

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ В СТРУЕ МЕТОДОМ ЭПР

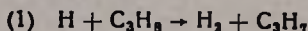
Ф. А. ГРИГОРЯН

Институт химической физики АН СССР (Москва)

Поступило 25 V 1972

Разработана методика измерения констант скорости элементарных реакций типа $A + B \rightarrow A + st \rightarrow$ (где A — атом или радикал и B — молекула) в струе методом ЭПР.

При постоянном расходе A и B варьированием давления в реакторе регистрируется спектр ЭПР атомов A . По этой методике в температурном интервале 298—350° К были измерены константы скорости реакций



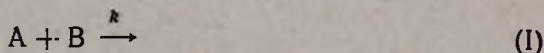
По ней можно измерять константу гетерогенной рекомбинации атомов в присутствии вещества B , если даже B изменяет поверхность.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылок 12.

Известно большое количество работ [1,2,3,4], посвященных изучению кинетики элементарных реакций типа $A + B + M \rightarrow$ и $A + B \rightarrow$ (где A — атом, B и M — молекулы), протекающих в струе, с применением метода ЭПР.

Во многих известных нам работах пользовались методикой, описанной в работе [3]. Помимо основной реакции, когда к атомам A подаются молекулы B , исследуется еще рекомбинация атомов A , когда вместо B подается равное количество инертного газа.

В настоящей работе предлагается методика исследования методом ЭПР кинетики элементарных реакций в струе для реакций типа



Уравнение кинетики расхода атомов A при большом избытке B над атомарным A имеет следующий вид [5]:

$$D \frac{d^2(A)}{dx^2} - V \frac{d(A)}{dx} - [k(B) + k_2](A) = 0, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии атомов A в струе инертного газа; (A) , (B) — концентрации атомов A и молекул B ; x — продольная координата; V — скорость струи.

А и В сильно разбавлены инертным газом, так что гомогенной рекомбинацией атомов А можно пренебречь.

Интегрируя уравнение (1) при граничных условиях

$$x = 0 \quad (A) = (A)_0$$

$$x = \infty \quad (A) = 0,$$

получаем

$$A = A_0 \exp - \frac{xV}{2D} \left(\sqrt{1 + \frac{4k^*D}{V^2}} - 1 \right), \quad (2)$$

где $k^* = k(B) + k_2$ [5].

Таким образом, концентрация атомов при данной температуре есть функция от параметров

$$A = \varphi(A_0, V, x, B, k, k_2, D).$$

1. При незначительной диффузии, варьируя количеством В, оставляя постоянными остальные параметры, получаем

$$\ln \frac{(A)_1}{(A)} = k \Delta(B) \frac{x}{V}, \quad (3)$$

где $(A)_1$ — концентрация атомов А, когда $(B) = (B)_1$. $\Delta(B) = (B) - (B)_1$ [14].

Уравнение (3) применимо при условии $(B) \gg (A)$, а также $\frac{k^*D}{V^2} \ll 1$. При учете продольной диффузии [4] вместо уравнения (3) получаем следующее выражение:

$$\frac{1}{\Delta B} \ln \frac{(A)_1}{(A)} = k \frac{x}{V} - \frac{k^2}{V^2} Dx [(B) + (B)_1]. \quad (4)$$

Предполагается, что атомы А расходуются в основном по реакции (1).

Уравнение (4) отличается от уравнения, приведенного в работе [4], тем, что вместо $(A)^\circ$ стоит (A) , $((A)^\circ$ — концентрация, когда вместо В подается равное количество инертного газа), а вместо $(B) - \Delta(B)$ в левой и $(B) + (B)_1$ — в правой части уравнения.

2. При незначительной диффузии, варьируя давлением в реакционном сосуда, оставляя постоянным расход (A) и (B) , т. е.

$$T, \frac{(A)_0}{p}, \frac{(B)_0}{p}, V \cdot p, x = \text{const},$$

будем иметь

$$\ln \frac{(A)}{p} = \ln \frac{(A)_0}{p} - kap^2 - kbp, \quad (5)$$

где $a = \frac{(B)x}{p^*V}$ и $b = \frac{x}{V \cdot p}$ — постоянные величины. k и k_2 можно отыскивать методом наименьших [11] или средних квадратов [12], как параметры квадратичной функции

$$y = \alpha p^2 + \beta p + \gamma.$$

Для быстрых реакций $k(B) \gg k_2$ можно написать

$$\ln \frac{(A)}{p} = \ln \frac{(A)_0}{p} - k\alpha p^2 \quad (6)$$

Уравнение (5) для удобного графического отображения целесообразнее видоизменить следующим образом:

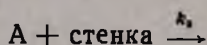
$$\frac{\ln \frac{(A)_1 p}{(A)_1 p_1}}{p - p_1} = k\alpha (p + p_1) + k_2 b \quad (7)$$

$(A)_1$ — концентрация атомов A при давлении p_1 .

