

А. А. Манташян и А. Б. Налбандян

Определение квантового выхода, длины цепи и ее температурной зависимости в фотохимических реакциях окисления метана и этана

Механизм низкотемпературного окисления углеводородов принципиально можно считать установленным. Однако отсутствие строгих количественных данных о значениях констант скоростей наиболее важных элементарных реакций и их температурной зависимости не позволяет определить абсолютные скорости отдельных элементарных реакций. Несмотря на большое число исследований, посвященных изучению механизма низкотемпературного окисления углеводородов, до сих пор не решен этот важный вопрос. Следует отметить, что в противоположность газофазному окислению при жидкофазном окислении углеводородов константы скоростей ведущих реакций и другие количественные характеристики сравнительно лучше известны [1]. Определение их при газофазном окислении затруднено линейной гибелью ведущего активного центра. Изучая кинетику и скорости накопления промежуточных продуктов, в лучшем случае можно определить лишь отношения констант скоростей ведущих элементарных реакций. Таким образом, например, впервые была оценена Семеновым разность энергий активации двух конкурирующих реакций в процессе окисления пропана: изопропильного перекисного радикала с пропаном и изомеризации и распада этого же радикала [1]. В последнее время при исследовании фотохимической, сенсibilизированной парами ртути реакции окисления метана и этана нами были определены отношения констант скоростей и их температурная зависимость наиболее важных элементарных реакций, определяющих пути образования промежуточных продуктов, возникающих в ходе окисления этих углеводородов.

Очень важными количественными характеристиками цепной реакции являются квантовый выход и длина цепи. Они позволяют судить о реакционной способности радикалов, участвующих в процессе цепного превращения. В литературе отсутствуют данные по этим важным характеристикам реакции окисления углеводородов. Только в одной работе [2] по фотохимическому, сенсibilизированному парами ртути окислению метана определен квантовый выход в интервале температур от комнатной до 522°C . Однако в этой работе квантовый выход определен в статических условиях, по конечным продуктам окисления метана. Как справедливо отмечено автором, полученные данные являются нижней границей для квантового выхода, т. к. только часть поглощенной энергии идет на образование алкильных ради-

калов, значительная же часть энергии рассеивается или расходуется на дальнейшее окисление промежуточных продуктов.

В настоящей работе определены квантовый выход, длина цепи и ее температурная зависимость в реакциях окисления метана и этана по соответствующим промежуточным продуктам, образующимся в ходе окисления этих углеводородов в струевых условиях при малых временах контакта. В ходе работы применялись два способа инициирования реакции—прямое фотохимическое и фотохимическое, сенсibilизированное парами ртути.

Определение квантового выхода реакции при 23°C

Для инициирования реакции окисления углеводородов и определения квантового выхода при комнатной температуре были использованы атомы кислорода, создаваемые в реагирующей системе при облучении смеси $RH + O_2$ светом шумановской спектральной области ($\lambda = 1400 \div 1750 \text{ \AA}$). Как известно, под действием этой области спектра кислород расщепляется на два атома, из которых один находится в возбужденном состоянии. Специальными опытами [3] показано, что углеводород в наших условиях не затрагивается светом. Схема установки приведена на рисунке 1. Источником света служила водородная

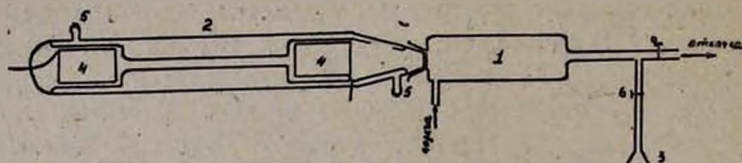


Рис. 1. Схема реакционного узла установки: 1—реактор, 2—разрядная трубка, 3—мембранный манометр, 4—электроды разрядной трубки, 5—штуцеры охлаждающей воды, 6—краны, 7—флюоритовое окно.

