

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+546.11+547.212

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ
 РЕАКЦИИ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА С ЭТАНОМ

В. В. АЗАТЯН, С. Б. ФИЛИППОВ, А. Б. НАЛБАНДЯН и Л. Б. РОМАНОВИЧ

Институт химической физики АН СССР

Поступило 26 IV 1968

При помощи метода ЭПР изучена кинетика реакции $H + C_2H_6 = H_2 + C_2H_5$ (1) в интервале температур 17—236°C. Атомарный водород получался при помощи высокочастотного разряда в смеси водорода и гелия, содержащей 0,78 ÷ 1,2% H_2 . Концентрация этана значительно превышала концентрацию атомов H. Константа скорости определялась по уменьшению концентрации атомарного водорода в реакции с этаном. Величины энергии активации и предэкспоненциального множителя константы, определенные из линейной зависимости $\lg K_1$ от $1/T$, оказались равными 9,1 ккал/моль и $1,3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ сек}^{-1}$, соответственно.

Рассматриваются литературные данные по кинетике реакции (1).

Рис. 1, библи. ссылок 18.

Имеющиеся в литературе данные по константе скорости реакции



разноречивы.

Изучив реакцию между атомарным водородом и этаном в струе при 80—163°C, Берли и Ле Рой [1] получили величину k_1 , равную $5,6 \cdot 10^{-10} \exp(-6800/RT)$ (здесь и в дальнейшем константы скорости приводятся в единицах $\text{см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ сек}^{-1}$). В этой работе, однако, не учитывались искажения, вводимые калориметрическим зондом, используемым для определения концентраций атомов водорода [2].

Воеводский и Тихомирова [3] из данных по смещению верхнего предела воспламенения смесей H_2 и O_2 в присутствии этана в интервале 520—620° получили $k_1 = 9,6 \cdot 10^{-10} \exp(-14100/RT)$.

Как было указано ранее [4, 5], энергии активации элементарных реакций, определенные путем изучения верхнего предела воспламенения смесей H_2 и O_2 , могут быть завышенными.

В работе Налбандяна и Горбань [6] величина k_1 определялась по смещению нижнего предела воспламенения стехиометрической смеси H_2 и O_2 в присутствии 0,6% этана и оказалась равной $7 \cdot 10^{-10} \exp(-13100/RT)$. В этих опытах обрыв цепей протекал в кинетической области, и погрешность опытов не позволяет с нужной точностью определять энергию активации и предэкспоненциальный множитель раздельно [7].

Фенимор и Джонс [8] из данных по изучению уменьшения концентрации этана в пламени смесей H_2 , O_2 и Ag получили $k_1 = 2,1 \cdot 10^{-10} \exp(-9700/RT)$, считая, что в смесях, не бедных водородом, этан реагирует только с атомарным водородом.

Болдуин и Мелвин [9], используя данные Болдуина и Симонса [10] по влиянию этана на верхний предел воспламенения смесей H_2 и O_2 , получили $k_1 = 4,9 \cdot 10^{-13}$ при 540° . Для получения выражения k_1 в широком интервале температур эти авторы комбинировали это значение k_1 со значениями, полученными в работе [8], и с величиной константы скорости реакции $D + C_2H_6 = HD + C_2H_5$, полученной Дарвентом и Робертсом [11]. Однако позже [13] Болдуин с сотрудниками приводят несколько меньшее значение k_1 , равное $1,74 \cdot 10^{-13}$ при 500° . Кроме того, оказалось [14], что величина константы скорости, приводимая Дарвентом и Робертсом в [11], неточна.

Из данных, полученных методом ЭПР по уменьшению концентрации атомарного водорода от малых добавок этана в пламени смеси H_2 и O_2 при $500-600^\circ$, Воеводский и Панфилов [12] получили k_1 , равную $1,6 \cdot 10^{-10} \exp(-12100/RT)$. В расчетное выражение входит нижний предел воспламенения, который измерялся в кинетической области обрыва цепей и поэтому, подобно [6], данные неточны.

В работах [7] и [4, 15] k_1 определялась из зависимости нижних пределов воспламенения смесей H_2 с O_2 и CO с O_2 соответственно от малых добавок этана в интервале $570-670^\circ$. Величины k_1 оказались равными $1,1 \cdot 10^{-10} \exp(-9700/RT)$ и $1,2 \cdot 10^{-10} \exp(-9500/RT)$, соответственно. В этих работах обеспечивались условия обрыва цепей в диффузионной области, что позволяет проводить измерения с большой точностью [4]. Однако не учитывалась реакция гидроксильных радикалов с этаном. В работе [7] не учитывалась также реакция атомарного кислорода с этаном.

В настоящей работе с целью определения константы скорости реакции (1) в более широком интервале температур использовался метод ЭПР [16]. Атомарный водород получался при помощи высокочастотного разряда в кварцевой трубке в струе H_2 в смеси с гелием. Из разряда газ поступал в зону реакции, где через боковое сопло подавался этан. Конец кварцевой реакционной трубки проходил через цилиндрический резонатор спектрометра ЭПР-2М ИХФ. Нагревателем служила электропечь с бифилярной обмоткой. Количества подаваемых в струю газов регулировались вентилями и контролировались реометрами. Давление измерялось с помощью мембранного манометра. Более детально методика описана ранее [16].

Можно показать, что если водород рекомбинирует по первому порядку, то при большом избытке этана над атомами H расход последних можно описать следующим выражением:

$$\ln (H)_0 / (H) = bk_1 (C_2H_6) t, \quad (2)$$

где $(H)_0$ и (H) — концентрация атомарного водорода в месте ее измерения (в резонаторе) в случаях, когда через боковое сопло подавался инертный газ или в равном количестве этан соответственно, (C_2H_6) — концентрация этана, t — время реакции в зоне постоянной температуры, равное отношению длины зоны к скорости струи. Множитель b равен 4 [1, 17].

