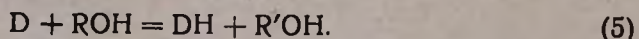


ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ АТОМАРНОГО ДЕИТЕРИЯ С ПРЕДЕЛЬНЫМИ СПИРТАМИ МЕТОДОМ ПРЕДЕЛОВ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ

З. Г. ДЗОЦЕНИДЗЕ, К. Т. ОГАНЕСЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Предложено использовать механизм горения молекулярного дейтерия для измерения констант скорости реакций атома D с молекулами различных соединений, являющихся ингибиторами процесса, методом нижнего предела самовоспламенения. Исследования проводились со смесью $3D_2 + O_2$. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с математическими выражениями, вытекающими из критического условия самовоспламенения на пределе смесей $3D_2 + O_2 + X\% ROH$.

До настоящего времени методом нижнего предела самовоспламенения измерялись константы скорости реакций атомарного водорода и кислорода [1—3]. В данной работе мы решили применить его к изучению реакций атомов D с различными соединениями, используя механизм горения молекулярного дейтерия. Ранее методом ЭПР [4] нами было показано, что при давлениях, немного превышающих давление нижнего предела самовоспламенения смеси $3D_2 + O_2$, $[D] \gg [O]$. В этих условиях можно ограничиться учетом гетерогенной гибели атомов D. Для того, чтобы гибель активных центров протекала в диффузионной области реактор был покрыт окисью магния [5, 6]. Измерение нижнего предела проводилось в кварцевом сосуде $d = 80$ мм, $l = 195$ мм [7]. Механизм горения смеси $3D_2 + O_2$ при низких давлениях в присутствии ингибиторов — предельных спиртов может быть описан следующей совокупностью элементарных стадий;



Как видно из схемы, при протекании реакции (5) происходит замена активной частицы — атома D на менее реакционноспособные спиртовые радикалы. Это приводит к увеличению скорости обрыва цепей, вследствие чего должно наблюдаться повышение давления нижнего предела. Условие самовоспламенения смесей $3D_2 + O_2 + X\% ROH$, принимая во внимание зависимость коэффициента диффузии активного центра от давления и температуры, выражается формулой [5]:

$$(P \cdot P_{O_2})_{\text{РОН}} = \frac{(K_4)_{\text{РОН}} \cdot T^{2,5}}{2K_2 \cdot 0,97 \cdot 10^{19}} \left[1 + \frac{K_5 \cdot 0,97 \cdot 10^{19} \cdot P \cdot P_{\text{РОН}}}{(K_4)_{\text{РОН}} \cdot T^{2,5}} \right], \quad (I)$$

где K_1 — константа скорости;

P — общее давление на нижнем пределе самовоспламенения;

P_{O_2} , $P_{\text{РОН}}$ — парциальные давления кислорода и спирта на пределе;

K_4 — постоянная для данного сосуда и состава смеси, величина

$$\text{равная } \frac{23,2 \cdot 760}{d^2 (273)^{1,5}} D_{760}^{273}. \quad (I')$$

Энергия активации E_5 реакции (5) и предэкспоненциальный множитель K_5 константы скорости K_5 могут быть найдены из уравнения (II):

$$\lg \frac{\lg z \cdot T^{2,5}}{a} = \lg \frac{K_5 \cdot 0,97 \cdot 10^{19}}{(K_4)_{\text{РОН}}} - \frac{E_5}{2,303 RT}, \quad (II)$$

где $\lg z = \frac{K_3}{2K_2}$ — тангенс угла наклона прямой, построенной по уравнению (I) в координатах $P \cdot P_{O_2}$, $P \cdot P_{\text{РОН}}$.

$a = \frac{(K_4)_{\text{РОН}} \cdot T^{2,5}}{2K_2 \cdot 0,97 \cdot 10^{19}}$ — отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат при данной температуре.