Во всех уравнениях вместо (A) можно подставить его относительное значение.

Уравнения, аналогичные (3), (4) и (6), можно получить для реакции типа $A + B + M \rightarrow$

Для реакции типа



с учетом диффузии, получим

$$\frac{\ln \frac{(A)p_1}{(A)_1 p}}{p - p_1} = -k_2 b + k_2^2 D_0 c (p + p_1), \quad (8)$$

где D_0 — коэффициент диффузии при давлении $p_0 = 760$ мм рт. ст.;

$c = \frac{p_0 x}{p^3 V^2}$ — постоянная величина.

Без учета диффузии с варьированием расхода при постоянном давлении, т. е. когда x , $(A)_0 = \text{const}$, уравнение имеет следующий вид:

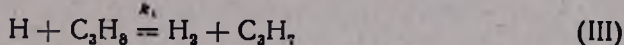
$$\ln(A) = \ln(A)_0 - k_2 \frac{x}{V} \quad (9)$$

Применение этого уравнения особенно целесообразно в тех случаях, когда давление нужно оставить постоянным, например, для атомов кислорода, азота. Варьированием давления в работах [6, 7] были исследованы рекомбинации атомов кислорода и водорода без учета диффузии.

Экспериментальная часть

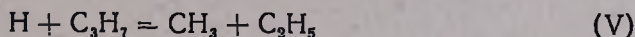
Предлагаемой методикой была изучена кинетика реакции атомарного водорода с пропаном с применением метода ЭПР. Атомарный водород получался в струе смеси H_2 и He при помощи высокочастотного разряда. Из зоны разряда газ через сопло поступал в зону реакции, куда через боковое сопло вводился пропан. Конец реакционной трубки прохо-

дил через цилиндрический резонатор спектрометра ЭПР ГМ ИОХ, над которым помещалась электропечь. Аппаратура и ход опытов более подробно описаны в [6, 7, 13]. Варьируя давление в реакционном сосуде, измеряли относительные концентрации атомов Н спектрометром ЭПР. В условиях малой продольной диффузии атомов Н кинетика реакции



описывается уравнением (5), где (В)—концентрация пропана.

В работах [4, 8, 9, 10] показано, что при малых давлениях за реакцией (III) следуют быстрые реакции



так что на каждую прореагировавшую молекулу пропана расходуется 6 атомов Н и, следовательно, в уравнении (6)

$$k = 6k_1.$$

Объемная скорость газов, соответствующая нормальным условиям, поддерживалась постоянной в каждой серии опытов.

В наших опытах мольная доля атомов Н на входе в реактор оставалась постоянной, т. е. выполнялось условие $\frac{(H)_0}{p} = \text{const}$. Давление варьировалось изменением скорости откачки выходным краном. Чтобы убедиться, что $(H)_0 = \text{const} \cdot p$ в зоне $x = 0$, была измерена концентрация в зависимости от давления. На рис. 1 показана зависимость $(H)^0$ от p . Было показано, что зависимостью ширины линии спектров атома Н от давления в наших опытах можно пренебречь.

Давление газа измерялось в зоне реакции с точностью 0,003 мм рт. ст. при помощи мембранного манометра. Давление измерялось также в секции разряда, где оно было на 6—7 мм рт. ст. выше, чем перед зоной реакции. Измерения показали, что перепадом давления в реакционном сосуде можно пренебречь. Скорости потоков газов измерялись реометрами. С целью уменьшения рекомбинации кварцевый сосуд был обработан плавиковой кислотой [7]. Смесь водорода с гелием и пропан подавались из газометров. Смесь пропана с гелием при 360° К подавалась из колб через магнитный клапан. Содержание Н₂ в смеси, подаваемой в разряд, составляло 0,5%. Количество пропана превышало количество атомарного водорода в 6—8 раз. Зона постоянной температуры намного длиннее участка падения температуры. В наших расчетах было использовано уравнение (5).