разрядная трубка, питаемая от трансформатора переменного тока напряжением 800 вольт. Разрядное пространство заполнялось очищенным от других примесей при помощи палладиевой трубки водородом до $p = 1,5\text{--}2 \text{ мм рт. ст.}$ Для получения устойчивой работы разрядной трубки к ней была припаяна колба объемом около 10 л. Реактором служил стеклянный цилиндр диаметром 30 мм и объемом 54 см³, отделенный от источника света флюоритовым окном толщиной около 0,5 мм, пропускающим нужную область спектра.

Для определения интенсивности поглощенного света была использована реакция фотохимического окисления водорода. Как было установлено [3], квантовый выход образования воды в этой реакции при комнатной температуре равен 2. Зная количество образовавшейся воды в единицу времени и квантовый выход, не трудно было вычислить интенсивность поглощенного света по зависимости $J = N/\gamma$, где N —число прореагировавших молекул, γ —квантовый выход. Опыты по определению интенсивности света J проводились в статике при дав-

лении, когда скорость образования воды не изменялась от давления. Давление кислорода в этих опытах составляло 3 мм ртутного столба, ровно столько, чтобы около 95% активной части спектра поглотилось в реакционном объеме. Расчеты показали, что в описанных условиях системой поглощаются $1,1 \cdot 10^{15}$ квант/сек.

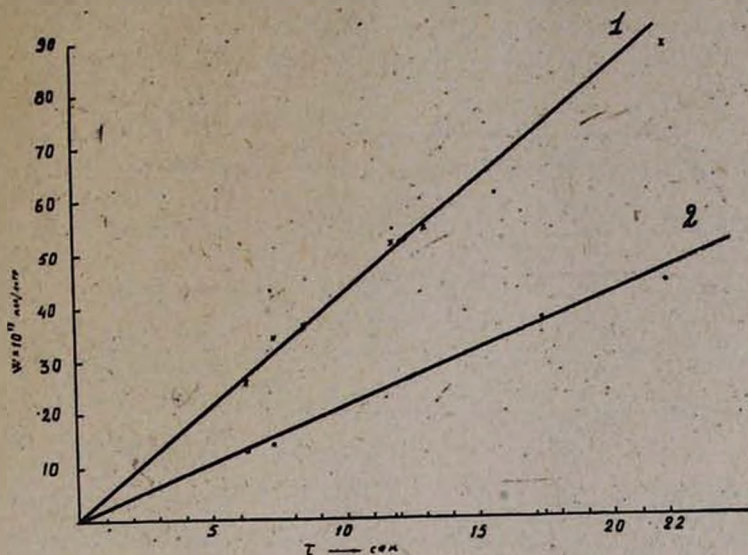


Рис. 2. Кинетика накопления промежуточных продуктов окисления метана при комнатной температуре: 1—формальдегида, 2— гидроперекиси метила.

Окисление углеводородов проводилось при временах контакта, не превышающих нескольких секунд, при давлении кислорода 3 мм рт. ст., как и при окислении водорода. Анализ полученных продуктов реакции показал, что единственными продуктами в случае окисления метана являются гидроперекись метила и формальдегид, а в случае окисления этана— гидроперекись этила и ацетальдегид. Кинетика накопления продуктов окисления метана представлена на рисунке 2, а этана— на рисунке 3. Как видно из рисунков, продукты окисления образуются независимо друг от друга и их накопление в изученном интервале растет прямо пропорционально времени. Зависимость выхода продуктов реакции от давления представлена на рисунках 4 и 5. Из рисунков видно, что выход продуктов реакции растет с увеличением давления углеводорода до 35—40 мм рт. ст. С дальнейшим повышением общего давления выход сохраняется постоянным. Для реакции окисления метана суммарное количество про-

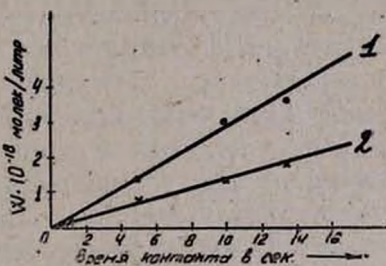


Рис. 3. Кинетика накопления промежуточных продуктов окисления этана при комнатной температуре: 1—гидроперекиси этила, 2—ацетальдегида.

