

УДК 541.128.2

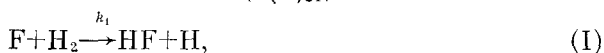
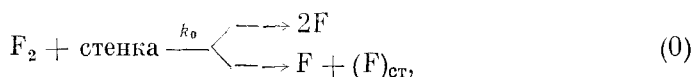
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Я. АГРОСКИН, Г. К. ВАСИЛЬЕВ, В. И. КИРЬЯНОВ,
Е. Ф. МАКАРОВ, Ю. А. ЧЕРНЫШЕВ

ОБ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОМ УСКОРЕНИИ МЕДЛЕННОЙ РЕАКЦИИ $F_2 + D_2(H_2)$ В ПРИСУТСТВИИ O_2 В КВАРЦЕВЫХ СОСУДАХ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 8 VII 1975)

В настоящее время известно, что медленная реакция $F_2 + H_2$ в присутствии O_2 при комнатной температуре инициируется стенками реакционного сосуда ⁽¹⁾. При этом кинетика реакции при $[F_2] \sim [H_2]$ удовлетворительно описывается следующим механизмом:



В настоящей работе исследовалась медленная реакция фтора с дейтерием (водородом) в присутствии кислорода в кварцевом сосуде.

Эксперименты проводили в сосуде диаметром 2,5 см и длиной 50 см с торцевыми окнами из CaF_2 . Смеси $F_2 + D_2 + O_2 + He$ (в ряде опытов вместо D_2 использовали H_2) приготавливали в потоке при одновременном напуске всех газов. Смеси содержали F_2 и D_2 (или H_2) примерно в эквимоларных количествах; полное давление, долю F_2 , отношение концентраций O_2 к F_2 меняли соответственно в пределах: 0,25 — 1 ат; 0,04—0,2; 0,05—0,3. В ходе опыта измеряли изменения концентрации F_2 по изменению поглощения пучка зондирующего света с длиной волны 313 нм. Зондирующим источником служила ртутная лампа ПРК-4. Чтобы устранить влияние света на реакцию, проводили измерения (длительные по 2—4 сек) последовательных концентраций F_2 через достаточно большие промежутки времени.

В опытах было обнаружено, что скорость реакции по мере выгорания фтора вначале возрастала, достигая максимальной величины при глубине превращения $\Delta[F_2]/[F_2]_0 = 0,3-0,5$ (индекс 0 здесь и далее относится к начальным условиям опыта) и в дальнейшем падала. При этом максимальная скорость превышала скорость реакции в начальной стадии примерно на порядок. Типичные зависимости глубины превращения фтора от времени приведены на рис. 1. В ряде опытов одновременно следили за изменением давления P в реакционном сосуде. Эти опыты показали, что по мере расхода F_2 давление падает, причем зависимости $\Delta P(t)$ и $\Delta[F_2](t)$ имеют аналогичный характер, т. е. образующийся $DF(HF)$ практически целиком «уводится» на стенки реактора. Для детального исследования реакции снимали зависимость ее скорости от полного давления при постоянном составе смеси, от концентрации O_2 , от концентрации инертного газа и т. д. Из схемы реакции 0—III следует, что величина $[F_2]_0/[F_2] - 1$ должна расти линейно со временем. Поэтому обработку экспериментальных результатов

проводили в координатах $([F_2]_0/[F_2]-1, t)$. В опытах зависимость $[F_2]_0/[F_2]-1$ от t представляла прямую линию после достижения скорости, близкой к максимальной (рис. 2). Определяли угловой коэффициент κ этой прямой, а также время достижения глубины превращения фтора $\Delta[F_2]/[F_2]_0=0,5$ — время полупревращения $t_{0,5}$.

Анализ всей совокупности экспериментальных результатов показал, что угловой коэффициент κ прямолинейных участков подчиняется эмпирической закономерности:

$$\kappa = \frac{d}{dt} \left(\frac{[F_2]_0}{[F_2]} - 1 \right) = \frac{A[F_2]_0^2}{B[O_2]_0[M]_0 + \Phi}, \quad (1)$$

где A, B — константы, Φ — некоторая функция, зависящая от состава смеси.

