

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.124+539.196.2+536.48

МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ АТОМОВ
 И РАДИКАЛОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ
 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭПР

В ряде случаев представляет интерес изучение реакций атомов и радикалов при низких температурах. Это касается, в частности, реакций с отрицательной или слабой температурной зависимостью скорости. В этих целях можно применять конструкцию сосуда (рис.), использованную в настоящей работе для изучения кинетики гетерогенной рекомбинации атомов Н и О методом ЭПР. Реактором служила кварцевая трубка 1,

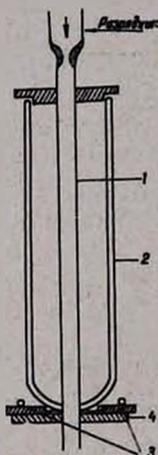


Рис. 1 — реактор, 2 — сосуд Дьюара, 3 — медная трубка, 4 — верхняя крышка резонатора.

впаянная в кварцевый сосуд Дьюара 2. Последний заполнялся охлаждающей смесью из сухого льда и ацетона. Конец реакционной трубки проходил через резонатор спектрометра ЭПР-2—СП78. Во избежание запотевания резонатора через медную трубку 3 впаянную на верхней крышке резонатора 4, пропусклась вода комнатной температуры. Атомы Н и О получались при помощи разряда (13,6 мггц) в струе смеси соответствующих молекулярных веществ с гелием. Время реакции варьировалось путем изменения скорости струи и давления газа при постоянной длине реакционной зоны и постоянных количествах подаваемых в разряд компонентов, как описано в [1, 2]. Рекомбинация изучалась на поверхности реактора, обработанной плавиковой кислотой. Роль про-

дольной диффузии была незначительной, о чем свидетельствует выполнение неравенства [3,4]

$$\frac{kD}{V^2} \ll 1, \quad (1)$$

где k — константа скорости реакции, D — коэффициент диффузии, V — линейная скорость струи. Концентрации атомов Н и О не превышали 10^{14} частиц/см³, давление (P) смеси 1,8 тор. Это позволяло пренебречь рекомбинацией в объеме.

Константа скорости определялась по выражению [5,6]

$$\ln\left(\frac{J}{P}\right) = C - kt, \quad (II)$$

где J —относительная интенсивность линии в спектре ЭПР рекомбинирующих атомов (в случае атомов O —интегральная относительная интенсивность [5]), t —время реакции, равное отношению длины зоны реакции к скорости струи (V), C —постоянная. В хорошем согласии с этим уравнением во всех сериях опытов $\ln(J/p)$ зависит от t линейно. При -75° средние величины k , определенные из угловых коэффициентов этих прямых, равны $0,95 \pm 0,2$ и $3,6 \pm 0,4 \text{ сек}^{-1}$ для атомов H и O , соответственно. При 20° значения k равны $1,1 \pm 0,2$ и $3,7 \pm 0,4 \text{ сек}^{-1}$. Слабое уменьшение k с понижением температуры можно объяснить растущей ролью физической адсорбции при низких температурах.

Методику варьирования времени реакции путем изменения линейной скорости струи при постоянной длине реакционной зоны ранее мы использовали также для изучения гомогенных би- и тримолекулярных реакций атомов H , D и O , в том числе реакций с этаном [1] и пропаном [7]. При этом в случае необходимости учитывалась продольная диффузия.

Именно эта методика варьирования времени реакции позже использовалась в статье [8]. Вместе с тем, однако, автор совершенно неправильно отождествляет описанную нами методику с методикой работ [3,9]. В отличие от наших работ, в [3,9] варьирование времени реакции достигалось путем изменения длины зоны реакции. С этим различием в методиках связаны также существенные различия в конструкциях экспериментальных установок.

Автор статьи [8], упоминая наши работы [1,2] по изучению рекомбинации атомов H и O , где варьировалось давление, неправильно утверждает, будто в случае атомов O и N «давление нужно оставить постоянным». Очевидно, что в этом нет никакой необходимости, т. к. если ударное уширение ощутимо, то в расчетах можно использовать интегральные (в данном случае относительные) интенсивности линий в спектре. Именно так мы и поступали при изучении реакции атомов O , о чем специально было сказано в [5,6]. Кроме того, хорошо известно (напр. [10]), что в отличие от атомарного кислорода, атомы N и H не имеют орбитального момента. Поэтому в условиях работ [1—8] ударное уширение в спектрах атомов N и H настолько мало, что в спектрометрах типа использованных нами (и в [8]) варьирование давления не изменяет ширину спектральных линий. Все это обстоятельно рассмотрено в литературе (напр., [5, 11, 12]).

В этой связи отметим, что поскольку без учета диффузии величина (x/V) есть время реакции (t), то выражение (9), приведенное вместе с упомянутым выше утверждением в [8], есть ни что иное, как обычное уравнение реакции первого порядка, известное из учебников физической химии. Для применения этого уравнения к реакциям в струе не требуется

постоянства x или начальной концентрации. То же самое об уравнении (5) в статье [8]: сократив величины P , стоящие под знаками логарифмов в обеих частях уравнения (и являющиеся поэтому лишними), и учитывая сделанные автором обозначения (a , b), видим, что это выражение совпадает, например, с уравнением (2) работы [3]. Эти уравнения сами по себе не могут определять недостатки или преимущества струевой методики, в которой x или скорость подачи молекулярного реагента постоянны.

Преимущества же описанной в [1,2] методики с постоянной x определяются простотой варьирования времени реакции и тем, что при этом исключается неопределенность, связанная с различной эффективностью рекомбинации на различных участках поверхности вдоль реакционного сосуда.

В. В. АЗАТЯН,
Е. И. ИНТЕЗАРОВА

Институт химической физики
АН СССР, Москва

Поступило 21 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Азатян, С. Б. Филиппов, ДАН СССР, 184, 625 (1969).
2. В. В. Азатян, С. Б. Филиппов, Л. Б. Романович, Кин. и кат., 9, 1188 (1968).
3. А. А. Westenberg, N. de Haas, J. Chem. Phys., 46, 490 (1967).
4. В. В. Азатян, ДАН СССР, 203, 137 (1972).
5. В. В. Азатян, А. Н. Баратов, Л. П. Вогман, З. Г. Дзоценидзе, М. Д. Мусеридзе, Материалы III Всес. совещ. по тушению пожаров, М., 1972.
6. В. В. Азатян, Ф. А. Григорян, С. Б. Филиппов, Кин. и кат., 13, 1389 (1972).
7. В. В. Азатян, С. Б. Филиппов, М. С. Хачатрян, Кин. и кат., 12, 5 (1971).
8. Ф. А. Григорян, Арм. хим. ж., 26, 194 (1973).
9. М. А. А. Clupe, В. А. Thrush, Proc. Roy. Soc., A-275, 544 (1963).
10. Э. В. Шпольский, Атомная физика, т. 2, Изд. технико-теоретич. литературы, М.—Л., 1950.
11. А. А. Westenberg, N. de Haas, J. Chem. Phys., 51, 5215 (1969).
12. М. С. Хачатрян, В. В. Азатян, Арм. хим. ж., 26, 177 (1973).