дуктов в области постоянного выхода составляет $2,3 \cdot 10^{15}$ мол/сек. Следовательно, квантовый выход реакции по израсходованному веществу равен $\gamma_{\text{CH}_4} = N/J = 2,3 \cdot 10^{15} / 1,1 \cdot 10^{15} = 2,1$. Суммарное количество продуктов в области постоянного выхода продуктов для реакции окисления этана составляет $1,52 \cdot 10^{15}$ мол/сек (интенсивность поглощенного света в опытах по окислению этана отличалась от интенсивности при окислении метана и составляла $0,66 \cdot 10^{15}$ квант/сек).

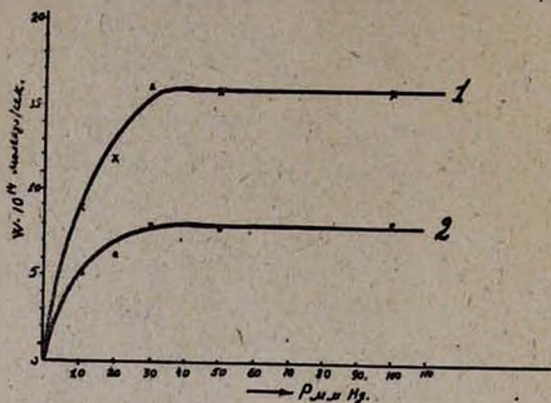
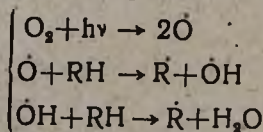


Рис. 4. Зависимость выхода промежуточных продуктов окисления метана от давления: 1—формальдегида, 2—гидроперекиси метила.

гидроперекись этила является продуктом гомогенной реакции продолжения цепи. По-видимому, формальдегид, образующийся при окислении метана, является продуктом гетерогенной гибели метильного перекисного радикала, а продуктом реакции продолжения цепи является гидроперекись метила. Поэтому для вычисления длины цепи представляет интерес квантовый выход по продукту реакции продолжения цепи, т. е. по гидроперекиси. Очевидно, при иницировании реакции атомами кислорода в схеме окисления углеводородов изменится лишь стадия иницирования, которая запишется следующим образом:



Из полученных опытных данных следует, что количество гидроперекиси метила в продуктах окисления метана составляет $0,8 \cdot 10^{15}$ моле-

Квантовый же выход по израсходованному веществу равен $\gamma_{\text{CH}_4} = N/J = 1,52 \cdot 10^{15} / 0,66 \cdot 10^{15} = 2,3$. В работе [4] по фотохимическому, сенсibilизированному парами ртути окислению этана было показано, что образующийся в реакции при низких температурах ацетальдегид является продуктом гетерогенной гибели перекисного радикала на поверхности реакционного сосуда. Только

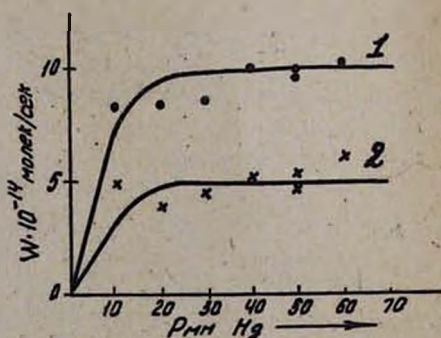


Рис. 5. Зависимость выхода промежуточных продуктов окисления этана от давления: 1—гидроперекиси этила, 2—ацетальдегида.

кул/сек и следовательно квантовый выход по гидроперекиси метила:

$$\gamma_{\text{CH}_3\text{OON}} = N_{\text{CH}_3\text{OON}}/J = 0,8 \cdot 10^{15} / 1,1 \cdot 10^{15} = 0,726$$

Количество же гидроперекиси этила в аналогичных условиях в реакции окисления этана составляет $1,1 \cdot 10^{15}$ молекул/сек. Соответственно квантовый выход:

$$\gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OON}} = N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OON}}/J = 1,1 \cdot 10^{15} / 0,66 \cdot 10^{15} = 1,67$$