На рис. 2 показана зависимость (H) от давления для реакции водорода с пропаном. На рис. 3 отражена зависимость $\ln \frac{(H)p_1}{(H)_1 p}$ от $p + p_1$. В хорошем согласии с уравнением (7) зависимость имеет прямой характер. Из наклона прямых была рассчитана константа скорости k_1 реакции (III). Из отрезков, отсекаемых на оси ординат этими прямыми, было определено значение константы гетерогенной рекомбинации в присутствии пропана.

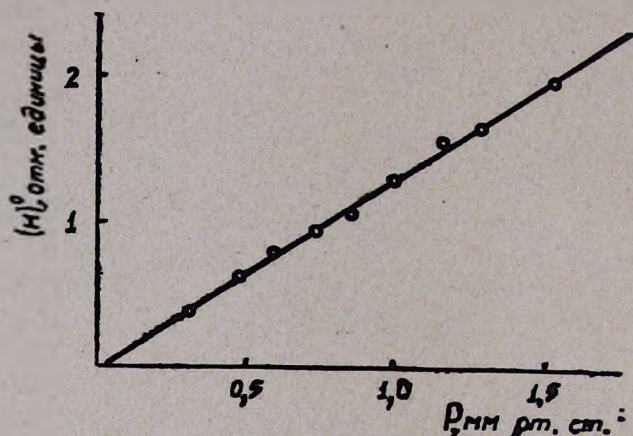


Рис. 1. Зависимость относительной концентрации водорода от общего давления.

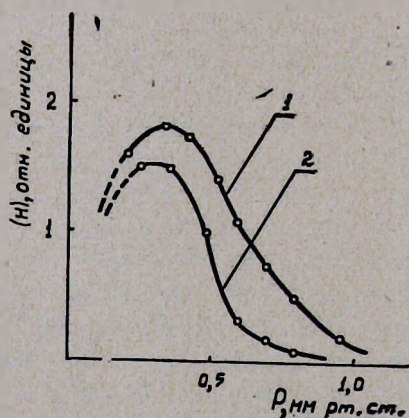


Рис. 2. Зависимость относительной концентрации водорода (H) от общего давления P в зоне резонатора:
1 — 300; 2 — 360°K.

Для сравнения k_1 была определена также по другой известной методике, описанной в работах [1—4]. В таблице эти значения обозначены через k'_1 .

В этой методике уменьшение концентрации атомов водорода регистрировалось как при подаче в реактор пропана, так и при подаче равного ему количества гелия.

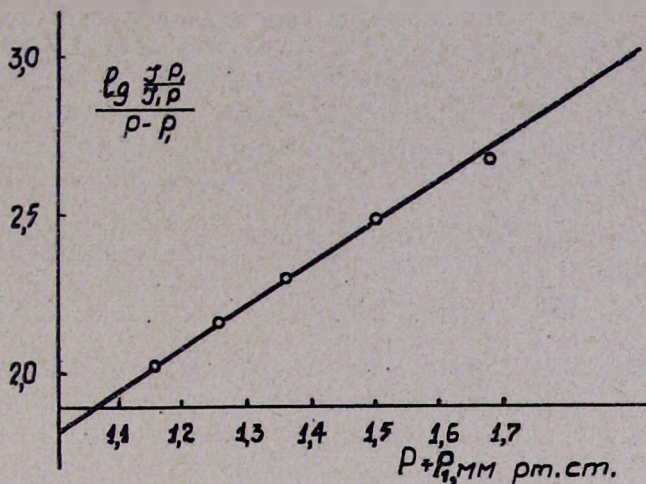


Рис. 3. Зависимость $\lg \frac{I P_1}{I_1 P} \frac{P}{P - P_1}$ от $P + P_1$ при 300°K. I — интенсивность линии ЭПР спектра атомов водорода.

Как видно из таблицы, константы скорости реакций, определенные по нашей методике, совпадают с константами, определенными по известной методике [3]. Эти результаты согласуются также с литературными данными [4,9]. При высоких температурах, когда $k_2 \ll k$ (C_3H_8), для расчета использовалось уравнение (6). Из зависимости $\ln \frac{(H)}{P}$ и P^2 была рассчитана k . Полученная величина отличалась от значения, рассчитанного по уравнению (5) на 30% при 295 и 300°K и на 10% при 360°K, что и следовало ожидать, т. к. при низких температурах величина k_2 сравнима с величиной k (RH).

