

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127.1+542.971.3+546.11+546.27

КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ
АТОМОВ ВОДОРОДА НА ОКСИИ БОРА

М. С. ХАЧАТРЯН и В. В. АЗАТЯН

Институт химической физики АН СССР (Москва)

Поступило 5 IV 1972

В интервале 298—628°K изучена рекомбинация атомов водорода на кварце, покрытом окисью бора. Примененный метод позволяет определять коэффициенты гетерогенной рекомбинации путем определения относительных концентраций атомов. Определена роль гомогенной рекомбинации. Приводится выражение, позволяющее учитывать продольную диффузию рекомбинирующих частиц.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылки 8.

Как известно, влияние поверхности на цепные процессы в значительной мере определяется гетерогенной рекомбинацией активных центров. Поскольку цепной процесс в свою очередь может влиять на эффективность гетерогенной рекомбинации, то представляет интерес изучить рекомбинацию на данной поверхности при наличии и отсутствии цепного процесса в объеме.

В настоящей работе изучалась кинетика рекомбинации атомов H на окиси бора методом ЭПР. Атомарный водород получался в высокочастотном разряде в струе смеси He и H₂. Скорость подачи этой смеси, содержащей около 1% H₂, в разряд поддерживалась постоянной во всех опытах данной серии. Из разряда струя газа через сопло поступала в кварцевый цилиндрический реакционный сосуд, конец которого проходил через резонатор спектрометра. Время реакции варьировалось путем изменения давления в зоне реакции при помощи выходного вентиля. Методика эксперимента более подробно описана ранее [1,2].

При такой методике в условиях, когда можно пренебречь продольной диффузией, изменение относительной концентрации атомарного водорода описывается выражением [3,4]:

$$\ln \frac{J}{P} = C - K_{\text{гет}} \cdot t, \quad (1)$$

где P — давление смеси;

J — относительная интенсивность линии в спектре атомов H;

C — постоянная в данной серии, равная $-\ln \frac{RT}{f_H^0}$;

f_H^0 — доля атомов Н после разряда;

$K_{\text{гет}}$ — константа скорости реакции (1).

$H \xrightarrow{H_2O_2}$ гибель (1),

t — время реакции, рассчитываемое по уравнению

$$t = \frac{\pi d^2 \cdot l \cdot T_k}{W \cdot 760 \cdot 4 \cdot T} \cdot P = a \cdot P, \quad (\text{II})$$

где d — диаметр сосуда; l — длина реакционной зоны сосуда;
 W — объемная скорость струи; T_k — комнатная температура,
 T — текущая температура, °К; P — давление, мм рт. ст.
 Очевидно, что при $W, T = \text{const}$

$$a = \frac{\pi d^2 \cdot l \cdot T_k}{W \cdot 760 \cdot 4 \cdot T} = \text{const}. \quad (\text{III})$$

Согласно (I), $K_{\text{гет}}$ можно определить из линейной зависимости $\ln \frac{P}{J}$ от t или, согласно (II), от P .

Опыты проводились в интервале $295 \div 628^\circ \text{ К}$. Давление в различных опытах варьировалось от 0,6 до 1,92 мм рт. ст. Время реакции $2,5 \cdot 10^{-2} - 1,9 \cdot 10^{-1} \text{ сек.}$

Во всех сериях опытов зависимость $\lg \frac{J}{P}$ от P носит линейный характер. Некоторые из этих прямых приведены на рисунке. Значения $K_{\text{гет}}$, рассчитанные из угловых коэффициентов прямых при различных температурах, представлены в таблице.

В этой же таблице приведены коэффициенты гетерогенной рекомбинации (γ), рассчитанные из величин $K_{\text{гет}}$ по следующей формуле [5]:

$$K_{\text{гет}} = \frac{\gamma \cdot v}{d}, \quad (\text{IV})$$

где v — тепловая скорость частиц; d — диаметр сосуда, равный 1 см.

Средняя погрешность величины $K_{\text{гет}}$, рассчитанная методом наименьших квадратов, не превышает 4%.

Условием применения уравнения (1) является неравенство

$$\frac{K_{\text{гет}} \cdot D}{V^2} \ll 1, \quad (\text{V})$$

где D — коэффициент диффузии; V — линейная скорость струи. Проверка выполнения условия (V) с использованием величин $K_{\text{гет}}$, приведенных в таблице, показывает, что роль продольной диффузии в наших опытах не существенна до 529° К . При 529 и 628° К и наимень-

ших скоростях струи, при которых роль диффузии наибольшая, поправка на продольную диффузию превышает 30%. Это значит, что приведенные в таблице значения $K_{\text{гет}}$ при этих температурах несколько занижены.

При учете продольной диффузии вместо (1) получаем

$$\frac{1}{t} \ln \frac{P}{[H]} \cdot \frac{10^{19}}{T} \cdot f_{II}^0 = K_{\text{гет}} - \frac{K_{\text{гет}}^2 \cdot D_0 \cdot 760}{P \cdot V^2} \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.5}, \quad (\text{VI})$$

где $[H]$ — концентрация атомов водорода в резонаторе; D_0 — коэфф. диффузии при нормальных условиях; T и T_0 — температура серий опытов и комнатная температура, соответственно.