Соответствующие длины цепей:

$$\nu_{\text{CH}_3} = \gamma_{\text{CH}_3\text{OON}}/2 = 0,726/2 = 0,36; \quad \nu_{\text{C}_2\text{H}_5} = \gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OON}}/2 = 1,67/2 = 0,83$$

При фотохимическом, сенсibilизированном парами ртути окислении этана [4] при комнатной температуре количество образовавшейся гидроперекиси этила было приблизительно равно количеству ацетальдегида (продукт гибели). Это означает, что $\nu_{\text{C}_2\text{H}_5} = W_{\text{продолж.}}/W_{\text{гибели}} \approx 1$. Эти данные хорошо согласуются с длиной цепи $\nu_{\text{C}_2\text{H}_5} = 0,83$, определенной по квантовому выходу.

Температурная зависимость длины цепи

Из-за невозможности использования флюоритовой оптики для работы при высоких температурах с целью определения температурной зависимости длины цепи нами для инициирования реакции окисления углеводородов была использована методика фотохимической сенсibilизации реакции парами ртути, при которой генерируются два радикала. Последние в аналогичных условиях приводят к образованию тех же продуктов реакции. Ввиду этого мы считаем правомерным принять, что при комнатной температуре длина цепи фотохимической реакции, сенсibilизированной парами ртути, также будет равна для реакции окисления метана и этана соответственно $\nu_{\text{CH}_3} = 0,36$ и $\nu_{\text{C}_2\text{H}_5} = 0,83$.

В наших предыдущих работах [4,5] по фотохимическому, сенсibilизированному парами ртути окислению метана и этана, проведенных в струевых условиях при малых временах контакта, когда отсутствовали вторичные процессы, была изучена температурная зависимость выхода промежуточных продуктов реакции окисления указанных углеводородов. Так как опыты проводились при постоянной интенсивности света, температурную зависимость суммарной реакции можно принимать за температурную зависимость длины цепи. На рисунках 6 и 7 приведены температурные зависимости длины цепи, полученные суммированием всех определенных нами промежуточных продуктов, образующихся в ходе гомогенной реакции окисления метана и этана соответственно.

Следует отметить, что при составлении кривых рисунков 6 и 7 не учтены: вода, образующаяся в ходе окисления метана, и метиловый спирт и вода—при окислении этана. Образующийся при распаде пере-

кисного радикала по реакции $\text{RO}_2 \rightarrow \text{альдегид} + \text{ОН}$ гидроксил ОН быстрее прореагирует с углеводородом, чем погибнет на поверхности. Действительно, по данным Авраменко и Лоренцо [6], энергия активации реакции $\text{ОН} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ составляет 8,5 ккал/моль, а для реакции $\text{ОН} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ она будет по крайней мере не больше 8,5 ккал/моль. Константа скорости гибели ОН -радикала на поверхности

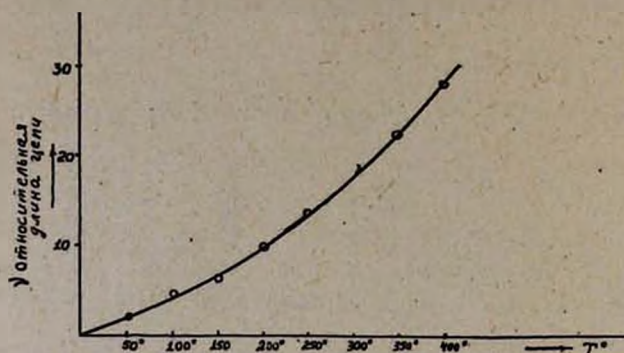


Рис. 6. Относительное изменение длины цепи с температурой в реакции окисления метана.

продуктах окисления метана, наряду с формальдегидом, в равных с ним количествах должна образоваться вода. При окислении же этана вода должна образоваться в равных количествах с ацетальдегидом. Как было показано [4], в последнем случае наряду с формальдегидом в равных количествах образуется также метиловый спирт.

В таблице 1 дано относительное увеличение длины цепи при разных температурах в реакциях окисления метана и этана с учетом вышеизложенного.