Таблица

Температура, °K	$k_1 \cdot 10^{15}$, см ³ /молек·сек	$k_1' \cdot 10^{15}$, см ³ /молек·сек	k_2 , 1/сек
295	1,00	1,10	0,9
300	1,20	1,25	1,1
360	7,40	7,45	27,0

Предложенная нами методика дает возможность изучить кинетику и определить константы всех реакций, для которых применима общеизвестная методика Clyne и Trush [3].

Преимуществом методики является легкость выполнения (нет необходимости каждый раз подавать то гелий, то молекулярное вещество), быстрота оценки результатов, а также и то, что помимо определения константы скорости изучаемой реакции, определяется и константа гетерогенной рекомбинации атомов А, причем в отличие от других методов, k_1 измеряется в присутствии реагирующего вещества М. Наконец, важным преимуществом является то, что ею можно исследовать кинетику реакций, для которых константа скорости гетерогенной рекомбинации атомов А в присутствии В отличается от константы в присутствии инертного газа.

Выражаю свою искреннюю благодарность А. М. Чайкину за ценные замечания.

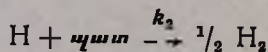
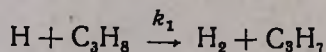
ԷՊՌ ՄԵԹՈԴՈՎ ՇԻԹՈՒՄ ՏԱՐՐԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅԱՆ ՄԵԹՈԴԻԿԱ

Յ. Հ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ

Մշակված է էՊՌ մեթոդով շիթում $A+B \rightarrow k A + \text{պատ} \rightarrow$ (որտեղ A -ն՝ ատոմ է կամ ռադիկալ, B -ն՝ մոլեկուլ) տիպի տարրական ռեակցիաների արագության հաստատունների որոշման մեթոդիկա:

A -ի և B -ի հաստատուն ծախսի պայմաններում ռեակտորում ճնշումը փոխելով գրանցվում է A ատոմների էՊՌ սպեկտրը: Այդ չափումների և դուրս բերված հավասարումների օգնությամբ որոշվում են տարրական ռեակցիաների արագության հաստատունները:

Այս մեթոդիկայով $298-350^\circ\text{K}$ շերմաստիճանային միջակայքում չափված են



ռեակցիաների արագության հաստատունները:

THE APPLICATION OF ESR METHOD FOR THE STUDY OF THE KINETICS OF ELEMENTARY REACTIONS IN FLOW SYSTEMS

F. H. GRIGORYAN

By recording the ESR spectrum of atoms of free radicals in flow systems rate constants of the reactions $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_7$ and $\text{H} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$ are determined for the temperature interval $298-350^\circ\text{K}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. A. Westenberg, N. De-Naas, J. Chem. Phys, 46, 490 (1967).
2. A. A. Westenberg, N. De-Naas, Proc. Roy. Soc., A 302, 311 (1967).
3. M. A. Clyne, B. A. Trush, Proc. Roy. Soc., A 275, 599 (1963).
4. В. В. Азатян, С. Б. Филипов, М. М. Хачатрян, Кин. и мат., 12, 5 (1971).
5. В. Н. Кондратьев, Определение констант скорости газозфазных реакций, Изд. «Наука», 1971.
6. В. В. Азатян, С. Б. Филипов, Л. Б. Романович, Кин. и мат., 9, 1188 (1968).
7. В. В. Азатян, Ф. А. Григорян, С. Б. Филипов, Кинт. и мат., 6, (1972).
8. H. A. Kazmi, R. J. Difendorf, D. J. Le Roy, Canad. J. Chem., 41, 690 (1963).
9. H. A. Kazmi, L. S. Le Roy, Canad. S. Chem., 42, 1145 (1964).
10. H. S. Shiff, E. W. R. Steacie, Canad. J. Chem., 29, 1 (1951).
11. Л. З. Рудинский, Математическая обработка результатов эксперимента, Изд. «Наука», М., 1971, стр. 63.
12. Б. П. Демидович, И. А. Марон, Э. З. Шувилова, Численные методы анализа, Изд. «Наука», М., 1967.
13. В. В. Азатян, С. Б. Филипов, ДАН СССР, 184, 625 (1969).
14. Э. Н. Саркисян, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1969.