

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 531.3+541.124+546.11+546.262

О КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА
С ОКСИЬЮ УГЛЕРОДАВ. В. АЗАТЯН, Н. Е. АНДРЕЕВА, Е. И. ИНТЕЗАРОВА
и Л. А. НЕРСЕСЯН

Институт химической физики АН СССР (Москва)

Поступило 6 II 1973

Изучение реакции атомарного водорода с окисью углерода представляет интерес с точки зрения механизма высокотемпературного окисления органических веществ, а также горения СО в присутствии водородсодержащих соединений. Имеющиеся литературные данные относительно этой реакции крайне ограничены. В работах [1,2] было установлено, что при комнатной температуре и низких давлениях реакция, в основном, идет по пути образования H_2 и, таким образом, СО катализирует рекомбинацию. При более же высоких давлениях (несколько сот мм рт. ст.) в качестве основных продуктов реакции образуются формальдегид и глиоксаль. Константы скорости этих реакций авторами не определялись. В работе [3] методом пределов воспламенения была оценена верхняя граница константы скорости реакции, равная $5 \cdot 10^{-34} \text{ см}^6 \cdot \text{молек}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при 900°K . Эта величина находится в согласии со значением верхнего предела константы скорости реакции атомов Н с СО [4].

В настоящей работе кинетика реакции между атомарным водородом и окисью углерода изучалась в условиях струи при комнатной температуре с использованием электронного парамагнитного резонанса. Атомарный водород получался в высокочастотном разряде в струе смеси молекулярного водорода и аргона. Содержание H_2 в смеси варьировалось от 0,1 до 0,2%. После выхода из секции разряда в реакционный сосуд через боковое сопло добавлялась СО или равное количество Аг марки А, «ч».

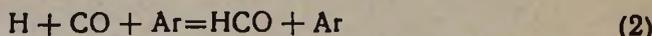
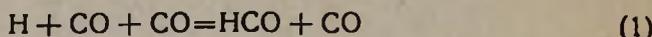
Перед поступлением в реакционный сосуд газы тщательно очищались и сушились. Для уменьшения степени рекомбинации атомов на стенках сосуда кварцевый сосуд обрабатывался плавиковой кислотой. Давление в сосуде варьировалось от 4,1 до 6,1 мм рт. ст. Отношение СО к Аг составляло от 0,5 до 1,25. Концентрация СО превышала концентрацию ато-

мов водорода в 120—400 раз. Методика проведения опытов описана нами ранее [4].

Аналогично [5] можно показать, что реакция между СО и атомарным водородом в условиях незначительной роли продольной диффузии описывается уравнением

$$\frac{1}{t(\text{CO})(\text{Ar})} \ln \frac{(\text{H})^\circ}{(\text{H})} = aK_{\text{Ar}} + aK_{\text{CO}} \frac{(\text{CO})}{(\text{Ar})}, \quad (1)$$

где (H) и $(\text{H})^\circ$ — концентрации атомов водорода в зоне резонатора спектрометра ЭПР, когда к струе, идущей из разряда, добавлены СО или равное количество Ar соответственно; t — время реакции; K_{Ar} и K_{CO} — константы скорости реакций.



Величина a показывает число атомов H, израсходованных в реакции с одной молекулой СО.

Согласно выражению (1), из линейной зависимости

$$\frac{1}{t(\text{CO})(\text{Ar})} \ln \frac{(\text{H})^\circ}{(\text{H})} \quad \text{от} \quad \frac{(\text{CO})}{(\text{Ar})}$$

можно определить K_{Ar} и K_{CO} , равные свободному члену и угловому коэффициенту соответственно.

В случае бимолекулярной реакции вместо (I) имеем

$$\ln \frac{(\text{H})^\circ}{(\text{H})} = K(\text{CO})t. \quad (II)$$

В этом случае $\ln \frac{(\text{H})^\circ}{(\text{H})}$ должен зависеть от $(\text{CO})t$ линейно.

Таким образом, выполнение уравнения (I) или (II) должно служить также показателем порядка реакции.

В различных сериях опытов использовались реакционные сосуды с различной длиной ($l = 21,4$ и $63,5$ см) и варьировалось давление смеси.

На рисунке представлена зависимость между

$$\frac{1}{t(\text{CO})(\text{Ar})} \ln \frac{(\text{H})^\circ}{(\text{H})} \quad \text{и} \quad \frac{(\text{CO})}{(\text{Ar})},$$

рассчитанными по данным одной из серий опытов.

Средние значения aK_{CO} и aK_{Ar} , рассчитанные из данных всех серий опытов, оказались равными:

$$aK_1 = (4,4 \pm 1,1) \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 \cdot \text{молек}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$$

$$aK_2 = (2,2 \pm 1,2) \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 \cdot \text{молек}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$$

Эти значения констант скорости находятся в согласии с данными, приведенными в [3]. Совместное рассмотрение полученных в настоящей работе значений K_{Ar} и K_{CO} с верхней границей константы скорости, определенной в [3], указывает на малую энергию активации реакции атомов H с CO.

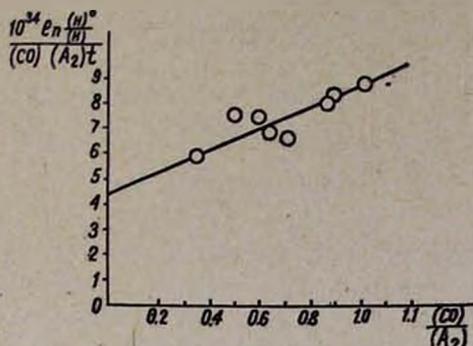
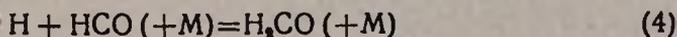


Рис. Зависимость $\frac{10^{34}}{(CO)(Ar)t} \ln \frac{(H)^0}{(H)}$ от $\frac{(CO)}{(Ar)}$.

Образующиеся радикалы HCO могут реагировать с атомами водорода двумя путями:



и



Учитывая, что $a = 2$, получаем

$$K_1 = (2,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-34} \text{ см}^3 \cdot \text{молек}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$$

и

$$K_2 = (1,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-34} \text{ см}^3 \cdot \text{молек}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Наблюдаемый некоторый разброс значений констант скорости в различных сериях, возможно, удастся уменьшить в дальнейшей работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. F. Bonhoeffer, P. Harteck, Z. Phys. Chem., A-133, Haberband, 1928, 64.
2. W. Frankenburger, Z. Elektrochem., 36, 757 (1930).
3. В. В. Азатян, ДАН СССР, 196, 617 (1971).
4. М. С. Хачатрян, В. В. Азатян, Н. И. Парсамян, Арм. хим. ж., 25, 367 (1972).
5. В. В. Азатян, Н. Е. Андреева, Е. И. Интезарова, В. Н. Кондратьев, Кван. и кат., 11, 290 (1970).