

УДК 541.144.8+546.221.1+547.313.2:

РЕАКЦИИ АТОМОВ ВОДОРОДА ПРИ ФОТОЛИЗЕ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ $H_2S-C_2H_4$

Д. М. АДИЛХАНЯН, Б. Г. ДЗАНТИЕВ и А. В. ШИШКОВ

Институт химической физики АН СССР, Москва
 Лаборатория химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 VIII 1974

Исследовано образование водорода и этана при фотолизе ($\lambda=2537\text{Å}$) смесей $H_2S-C_2H_4$. Определены отношения констант скоростей реакций:



$$\frac{K_1}{K_2} = 1,07 \pm 0,04, \quad \frac{K_3}{K_2} = 0,094 \pm 0,024.$$

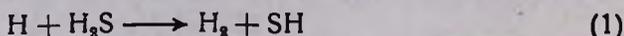
Рис. 2, библи. ссылок 13.

Разложение сероводорода $H_2S \rightarrow H + SH$ под действием УФ излучения неоднократно использовалось с целью получения атомарного водорода и исследования различного рода реакций атомов H [1, 2].

Методами флешфотолиза установлено [3, 4], что атомы H и радикалы SH образуются в первичном акте. Согласно [5], непрерывный спектр поглощения H_2S лежит в области 1859—2700 Å. Исходя из того, что $D_{H-SH} = 3,8 \text{ эв}$, можно считать, что при использовании излучения $\lambda = 2537 \text{ Å}$ ($E = 4,87 \text{ эв}$) между H и SH распределяется энергия $\Delta E = 0,9 \text{ эв}$. Поскольку первый электронный уровень радикала SH расположен слишком высоко (3,8 эв), а в [6] показано, что в этих условиях не возбуждаются также колебательные и вращательные степени, то ввиду значительного различия в массах H и SH ΔE локализуется в виде кинетической энергии атома H. Если $E[H] = 0,9 \text{ эв}$, то скорость соответствует энергии теплового движения при $T \approx 10^4 \text{ °K}$. Можно предположить, что такие «горячие» атомы H должны химически вести себя иначе, чем тепловые. Однако длительное время считалось, что быстрый процесс релаксации поступательной энергии приводит к термализации фотолизических атомов. Только в 1967 г. авторами работ [7,8] было обнаружено аномальное влияние акцепторов на скорость образования продуктов фотолиза и установлено, что при фотолизе H_2S атомы H не только образуются с высокой неравновесной энергией, но и реагируют как горячие, до термализации.

Отношение констант (сечений) $\nu = \frac{\sigma_i}{\sigma_j} = \frac{k_i}{k_j}$ конкурирующих

реакций атомов водорода и степень отклонений величины ν от известной для тепловых атомов могут служить мерой средней энергии горячих атомов Н*. В последнее время стали известны достаточно надежные значения констант реакций тепловых атомов Н с H₂S и C₂H₄.



С другой стороны, в данных о $\frac{K_1}{K_2}$ при фотолизе наблюдается противоречие. Величина $\nu = \frac{K_1}{K_2}$, по данным разных авторов [9—11], изменяется в пределах 1—2,1.

В настоящей работе исследован фотолиз H₂S—C₂H₄ с целью определения отношений констант скоростей реакций первичных атомов Н^o с H₂S и C₂H₄ и сопоставления с данными, известными для тепловых атомов Н.

Фотолиз проводили под действием света ртутной лампы ДРТ-375, спектр испускания которой определен с помощью монохроматора ВМР-2 и соответствует области $\lambda = 1849\text{—}3015\text{ м}$. Наибольшую интенсивность имеет линия $\lambda = 2537\text{ \AA}$.

Исследование фотолиза газообразного сероводорода и бинарных смесей сероводород—этилен проводилось в статических условиях при комнатной температуре. Для облучения использовалась кювета объемом 115 см³, в торце которой впаяно окошко из оптического кварца. Давление сероводорода во всех опытах составляло 100 тор.

Экспериментальное определение соотношения линий в спектре лампы и сопоставление измеренного коэффициента экстинкции сероводорода с литературными значениями указывают, что в кювету сквозь окошко проникает свет в основном с $\lambda = 2537\text{ \AA}$. В этой области длин волн C₂H₄ является прозрачным и не подвергается разложению. Отсутствие заметного разложения C₂H₄ за 10 мин. (время фотолиза) контролировалось экспериментально. Таким образом, C₂H₄ играет только роль вещества, конкурирующего с H₂S за атомы водорода.

Выходы продуктов фотолиза—водорода и этана, измеряли газохроматографически на стандартном хроматографе «Цвет-1» с колонкой длиной 2 м, наполненной силикагелем КСК-2. Разделение проводили при 70°, газ-носитель—аргон. Водород определяли с помощью детектора по теплопроводности, а этан—пламенно-ионизационного детектора. Чистота исходных газов проверялась хроматографически.