В таблице 2 даны абсолютные величины длины цепи при разных температурах. Как видно из таблицы, при окислении метана длина цепи изменяется в интервале температур от комнатной до 400° в 40 раз; соответственно при окислении этана в 52 раза.

В работах [4,5] было установлено, что единственными продуктами гомогенной реакции фотохимического окисления метана и этана до 150° являются соответствующие гидроперекиси. Это означает, что до этой температуры реакцией продолжения цепи является 2. $\text{RO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}$. Длину цепи в этом интервале температур можно выразить зависимостью:

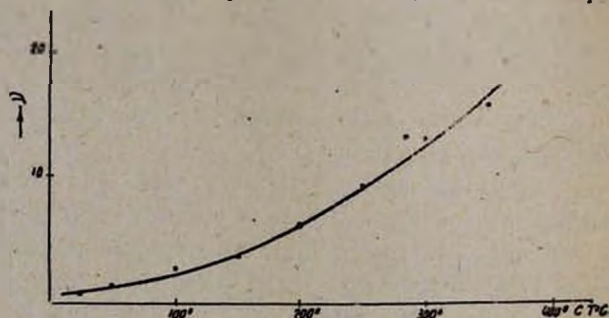


Рис. 7. Относительное изменение длины цепи с температурой в реакции окисления этана.

во всяком случае не больше $K_2 = 500$ [7].

Из этих данных следует, что скорость бимолекулярной реакции образования воды в тысячу и больше раз превосходит скорость гибели ОН -радикала на поверхности.

Таким образом, в

$$\nu = W_{\text{прод.}}/W_{\text{гиб.}} = K_2 \cdot (RO_2)(RH)/K_7(RO_2) = \frac{K_2}{K_7}(RH) =$$

$$= K_2^0/K_7^0 e^{-\Delta E_1/RT} (RH) \quad (I)$$

где K_2 —константа скорости продолжения цепи, K_7 —константа скорости гибели цепи, (RH) —концентрация углеводорода, $\Delta E_1 = E_2 - E_7$. Уравнение (I) можно переписать в виде:

$$\frac{\nu}{(RH)} = \frac{K_2^0}{K_7^0} e^{-\Delta E_1/RT} \quad (I')$$

Таблица 1

Длина цепи	Углеводород	Т. в °C							
		23	50	100	150	200	250	300	350
ν	CH ₄	1	1,95	4	6	11	18	28	40
	C ₂ H ₆	1	2,13	4	5,1	16,0	28,0	40	56

Таблица 2

Длина цепи	Углеводород	Т. в °C								Давление углеводорода в мм рт. ст.
		23	50	100	150	200	250	300	350	
ν	CH ₄	0,36	0,7	1,44	2,15	3,95	6,5	10,1	14,4	684
	C ₂ H ₆	0,83	1,7	3,1	4,1	13,3	23	33	43	50

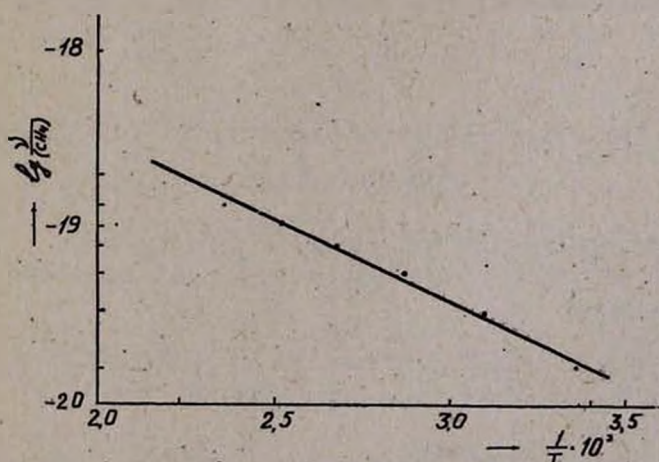


Рис. 8.