Было найдено, что время полупревращения возрастало с уменьшением начальной концентрации F_2 и увеличением концентраций O_2 и He ; для

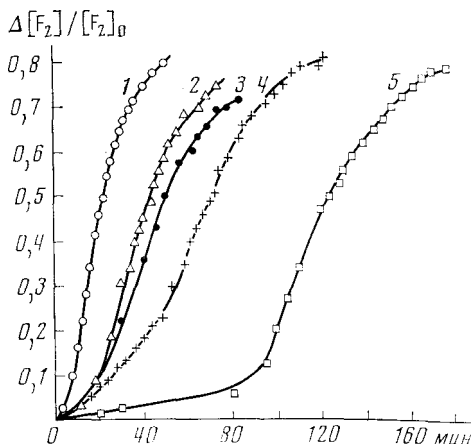


Рис. 1

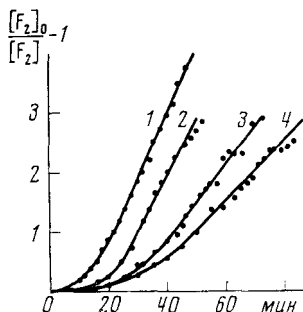


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость относительной глубины превращения фтора от времени в смесях с начальными составами и давлениями: 1 — $F_2 - 12\%$, $D_2 - 12\%$, $O_2 - 1.3\%$, $He - 74.7\%$, $P = 1$ ат. 2 — $F_2 - 12\%$, $D_2 - 12\%$, $O_2 - 1.3\%$, $He - 74.7\%$, $P = 0.3$ ат. 3 — $F_2 - 12\%$, $D_2 - 12\%$, $O_2 - 1.3\%$, $He - 74.7\%$, $P = 0.25$ ат. 4 — $F_2 - 18\%$, $D_2 - 18\%$, $O_2 - 4\%$, $He - 60\%$, $P = 0.3$ ат. 5 — $F_2 - 12\%$, $D_2 - 12\%$, $O_2 - 3\%$, $He - 77\%$, $P = 1$ ат.

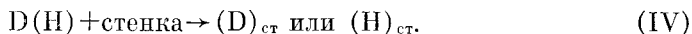
Рис. 2. Зависимость величины $[F_2]_0/[F_2]-1$ от времени t для смеси с начальным составом $F_2 - 12\%$, $D_2 - 12\%$, $O_2 - 1.3\%$, $He - 74.7\%$ при начальных давлениях: 1 — 1 ат.; 2 — 0.5 ат.; 3 — 0.3 ат.; 4 — 0.25 ат.

смесей с постоянным начальным составом $t_{0,5}$ уменьшалось с ростом давления. Механизм реакции, включающий процессы 0—III, недостаточен для интерпретации полученных результатов, поскольку не дает начального ускорения реакции по мере израсходования F_2 и не описывает зависимости κ , а также $t_{0,5}$ от концентраций компонентов смеси. Действительно, из схемы 0—III в пренебрежении расходом O_2 , а также F_2 в процессе 0, следует, что:

$$\frac{[F_2]_0}{[F_2]} - 1 = \frac{k_0 k_2}{k_3} \frac{[F_2]_0 t}{[O_2]_0 [M]_0}. \quad (2)$$

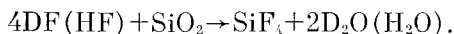
Из (2) видно, например, что при увеличении общего давления смеси постоянного состава угловой коэффициент должен уменьшаться, а $t_{0,5}$ возрастать, что не согласуется с экспериментом. Член Φ в знаменателе (1) говорит о наличии дополнительной гибели активных центров помимо гибели их в процессе III. Представляется, что дополнительный обрыв цепи происходит на стенке сосуда. Действительно, поскольку, зарождение цент-

ров является гетерогенным, реакция должна протекать в узкой пристеночной области, характеристический размер которой $l = \sqrt{D/k_3[\text{O}_2][\text{M}]}$ (D — коэффициент диффузии). Константа гетерогенной гибели, приведенная к объему этого слоя, запишется $k_{\text{гетер}} = \varepsilon v/4l = (\varepsilon v/4) \sqrt{k_3[\text{O}_2][\text{M}]/D}$ (ε — вероятность гибели активного центра при столкновении со стенкой, v — тепловая скорость) и отношение вероятностей гетерогенного и объемного обрыва цепи составит $\varepsilon v/4\sqrt{Dk_3[\text{O}_2][\text{M}]}$. При комнатной температуре $k_1 \approx 10k_2$ (²) и, следовательно, при $[\text{D}_2]_0/([\text{H}_2]_0) \sim [\text{F}_2]_0$ стационарная концентрация атомов D(H) должна превышать концентрацию атомов фтора примерно на порядок. Поэтому разумно считать, что гетерогенный обрыв цепи должен происходить в процессе:



Для случая гибели атомов D(H) приведенное выше отношение ~ 1 при $\varepsilon \sim 10^{-3}$ (отметим, что $\varepsilon \sim 10^{-3}$ — типичное значение вероятности гетерогенной гибели атомарного водорода и дейтерия (³)), т. е. вероятности гетерогенного и объемного обрыва цепи в условиях опытов могли быть сравнимыми.