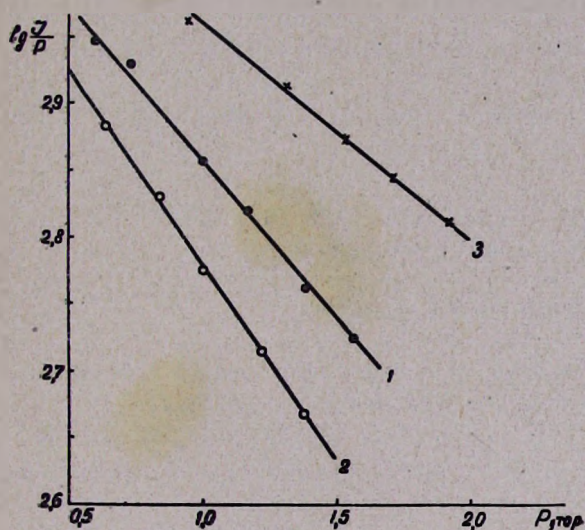


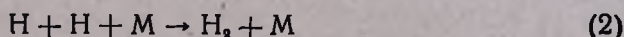
Таблица		
$T, ^\circ\text{K}$	$K, \text{сек}^{-1}$	γ
298,0	5,4	$2,2 \cdot 10^{-5}$
344,5	6,7	$2,5 \cdot 10^{-5}$
380,5	6,8	$2,4 \cdot 10^{-5}$
397,0	8,3	$2,9 \cdot 10^{-5}$
449,0	9,7	$3,1 \cdot 10^{-5}$
529,0	13,6	$4,1 \cdot 10^{-5}$
628,0	18,1	$5,0 \cdot 10^{-5}$

Рис. Зависимость $\lg \frac{J}{P}$ от P для трех температур:

1 — 298°; 2 — 397°K; 3 — 529°K. Прямые 2 и 3 сдвинуты по оси ординат на 0,1 и 0,4, соответственно.

Величина $K_{\text{гет}}$, рассчитанная по уравнению (VI), равна 22 сек^{-1} при 628°K вместо $18,1 \text{ сек}^{-1}$, приведенной в таблице. В отличие от (1), при использовании (VI) требуется знание абсолютных концентраций атомов водорода, что связано с неточностями. Уравнение (VI) можно записать в другом виде, в котором исключается абсолютная концентрация атомов водорода, однако содержащее разность экспериментально измеряемых величин в двух различных опытах. Поскольку в условиях нашего эксперимента эти величины близки, то их разность приводит к большой погрешности.

Благодаря использованию малых концентраций Н и невысоких давлений роль реакции (2) незначительна, как это показывает проведенная



нами оценка с использованием известной [6] константы скорости реакции (2).

Полученные нами величины γ можно представить в следующем виде:

$$\gamma = 1,4 \cdot 10^{-4} \exp(-1200/RT). \quad (\text{VII})$$

Однако не исключено, что при изменении температуры меняется состояние поверхности сосуда. Поэтому представление (VII) в таком виде не строго. Этим, возможно, следует объяснить небольшое отклонение точек от прямой в координатах $\lg \gamma$ от $1/T$.

Как известно [7,8], ударное уширение атомов H вызвано практически только столкновениями с парамагнитными частицами. В условиях наших опытов оно значительно меньше, чем уширение, обусловленное используемой в спектрометре ЭПР-2 частотой модуляции магнитного поля (975 МГц). Поэтому при изменении концентрации атомов H ширина линий практически не менялась.

Авторы выражают благодарность проф. А. С. Компаниецу за обсуждение работы.

ԲՈՐԻ ՕՔՍԻԴԻ ՎՐԱ ՋՐԱՄԵՆԻ ԱՏՈՄՆԵՐԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ՌԵԿՄԻՆԱԿԱՅԻՆԱՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Մ. Ս. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Վ. Վ. ԱԶԱՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված է բորի օքսիդի վրա ատոմային ջրածնի ռեկոմբինացիայի կինետիկան 298—628°K ջերմաստիճանային տիրույթում:

Ատոմային ջրածնին ստացվել է հելիումի և H₂ շիթում բարձր հաճախականության պարպման միջոցով: ԷՊՌ մեթոդով չափված է ատոմների հարաբերական կոնցենտրացիան:

Ներկայացված են տարբեր ջերմաստիճաններում ռեկոմբինացիայի տրագոմիային հաստատունի և էֆեկտիվության արժեքները:

Գնահատված են հոմոգեն ռեկոմբինացիայի և երկայնական դիֆուզիայի դերերը: Բերված հավասարման համաձայն դիֆուզիան կարելի է հաշվի առնել առանց դիֆուզիայի գործակիցն իմանալու անհրաժեշտության:

KINETICS OF HETEROGENIOUS RECOMBINATION OF HYDROGEN ATOMS ON BORIC OXIDE

M. S. KHACHATRIAN and V. V. AZATIAN

The recombination of hydrogen atoms has been studied at the temperature intervals 298—628° K a quartz reactor the molls of which were covered by boric oxide. The coefficients of heterogenous recombination has been determined using the experimentally measured relative concentrations of the atoms. The role of homogenous recombination has been evaluated. An expression is given taking into consideration the diffusion of recombined particles.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Азатян, С. Б. Филиппов, ДАН СССР, 184, 625 (1969).
2. В. В. Азатян, ДАН СССР, 203, 137 (1972).
3. В. В. Азатян, Ф. А. Григорян, С. Б., Филиппов, Кин. и кат., 13, № 6, 1389 (1972).
4. В. В. Азатян, А. Н. Баратов, З. Г. Дзоценидзе, М. Д. Мусеридзе, Материалы III Всес. совещ. по тушению пожаров, М., 1972.
5. И. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
6. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газозфазных реакций, Изд. «Наука», М., 1970.
7. J. P. Wiltke, H. H. Dicke, Phys. Rev., 103, 620 (1956).
8. A. A. Westenberg, N. de Haas, J. Chem. Phys., 51, 5215 (1969).