_0=1,1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$); б — водный раствор борной кислоты ($T=303^\circ \text{K}$, $[\text{HBr}]_0=2,7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $[\text{O}]_0=1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$); в — 10% ортофосфорная кислота ($T=305^\circ \text{K}$, $[\text{O}]_0=1,9 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $[\text{HBr}]_0=2,16 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$)

Рис. 2. Зависимость $\ln \frac{[\text{O}]_{\text{HBr}=0}}{[\text{O}]_{\text{HBr}}}$ от t (фторированный углеводород). $T=293^\circ \text{K}$, $[\text{O}]_0=5,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$; а — $[\text{HBr}]_0=1,25 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$; б — $[\text{HBr}]_0=2,24 \cdot 10^{15}$; в — $[\text{HBr}]_0=3,24 \cdot 10^{15}$; г — $[\text{HBr}]_0=4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$

Ниже нами рассматриваются возможные механизмы реакции атомарного кислорода с бромистым водородом с учетом возможных гетерогенных процессов, в рамках которых мы попытаемся интерпретировать полученные экспериментальные данные. Во все эти схемы не включены процессы (3), так как $(\text{HBr}) \gg (\text{O})$, и (4).

а)



Дифференциальное уравнение для изменения атомов О имеет вид:

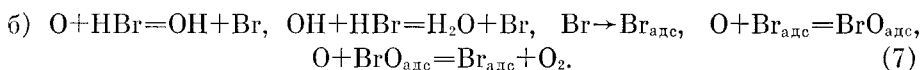
$$-d(\text{O})/dt = k_1[\text{O}][\text{HBr}] + k_6[\text{O}][\text{Br}_{\text{адс}}].$$

Полагая концентрации OH , Br и $\text{Br}_{\text{адс}}$ стационарными, получаем:

$$-d[\text{O}]/dt = 3k_1[\text{O}][\text{HBr}].$$

Как видно из полученного выражения, этот механизм может приводить к завышенному в три раза истинному значению k_1 . Предполагая, что значение k_1 , полученное в настоящей работе в случае фторированного углеводорода, а также в работах (3, 5), относится к гомогенной реакции (1), в рамках данного механизма мы получаем, что определяемая по формуле (1) эффективная константа скорости расходования кислорода будет равной

$(1,2-1,3) \cdot 10^{-13}$ см³·молек⁻¹·сек⁻¹. Это значение совпадает в пределах ошибок опытов с измеренными нами значениями k_1 в случае 10% ортофосфорной кислоты и водного раствора борной кислоты.



Полагая стационарность по OH, Br и BrO_{адс}, получаем:

$$-d[\text{O}]/dt = k_1[\text{O}][\text{HBr}] + 2k_7[\text{O}][\text{BrO}_{\text{адс}}].$$

Измеряемая эффективная константа в этом случае будет иметь вид:

$$(k_1)_{\text{эфф}} = k_1 + 2k_7(\text{BrO}_{\text{адс}}/\text{HBr}), \quad (\text{II})$$

т. е. она превышает истинное значение k_1 на величину $2k_7(\text{BrO}_{\text{адс}}/\text{HBr})$. Количественная оценка вклада этой величины затруднена из-за отсутствия данных о k_7 и BrO_{адс}. Если схема б) справедлива, то опыты, проведенные в кварцевом реакторе, обработанном 10% ортофосфорной кислотой, с различными добавками HBr (см. табл. 1), позволяют сделать вывод о пропорциональности BrO_{адс} концентрации исходного (HBr)₀, так как измеренные значения $(k_1)_{\text{эфф}}$ не зависят от (HBr)₀.

в) В этот механизм наряду с процессами (1), (2), (5)–(7) мы включаем образование Br_{2 адс} и его реакцию с атомами O:



Полагая концентрацию BrO_{адс} стационарной, легко показать, что для $(k_1)_{\text{эфф}}$ получается выражение (II):

$$(k_1)_{\text{эфф}} = k_1 + 2k_7(\text{BrO}_{\text{адс}}/\text{HBr}).$$

Поскольку значение концентрации атомов брома $[\text{Br}] = 2[\text{O}_0 - \text{O}]$ наблюдается нами лишь в случае фторированного углеводорода, мы можем сделать вывод, что только в этом случае по расходованию атомарного кислорода можно определить истинное значение константы скорости гомогенной реакции (I). По-видимому, невыполнение равенства $[\text{Br}] = 2[\text{O}_0 - \text{O}]$ может служить критерием того, что в схеме реакции существенную роль играют гетерогенные процессы.

Кроме рассмотренных процессов возможна также десорбция молекулярного брома с последующей реакцией $\text{O} + \text{Br}_2 = \text{BrO} + \text{Br}$ в газовой фазе. Этот процесс, а также реакции (7)–(9) определяют каталитическое действие атомов брома на убыль атомарного кислорода.

Проведенное исследование указывает, что гетерогенная гибель промежуточных активных центров изучаемой гомогенной реакции может оказывать существенное влияние на определение ее константы скорости. В случае изученной нами реакции атомарного кислорода с бромистым водородом гетерогенные процессы могут приводить к завышенным значениям k_1 . В общем случае этот вопрос требует проведения специальных исследований по выяснению эффективности поверхности реакционного сосуда относительно вторичных гетерогенных реакций и установлению критериев, при выполнении которых влиянием этих реакций можно пренебречь.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
3 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Е. Никитин, В. Н. Кондратьев, ДАН, т. 212, 149 (1973). ² Е. J. Shipsey, J. Chem. Phys., v. 58, 232 (1973). ³ В. П. Балахнин, Л. В. Грызунова, В. И. Егоров, Кинетика и катализ, т. 16, 4, 1058 (1973). ⁴ A. A. Westenberg, N. de Haas, J. Chem. Phys., v. 46, 490 (1967). ⁵ E. A. Takacs, G. P. Glass, J. Phys. Chem., v. 77, 1182 (1973). ⁶ Ю. М. Гершензон, А. П. Дементьев, Ф. Б. Моин, Изв. АН СССР, сер. хим., № 3, 609 (1972). ⁷ J. E. Breen, G. P. Glass, J. Chem. Phys., v. 52, 1082 (1970).