Проверкой правильности применения метода нижнего предела к исследуемой системе и надежности экспериментальных данных является выполнение равенства [5]:

$$a = \frac{(D_H)_{\text{РОН}}}{(D_H)_{3D_2+O_2}} \cdot (P \cdot P_{O_2})^{3D_2+O_2}. \quad (III)$$

С целью выяснения влияния длины углеродной цепочки на эффективную константу скорости реакции (5), опыты проводились с добавками спиртов нормального строения CH_3OH , C_2H_5OH , $n-C_3H_7OH$ и $n-C_4H_9OH$. Ниже, в таблице приведены нижние пределы самовоспламенения смеси $3D_2 + O_2$, содержащей различные количества ROH .

Таблица 1

T, °C	$P_{3D_2+O_2}$ мм	$P_{3D_2+O_2+XCH_3OH}$ мм Значения X в %				$P_{3D_2+O_2+Xn-C_3H_7OH}$ мм Значения X в %				$P_{3D_2+O_2+Xn-C_4H_9OH}$ мм Значения X в %			
		2	4	6	8	0,05	0,20	0,30	0,40	0,05	0,10	0,15	0,25
570	5,9	4,89	5,04	5,24	5,36	4,96	5,16	5,24	5,45	4,97	5,04	5,21	5,37
590	5,3	4,58	4,70	4,84	4,97	4,64	4,81	4,90	5,09	4,67	7,74	4,86	5,03
610	4,5	4,28	4,4	4,49	4,62	4,35	4,51	4,55	4,63	4,30	4,41	4,53	4,66
630	4,0	4,02	4,11	4,21	4,33	4,09	4,23	4,26	4,34	4,10	4,14	4,20	4,36
650	3,6	3,82	3,92	3,98	4,08	3,89	3,98	4,05	4,11	3,86	3,93	4,00	4,12
670	3,3	3,67	3,71	3,83	3,92	3,73	3,80	3,88	3,94	3,69	3,74	3,78	3,87

Данные по зависимости предела от добавки этилового спирта для наглядности представлены на рис. 1.

Во всех случаях наблюдается одинаковая картина, чем больше содержание спирта, тем выше расположен предел по сравнению с пределом смеси $3D_2 + O_2$. На рисунке 2 в координатах $P \cdot P_{O_2} - P \cdot P_{RON}$ представлены результаты одной из серий опытов со смесями состава $3D_2 + O_2 + XC_2H_5OH$. В полном согласии с уравнением (I) опытные данные хорошо ложатся на соответствующие прямые. Зависимость

$\lg \frac{tg \alpha \cdot T^{2.5}}{a}$ от $\frac{1}{T}$, полученная по данным рисунка 2 и таблицы 1,

приведена на рисунке 3. Из углов наклона прямых (рис. 3) и отрезков, отсекаемых ими на оси ординат, найдены следующие значения эффективных констант скорости реакций $D + ROH$ (см. табл. 2).

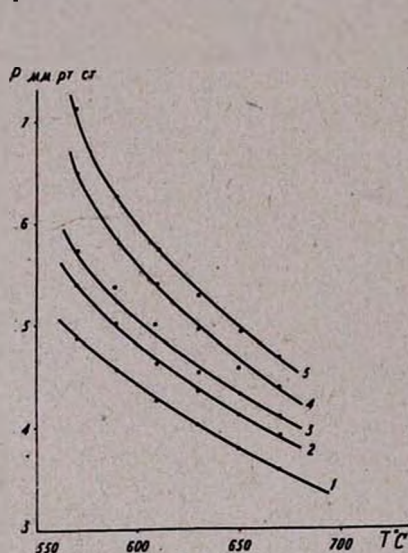


Рис. 1. Зависимость нижних пределов самовоспламенения смесей $3D_2 + O_2 + XC_2H_5OH$ от температуры. Значения X в процентах: 1—0,0; 2—0,5; 3—1,0; 4—1,5; 5—2,0.