Кинетические кривые (рис. 1) имеют типичный для автокаталитической реакции S-образный характер. При этом максимум скорости наблюдается при значительной (0,3–0,5) доле превращения фтора. Корреляция между падением давления в сосуде и глубиной превращения реагентов позволяет сделать вывод, что автокатализ является следствием «увода» DF(HF) на стенку кварцевого сосуда и, возможно, дальнейшей реакции адсорбированного DF(HF) с кварцем, например:



Отметим, что непосредственное наблюдение за HF по поглощению и.к. излучения показало, что момент существенного ускорения реакции примерно совпадает с началом уменьшения квазистационарной концентрации HF в объеме, т. е. «увод» HF(DF) на стенку является также автокаталитическим процессом.

Можно сделать вывод, что в результате взаимодействия DF(HF) со стенкой имеет место ускорение зарождения активных центров. Если предположить, что вероятность зарождения пропорциональна количеству DF(HF) на стенке, а количество DF(HF) на стенке в свою очередь пропорционально убыли концентрации фтора в объеме, то скорость зарождения цепи запишется $W_0 = k[\text{F}_2]([\text{F}_2]_0 - [\text{F}_2])$ (k — константа). Тогда для скорости автокаталитической стадии реакции из схемы процессов 0–IV можно получить:

$$-\frac{d(\text{F}_2)}{dt} = \frac{kk_2[\text{F}_2]^2([\text{F}_2]_0 - [\text{F}_2])}{k_3[\text{O}_2][\text{M}]\{1 + \varepsilon v/4(Dk_3[\text{O}_2][\text{M}])^{1/2}\}} \quad (3)$$

При этом в начальной стадии реакции, пока количество DF(HF) на стенке мало, зарождение происходит непосредственно на поверхности кварца. Вероятность зарождения ε_0 на кварце, оцененная из начальных участков кинетических кривых, составила $\varepsilon_0 \approx 3 \cdot 10^{-11}$. Интегрируя (3) (без учета расхода O_2 и уменьшения давления) получим:

$$x + \ln x - (x^* + \ln x^*) = \frac{kk_2[\text{F}_2]_0^2(t - t^*)}{k_3[\text{O}_2]_0[\text{M}]_0\{1 + \varepsilon v/4(Dk_3[\text{O}_2]_0[\text{M}]_0)^{1/2}\}} \quad (4)$$

где $x = [\text{F}_2]_0/[\text{F}_2] - 1$, x^* , t^* — значения x и t , при которых автокатализ начинает играть существенную роль.

При $x > 1$ $\ln x$ мал по сравнению с x и зависимость $[F_2]_0/[F_2]-1$ от t должна быть близка к линейной с угловым коэффициентом

$$\kappa = \frac{k k_2 [F_2]_0^2}{k_3 [O_2]_0 [M]_0 \{1 + \epsilon v / 4 (D k_3 [O_2]_0 [M]_0)^{1/2}\}},$$

что качественно согласуется с экспериментальными результатами (см. формулу (1)).

Очевидно, что время полупревращения должно определяться как кинетикой реакции $F_2 + D_2 (H_2)$, так и кинетикой «увода» $DF (HF)$ на стенку сосуда, которая, как отмечалось, также ускоряется. Это проявляется в том, что $t_{0,5}$ уменьшается с ростом давления при постоянном составе, тогда как рассмотренные модели (без ускорения посадки $DF (HF)$) дают увеличение $t_{0,5}$.

Отделение Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
8 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Г. Федотов, А. М. Чайкин, ДАН, т. 203, 406 (1972). ² R. G. Albright, A. F. Dodonov et al., J. Chem. Phys., v. 50, 3632 (1969); K. H. Nomann, W. C. Solomon et al., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., v. 74, 585 (1970); А. Ф. Додонов, Г. К. Лавровская и др., ДАН, т. 198, 622 (1971). ³ J. J. Ahumada, J. V. Michael, J. Phys. Chem., v. 78, 465 (1974); Ю. М. Гершензон, В. Б. Розенштейн, ДАН, т. 221, 644 (1975).