

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.127+546.11.02.2

ИЗМЕНЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
АТОМОВ ДЕЙТЕРИЯ С ПРОПАНОМ И *n*-БУТАНОМ

В литературе имеются лишь две работы [1, 2], в которых изучены элементарные реакции атомов дейтерия с пропаном и *n*-бутаном и определены соответствующие константы скорости. Шифф и Стеси [1] получили практически одинаковые энергии активации этих двух процессов. Так, для реакции $D + C_3H_8 = HD + C_3H_7$ E оказалась равной 8 ккал/моль, а для реакции $D + n-C_4H_{10} = HD + n-C_4H_9$ — 7,9 ккал/моль. Почти на калорию ниже величины энергий активации, определенные Дарвентом и Робертсом [2], но и у последних их значения совпадают. В случае $D + C_3H_8$ $E = 7,2$ ккал, а для $D + n-C_4H_{10}$ 7,1 ккал. Разность ΔE опять 0,1 ккал, что находится в пределах погрешностей эксперимента этих исследований. При этом совпали также величины частот столкновений, равные $4,8 \cdot 10^{-14}$ и $4,6 \cdot 10^{-14}$ см³·мол.⁻¹ сек.⁻¹, соответственно. Эти данные почти не отличаются от числа столкновений атомарного дейтерия с молекулой этана, полученного в той же работе. Такие результаты нам кажутся не совсем понятными, потому что с появлением в молекуле углеводорода метиленовой группы константа скорости должна расти, а эффективная энергия активации — понижаться с ростом числа этих групп.

Для нахождения констант скорости взаимодействия атомов дейтерия с пропаном и *n*-бутаном мы применили метод нижнего предела самовоспламенения дейтеро-кислородной смеси [3, 4]. Эксперименты проводились по методике, описанной ранее [3, 5].

Горение дейтерия в присутствии небольших количеств пропана и *n*-бутана может быть записано схемой, аналогичной той, которая принимается для случая добавок других доноров водорода [4, 5]. Незначительное содержание C_3H_8 и $n-C_4H_{10}$ в смеси, не превышающее 0,25%, не могло существенным образом повлиять на значение K_4° , с помощью которого рассчитывается предэкспоненциальный множитель. Поэтому в расчетах мы брали $K_4^\circ = 0,064$ мм/сек·град^{1/2}, которая была получена для смеси $3D_2 + O_2$.

Характер зависимости пределов самовоспламенения смеси $3D_2 + O_2$, как функции количества RH при различных температурах, представ-

ленный на рисунках 1 и 2, показывает сильное ингибирующее действие указанных выше углеводов на скорость горения дейтерокислородной смеси. Предел оказывается тем выше, чем больше содержание добавки в смеси. Это находится в полном соответствии с принятой схемой горения и выведенным на его основе уравнением, определяющим положение нижнего предела. Более сильное влияние

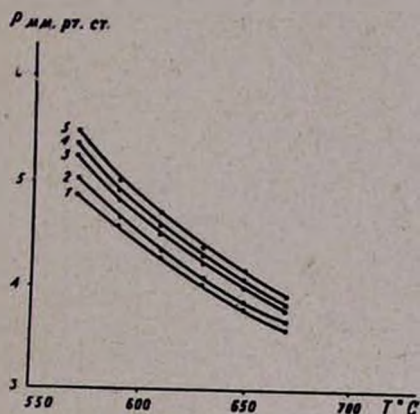


Рис. 1. Зависимость нижних пределов самовоспламенения для смесей $3D_2 + O_2 + x C_3H_8$ от температуры. Значения x в %: 1—0,0; 2—0,05; 3—0,15; 4—0,2; 5—0,25.

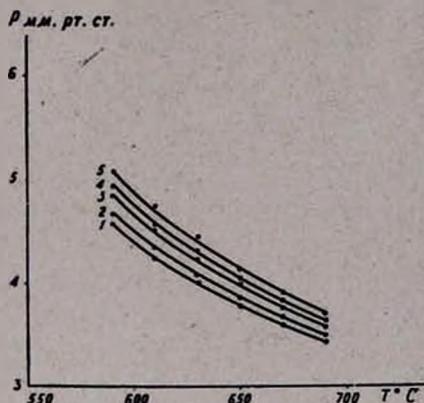


Рис. 2. Зависимость нижних пределов самовоспламенения смесей $3D_2 + O_2 + x n-C_4H_{10}$. Значения x в %: 1—0,0; 2—0,05; 3—0,15; 4—0,195; 5—0,25.

n-бутана, по сравнению с пропаном, вызвано увеличением константы скорости реакции $D+RH=HD+R$ с удлинением углеводородной цепочки. Обработкой экспериментального материала по методу нижнего предела самовоспламенения получены следующие значения констант скорости:

$$K_{D+C_3H_8} = 0,46 \cdot 10^{-10} \exp(-7600/RT) \text{ см}^3 \text{ мол}^{-1} \text{ сек}^{-1},$$

$$K_{D+n-C_4H_{10}} = 0,21 \cdot 10^{-10} \exp(-6000/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \text{ сек}^{-1}.$$

Как видно, при переходе от *n*- C_4H_{10} к C_3H_8 наблюдается понижение энергии активации элементарного акта $D+RH$, между тем как у Дарвента и Робертса, а также у Шиффа и Стеси энергии активации этих двух элементарных реакций фактически не отличаются друг от друга.

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

Лаборатория химической физики
АН АрмССР

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *H. I. Schiff, E. W. R. Steacie*, Can. J. Chem., **29**, 1 (1951).
2. *B. de B. Darwent, R. Roberts*, Disc. Far. Soc., **14**, 55 (1953).
3. *В. В. Азатян*, Канд. диссерт., Москва, ИХФ, 1963.
4. *Э. Г. Дзоценидзе, К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян*, Сообщения АН ГрузССР, **50**, 370 (1968).
5. *К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян, Н. И. Парсамян*, ДАН АрмССР, **40**, 199 (1965).
6. *Э. Г. Дзоценидзе, К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян*, Арм. хим. ж., **21**, 370 (1968).