Следует отметить, что аналогичные выражения были получены в работах [18], посвященных изучению реакций атомарного кислорода.

Этан получался электролизом ацетата натрия и очищался от примесей этилена, CO_2 и O_2 пропусканием последовательно через ловушки с бромной водой, раствором едкого кали и щелочным раствором пирогаллола. Гелий (99,99%) и водород (99,5%) брались из баллонов.

Опыты проводились в интервале температур 290—499°K. При использованных в наших опытах линейных скоростях струи с дальнейшим повышением температуры увеличивалась роль осевой диффузии. Давление в зоне реакции варьировалось от 2,1 до 4,0 мм рт. ст. Для определения отношения $(H)_0/(H)$ использовались интенсивности первого компонента спектра ЭПР атомарного водорода.

Расхождение между значениями k_1 , рассчитанных по выражению (2), по данным разных опытов при данной температуре, не превышает 12%. На рисунке представлены значения k_1 при различных температурах в аррениусовских координатах. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель константы скорости, определенные из температурной зависимости k_1 , оказались равными 9,1 ккал/моль и $1,2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ сек}^{-1}$, соответственно

Значения k_1 , полученные нами ранее [4, 7, 15] при 570—670°, приблизительно на 30% меньше.

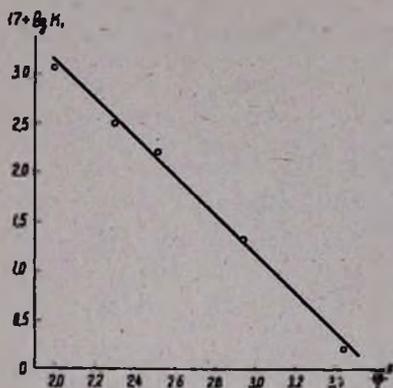


Рис. Зависимость $\lg K_1$ от $1/T$.

ԷՔԱՆԻ ՀԵՏ ԱՏՈՄԱՅԻՆ ՋՐԱՄԵՒ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՐԱԿՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԷՊՌ ՄԵԹՈԴՈՎ

Վ. Վ. ԱԶԱՏԱՆ, Ս. Բ. ՅԻԼԻՊՈՎ, Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ ԵՎ Լ. Բ. ՌՈՄԱՆՈՎՅ

Ա մ փ ո փ ո Վ մ

ԷՊՌ մեթոդի օգնությամբ ուսումնասիրված է 17—236° ջերմաստիճանային տիրույթում $H+C_2H_6=H_2+C_2H_5$ ռեակցիայի կինետիկան: Ատոմային ջրածինն ստացվել է բարձ հաճախականության պարպումների օգնությամբ, 0,78 ± 1,2% ջրածին պարունակող ջրածնի և հելիումի խառնուրդում: Էթանի կոնցենտրացիան զգալիորեն գերազանցում էր ջրածնի ատոմների կոնցենտրացիային: Արագության հաստատունը որոշվել է էթանի հետ ռեակցիայում ըստ ատոմային ջրածնի կոնցենտրացիայի նվազման: Ակտիվացման էներգիայի և արագության հաստատունի նախաէքսպոնենցիալ բազմապատկիչի մեծությունները՝ որոշված $1/T$ -ի $\lg K_1$ գծային կախվածությունից, հավասար եղան համապատասխանաբար 9,1 կկալ/մոլ և $1,3 \cdot 10^{-10} \text{ սմ}^3 \cdot \text{մոլեկ}^{-1} \cdot \text{վրկ}^{-1}$:

Քննարկվում են (1) ռեակցիայի կինետիկային վերաբերող գրականական տվյալները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. R. Berlie, D. J. Le Roy, Disc. Faraday Soc., 14, 50 (1953).
2. В. В. Воеводский, В. Н. Кондратьев, Progress in Reaction Kinetics, 1, 41 (1961).
3. Н. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский, «Ценные реакции окисления углеводородов в газовой фазе. Москва (1955).
4. В. В. Азатян, Арм. хим. ж., 20, 577 (1967).
5. В. В. Азатян, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, Москва (1963).
6. Н. И. Горбань, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 132, 1335 (1960).
7. Н. И. Парсамян, Э. А. Аракелян, В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, Изв. АН СССР, серия хим., 1968, 496.
8. C. P. Fenimore, G. W. Jones, „IX Symp. on Combustion“, N. Y., 1963, 597.
9. R. R. Baldwin, A. Melvin, J. Chem. Soc., 1964, 1785.
10. R. R. Baldwin, R. F. Simmons, Trans. Faraday Soc., 53, 964 (1957).
11. B. de Darwen, R. Roberts, Disc. Faraday Soc., 14, 55 (1953).
12. В. Н. Панфилов, В. В. Воеводский, Кин. и кат., 6, 577 (1965).
13. R. R. Baldwin, C. J. Everett, D. E. Horkins, R. W. Walker, Int. oxid. Symp., 489 (1967).
14. R. M. Fristrom, A. A. Westenberg, „Flame structure“ N. Y., 1965.
15. В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, ЖВХО, 11, 162 (1966).
16. В. В. Азатян, С. Б. Филиппов, Л. Б. Романович, Кин. и кат., 9, 1188 (1968).
17. Н. А. Kazmi, R. J. Diejendorf, D. J. Le Roy, Canad. J. Chem., 41, 690 (1963); H. J. Schiff, Disc. Faraday Soc., 14, 121 (1953).
18. M. A. A. Clyne, B. A. Frush, Proc. Roy Soc., A-275, 599 (1963); A. A. Westenberg, N. de Hass, J. Chem. Phys., 46, 490 (1967).