Если прологарифмировать это выражение, получим:

$$\lg \frac{\nu}{(RH)} = \lg \frac{K_2^0}{K_7^0} - \frac{\Delta E_1}{4,56} \frac{1}{T} \quad (II)$$

Уравнение (II) в координатах $\lg \frac{v}{(RH)}$ от $\frac{1}{T}$ представляет собой

уравнение прямой. Построение этой зависимости позволит определить из наклона прямой ΔE_1 разность энергий активации реакций продолжения и гибели цепи. Свободный член представляет логарифм отношения предэкспоненциальных множителей констант скоростей этих реакций. Такая зависимость, построенная на основании опытных

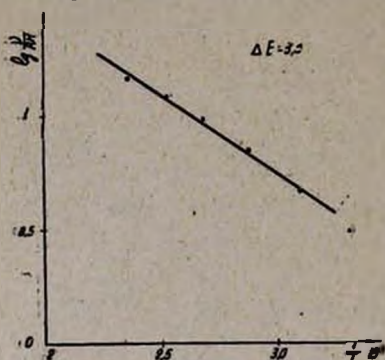


Рис. 9.

данных, приведенных в таблице 2, представлена на рисунках 8 и 9 для реакций окисления метана и этана соответственно.

Как видно из рисунков, точки хорошо ложатся на прямую. Определенная из наклона прямой рисунка 8 разность энергий активации в реакции окисления метана ΔE_1 оказалась равной 4,3 ккал/моль, отношение предэкспонент

$$\frac{K_2^0}{K_4^0} = 2,3 \cdot 10^{-17} \quad (\text{здесь } K_4^0 - \text{предэкспонент}$$

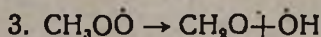
константы гибели метильного перекисного радикала; в схеме окисления метана реакция гибели четвертая по порядку). Таким образом, отношение констант скоростей продолжения и гибели цепи можно записать в виде:

$$\frac{K_2}{K_4} = 2,3 \cdot 10^{-17} e^{-4300/RT} \quad (\text{III})$$

При этом длина цепи в реакции окисления метана до 150° описывается следующим уравнением:

$$v = \frac{K_2}{K_4} (RH) = 2,3 \cdot 10^{-17} e^{-4300/RT} (RH) \quad (\text{IV})$$

Выше 150° активные центры генерируются и по реакции:



(ОН быстро реагирует с CH_4 , образуя CH_3 и H_2O).

Начиная с этой температуры, выражение длины цепи запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} v &= \frac{W_2 + W_3}{W_4} = \frac{K_2^0 (\text{CH}_3\text{OO} \cdot) (\text{CH}_4) e^{-E_2/RT} + K_3^0 (\text{CH}_3\text{OO} \cdot) e^{-E_1/RT}}{K_4^0 (\text{CH}_3\text{OO} \cdot) e^{-E_4/RT}} = \\ &= \frac{K_2^0}{K_4^0} e^{-\Delta E_1/RT} (\text{CH}_4) + \frac{K_3^0}{K_4^0} e^{-\Delta E_2/RT} \end{aligned} \quad (\text{V})$$

где $\Delta E_2 = E_3 - E_4$.

В этом уравнении неизвестными являются $\frac{K_3^0}{K_4^0}$ и ΔE_2 . Их можно

определить по данным работы [5]. В этой работе было определено, что $E_3 - E_2 = 8,5$ ккал/моль, но $E_2 - E_4 = 4,3$ ккал/моль. Отсюда $E_1 = E_3 - E_4 = 12,8$ ккал/моль.

Отношение предэкспонент $\frac{K_3^0}{K_4^0}$ можно представить как произведение

$$\frac{K_3^0}{K_2^0} \cdot \frac{K_2^0}{K_4^0}$$

$\frac{K_2^0}{K_4^0} = 2,3 \cdot 10^{-17}$, а $\frac{K_3^0}{K_2^0}$, согласно данным указанной работы [5], равно

$$2,5 \cdot 10^{22}. \text{ Отсюда } \frac{K_3^0}{K_4^0} = 2,5 \cdot 10^{22} \cdot 2,3 \cdot 10^{-17} = 5,75 \cdot 10^5.$$