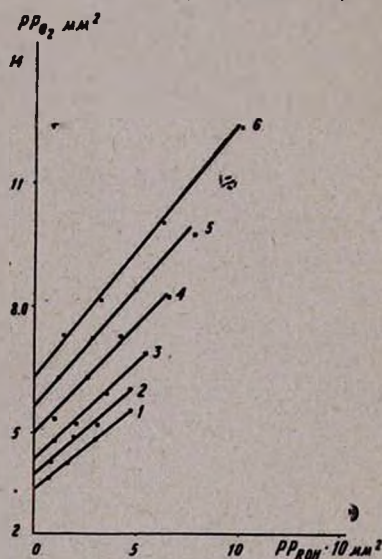


Рис. 2. Зависимость $P \cdot P_{O_2}$ от $P \cdot P_{C_2H_5OH}$ для смесей $3D_2 + O_2 + XC_2H_5OH$ при температурах в °C: 1—670; 2—650; 3—630; 4—610; 5—590; 6—570.

В расчетах K_4 для смесей всех составов принималось равным $0,064 \text{ мм/сек} \cdot \text{град}^{1/2}$, полученному для смеси $3D_2 + O_2$. Точность определения K_5 около 30%, $E_5 = \pm 1,0 \text{ ккал/моль}$. Об удовлетворительном выполнении граничного условия уравнения (I), записанного в виде равенства (III), свидетельствует незначительное расхождение значений отрезков „а“ и произведений $\frac{(D_H)_{RON}}{(D_H)_{3D_2+O_2}} \cdot P \cdot P_{O_2}^{3D_2+O_2}$.

В качестве примера в таблице 3 приводятся при различных температурах соответствующие величины, относящиеся к смеси $3D_2 + O_2 + XC_2H_5OH$.

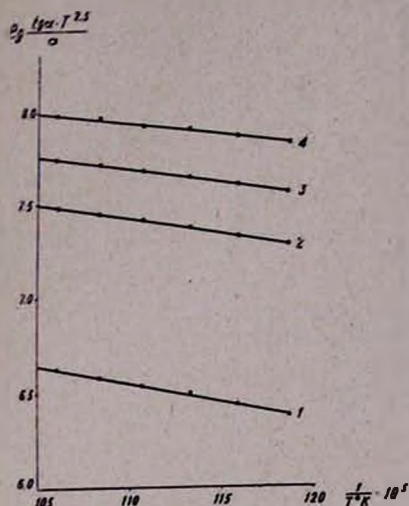


Рис. 3. Зависимость $\lg \frac{\lg \alpha \cdot T^{2.5}}{\alpha}$ от

$\frac{1}{T \cdot K}$ для смеси $3D_2 + O_2$, содержащей добавки ROH: 1— CH_3OH ; 2— C_2H_5OH ; 3— $n-C_3H_7OH$; 4— $n-C_4H_9OH$.

Таблица 2

№ п/п	Реакция	$K_5 \cdot 10^{10}$, с.м ³ /сек	E_5 , ккал/моль	$K_5 \cdot 10^{14}$ (650 °C), с.м ³ /сек
1	$D + CH_3OH$	0,027	8,6	2,5
2	$D + C_2H_5OH$	0,075	6,9	17,5
3	$D + n-C_3H_7OH$	0,072	5,6	33,8
4	$D + n-C_4H_9OH$	0,087	4,9	60,0

Таблица 3

$T, ^\circ C$	$a, \text{м.м}^2$	$(P \cdot P_{O_2})^{3D_2 + O_2}, \text{м.м}^2$
570	6,3	5,9
590	5,6	5,3
610	4,9	4,5
630	4,3	4,0
650	3,9	3,6
670	3,6	3,3

В третьей графе этой таблицы вместо выражения $\frac{(D_H)_{ROH}}{(D_H)_{3D_2 + O_2}} \cdot (P \cdot P_{O_2})^{3D_2 + O_2}$ записано $(P \cdot P_{O_2})^{3D_2 + O_2}$, так как $(D_H)_{ROH} \approx (D_H)_{3D_2 + O_2}$. Как видно из таблицы 1, по мере удлинения углеродной цепочки, константа скорости реакции $D + ROH$ растет. Для спиртов C_2-C_4 такой рост обусловлен только понижением эффективной энергии активации E_5 . Снижение E_5 может быть следствием падения прочности связей $C-H$ в спиртах нормального строения подобно тому, как это имеет место для парафиновых углеводородов [8].