Подставляя K_3^0/K_4^0 в уравнение (V), получим для длины цепи следующее выражение:

$$v_{CH_4} = 2,3 \cdot 10^{-17} e^{-4300/RT} (CH_4) + 5,75 \cdot 10^5 e^{-12800/RT} \quad (VI)$$

Этим уравнением определяется длина неразветвленной цепи в реакции окисления метана. При низких температурах (до 150°) экспоненциальный член второго слагаемого имеет порядок $10^{-9} \div 10^{-6}$ и, следовательно, изменением длины цепи за счет этого члена можно пренебречь. При этих температурах длина цепи определяется первым слагаемым. При высоких же температурах доля, вносимая вторым членом уравнения, большая и с повышением температуры резко растет (из-за большой $\Delta E_2 = 12,8$ ккал).

Вычисленные по уравнению (VI) значения длины цепи для разных температур при $p = 760$ мм рт. ст. приводятся в таблице 3.

Таблица 3

Длина цепи	Т. в $^\circ\text{C}$						
	23	100	150	200	250	300	350
$\bar{\nu}$	0,4	1,47	2,64	4,72	8,17	15,15	29

Сравнивая полученные в опыте и представленные в таблице 2 значения длины цепи как функции от температуры с вычисленными по уравнению (VI), мы видим, что совпадение между ними удовлетворительное.

Определим зависимость длины цепи от температур в реакции окисления этана. Из наклона прямой рисунка 9 находим значение

$\Delta E_1 = E_2 - E_7$, равное 3,3 ккал/моль, и отношение предэкспонент $\frac{K_2^0}{K_7^0} = 1,8 \cdot 10^{-16}$. Отсюда выражение для отношения констант скоростей

реакция продолжения и гибели цепи при окислении до 150° запишется следующим образом:

$$\frac{K_2}{K_7} = 1,8 \cdot 10^{-16} e^{-3300/RT} \quad (\text{VII})$$

а выражение для длины цепи до 150° :

$$\frac{K_2}{K_7} (C_2H_6) = 1,8 \cdot 10^{-16} e^{-3300/RT} (C_2H_6) \quad (\text{VIII})$$

Выше 150° реакциями продолжения цепи станут, наряду с реакцией образования гидроперекиси этила 2. $C_2H_5OO \cdot + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5OOH + C_2H_5 \cdot$, реакция образования формальдегида: 3. $C_2H_5OO \cdot \rightarrow CH_2O + CH_3O \cdot$ и реакция образования ацетальдегида: 4. $C_2H_5OO \cdot \rightarrow C_2H_4O + OH \cdot$.

В этом случае выражение для длины цепи запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} v = \frac{W_2 + W_3 + W_4}{W_7} = \frac{K_2^0 (C_2H_5OO \cdot) (C_2H_6) e^{-E_2/RT} + K_3^0 (C_2H_5OO \cdot) e^{-E_3/RT} +}{K_7^0 (C_2H_5OO) e^{-E_7/RT}} + \\ + \frac{K_4^0 (C_2H_5OO \cdot) e^{-E_4/RT}}{K_7^0 (C_2H_5OO) e^{-E_7/RT}} \quad (\text{IX}) \end{aligned}$$

Уравнение (IX) можно переписать в следующем виде:

$$\begin{aligned} v = \frac{W_2 + W_4}{W_7} = \frac{K_2^0 (C_2H_5OO \cdot) (C_2H_6) e^{-E_2/RT} + K_4^0 (C_2H_5OO \cdot) e^{-E_4/RT}}{K_7^0 (C_2H_5OO) e^{-E_7/RT}} = \\ = \frac{K_2^0}{K_7^0} e^{-\Delta E_2/RT} (C_2H_6) + \frac{K_4^0}{K_7^0} e^{-\Delta E_4/RT} \quad (\text{X}) \end{aligned}$$

где $\Delta E_2 = E_2 - E_7$, а W_4 — суммарная скорость образования альдегидов.

В этом уравнении неизвестными являются ΔE_2 и $\frac{K_4^0}{K_7^0}$. По данным работы [5], $E_2 - E_7 = 11,2$ ккал. Выше было определено, что $E_1 = E_2 - E_7 = 3,3$; отсюда $\Delta E_2 = E_2 - E_7 = 14,5$ ккал/моль. Отношение предэкспонент $\frac{K_4^0}{K_7^0}$ можно выразить через известные нам данные по той же работе [5]:

$$\frac{K_4^0}{K_7^0} = \frac{K_2^0}{K_7^0} \cdot \frac{K_4^0}{K_2^0} = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 9,3 \cdot 10^{22} = 1,67 \cdot 10^7 \quad (\text{XI})$$

Уравнение (X) в численных коэффициентах переписывается следующим образом:

$$v_{C_2H_6} = 1,8 \cdot 10^{-16} e^{-3300/RT} (C_2H_6) + 1,67 \cdot 10^7 e^{-14500/RT} \quad (\text{XII})$$

Это уравнение, выражающее изменение длины неразветвленной цепи

в реакции окисления этана, подобно уравнению (VI) для реакции окисления метана.

В таблице 4 приводятся численные значения длины цепи при различных температурах и давлении $p=50$ мм.

Таблица 4

Длина цепи	Т. в °C						
	23	100	150	200	250	300	350
ν	1,2	2,91	4,34	9,5	22	62	161

Сопоставляя данные таблиц 4 и 2, мы видим, что значения длины цепи, вычисленные по уравнению (XII), удовлетворительно описывают экспериментально полученные.

В ы в о д ы

1. Определены квантовые выходы реакций окисления метана и этана при комнатной температуре по промежуточным продуктам реакции.

2. В указанных реакциях определена длина цепи при комнатной температуре и ее температурная зависимость в интервале температур от комнатной до 400°C.

3. Пользуясь температурной зависимостью длины цепи и данными по константам скоростей элементарных реакций, получены аналитические выражения для температурной зависимости длин цепей в реакциях окисления метана и этана, которые удовлетворительно описывают экспериментальные данные.

Институт химической физики
АН СССР

Поступило 19 XII 1961

Ս. Ս. Մանթաշյան և Ս. Բ. Նալբանդյան

**ՄԵԹԱՆԻ ԵՎ ԷԹԱՆԻ ՖՈՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ
ԲՎԱՆՏԱՅԻՆ ԵԼՔԻ, ՇՂԹԱՅԻ ԵՐԿԱՐՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՆՐԱ
ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԿԱԽՄԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ**

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Շղթայական ռեակցիայի կարևոր բնութագրիչներն են հանդիսանում քվանտային ելքը և շղթայի երկարությունը:

Ներկա աշխատանքում որոշված են մեթանի և էթանի օքսիդացման ռեակցիաների քվանտային ելքը սենյակի շերմաստիճանում ըստ ռեակցիայի միջանկյալ պրոդուկտների: Ելնելով քվանտային ելքից, սենյակի շերմաստիճանի համար հաշված է շղթայի երկարությունը նշված ռեակցիաներում: Օգտվելով մեթանի և էթանի ֆոտոքիմիական ռեակցիաների շերմաստիճանային կախումից, որոշված է ալդ ռեակցիաներում շղթայի երկարության

ջերմաստիճանային կախումը: Ելնելով այդ ջերմաստիճանային կախումից և օգտվելով տարրական ռեակցիաների արագությունների հաստատունների հարաբերություններից, ստացված են շղթայի երկարությունը տարբեր ջերմաստիճաններում հաշվելու համար անալիտիկ արտահայտություններ, որոնք բավարար կերպով նկարագրում են փորձական տվյալները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. АН СССР, Москва, 1958.
2. А. Б. Налбандян, ДАН АрмССР 8, 101 (1948).
3. А. Б. Налбандян, Докт. диссертация, Казань, 1942.
4. А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 517, 527, (1961).
5. А. А. Манташян, Р. И. Мошкина, А. Б. Налбандян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 185 (1961); А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 13 (1961).
6. Л. И. Авраменко, Р. В. Лоренцо, ДАН СССР 87, 867 (1949).
7. Н. И. Горбань, В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР 5, 1141 (1961).