Лаборатория химической физики

АН АрмССР,

Тбилисский государственный университет

Поступило 22 II 1968

ՀԱՅԵՑԱԾ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՀԵՏ ԱՏՈՄԱԿԱՆ ԴԵՅՏԵՐԻՈՒՄԻ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐԻ
ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄ ԻՆՔԼԱՐՈՑԱՎԱՌՄԱՆ
ՈԱՀՄԱՆԻ ՄԵԹՈԴՈՎ

Ա. Գ. ՋՈՑԵՆԻՉԵ, Կ. Տ. ՀՈՎՀԱՆԻՍՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ինքնաբերական ճանաչման ներքին սահմանի մեթոդը կիրառված է տարբեր միա-
պուլությունների մոլեկուլների հետ առումական դեյտերիումի ռեակցիաների արա-
վության հաստատունները որոշելու համար:

էՊՌ մեթոդով կատարված մեր նախորդ փորձերի հիման վրա պարզվել է, որ նպատակահարմար է փորձերը կատարել $3D_2 + O_2$ խառնուրդի միջոցով:

Հոդվածում բերված է $3D_2 + O_2 + XROH$ խառնուրդների ալրման մեխանիզմը: Ինքնաբոցավառման ներքին սահմանը չափել ենք ստատիկ վազկուլումալին տեղակայանքի վրա: Որպես ռեակտոր ծառայել է կվարցե անոթը ($d=80$ մմ, $l=195$ մմ), որի պատերը ներսից ծածկված են եղել մագնեզիումի օքսիդով: Ջերմաստիճանը փոփոխվել է $570-670^\circ\text{C}$ -ի սահմաններում, Ստացված արդյունքները բավարարում են $3D_2 + O_2 + XROH$ խառնուրդի ինքնաբոցավառման կրիտիկական պայմաններից հետևող բոլոր հավասարումներին: Որոշված է $D + ROH$ ռեակցիայի տարրական ակտի արագութան էֆեկտիվ հաստատունի արժեքը: Տարբեր սպիրտների համար նրանց արժեքները հետևյալներն են. $K_{C_2H_5OH} = 0,027 \cdot 10^{-10} \exp(-8600/RT)$ սմ³/մոլեկուլ·վրկ, $K_{C_3H_7OH} = 0,075 \cdot 10^{-10} \exp(-6900/RT)$ սմ³/մոլեկուլ·վրկ, $K_{i-C_4H_9OH} = 0,072 \cdot 10^{-10} \exp(-5600/RT)$ սմ³/մոլեկուլ·վրկ, $K_{n-C_4H_9OH} = 0,087 \cdot 10^{-10} \exp(-4900/RT)$ սմ³/մոլեկուլ·վրկ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. И. Горбань, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 132, 1335 (1960).
2. В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, Цуй Мен-Юань, ДАН СССР, 147, 361 (1962).
3. В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, Цуй Мен-Юань, ДАН СССР, 149, 1095 (1963).
4. Յ. Գ. ԴՅՕՇԵՆԻԴՅԵ, Կ. Դ. ՕԳԱՆԵՍՅԱՆ, Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ, Арм. хим. ж., 21, 68 (1968).
5. В. В. Азатян, Кандидатская диссертация, ИХФ, Москва, 1963.
6. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, Кинетика и катализ, 2, 340 (1961).
7. Կ. Դ. ՕԳԱՆԵՍՅԱՆ, Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ, Ն. Ս. ՓԱՐՏԱՅԱՆ, ДАН АрмССР, 30, 159 (1965).
8. В. И. Веденев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франквич, «Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону», Москва, 1962.