Продуктами фотолиза газообразного сероводорода являются водород и сера. Экспериментально изучалась окорость образования молекулярного водорода. При фотолизе бинарной системы сероводород—этилен количественно измерялись выходы водорода и этана. Бутан в детектируемых количествах среди продуктов обнаружен не был.

Эксперименты по фотолизу смесей H₂S—C₂H₄ проводились в диапазоне концентраций олефина 0—80 мол. %.

Скорости образования водорода и этана определялись из линейных участков кинетических кривых накопления.

Зависимость скоростей образования продуктов фотолиза от концентрации этилена представлена на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что с увеличением концентрации этилена в смеси уменьшается скорость образования водорода и одновременно возрастает выход этана. Следует отметить, что с точностью в среднем лучшей, чем $\pm 10\%$, наблюдается сохранение материального баланса, т. е. уменьшение скорости образования водорода компенсируется соответствующим возрастанием скорости образования этана ($-\Delta W_{H_2} = \Delta W_{C_2H_6}$).

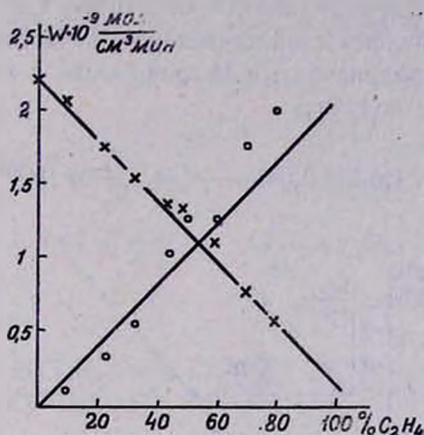
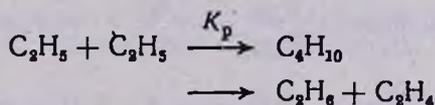


Рис. 1. Зависимости скоростей образования водорода и этана при фотолизе $H_2S-C_2H_4$ от концентрации этилена $P_{H_2S} = 100 \text{ тор}$, $t = +20^\circ$, $x - W_{H_2}$, $o - W_{C_2H_6}$.

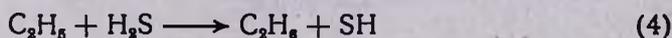
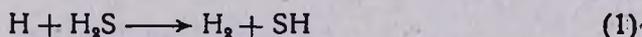
Наличие материального баланса по атомам H^o и отсутствие среди продуктов бутана указывают на то, что при фотолизе смесей $H_2S-C_2H_4$ не имеют места квадратичные процессы



Образование этана происходит только в результате реакции



Из кинетического анализа схемы



с учетом постоянства скорости генерации атомов H^o ($P_{H_2S} = \text{const}$) следует, что

$$\frac{W_{H_2}^{(1)}}{W^0 - W_{H_2}^{(1)}} = \frac{K_1}{K_2} \frac{[H_2S]}{[C_2H_4]} + \frac{K_3}{K_2} \quad (I)$$

$$\frac{W_{H_2}}{W_{C_2H_6}} = \frac{K_1}{K_2} \frac{[H_2S]}{[C_2H_4]} + \frac{K_3}{K_2}, \quad (II)$$

где $W_{H_2}^0$ и $W_{H_2}^{(I)}$ — скорости образования водорода при фотолизе чистого сероводорода и в присутствии этилена, соответственно, W_{H_2} , $W_{C_2H_6}$ — скорости образования водорода и этана.

Опытные данные в координатах аноморфоз I и II имеют линейный характер. Одна из зависимостей приведена в качестве примера на рис. 2. Анализ данных в координатах I и II графически и методом наименьших квадратов позволяет получить

$$\nu = \frac{K_1}{K_2} = 1,07 \pm 0,04, \quad \nu' = \frac{K_3}{K_2} = 0,094 \pm 0,024$$

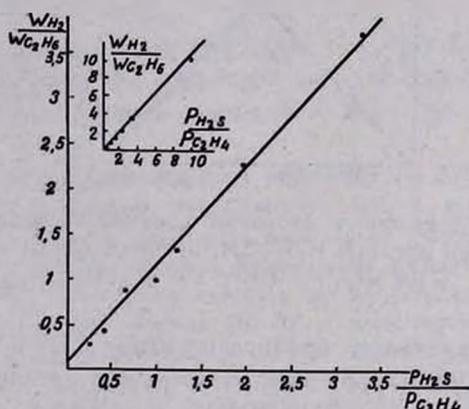


Рис. 2. Зависимость $\frac{W_{H_2}}{W_{C_2H_6}}$ от $\frac{P_{H_2S}}{P_{C_2H_4}}$ при фотолизе $H_2S-C_2H_4$.

Величина ν хорошо согласуется с более ранним определением [9], но ν' заметно меньше.

Из литературы известны значения K_1 , K_2 , K_3 для тепловых атомов водорода:

$$K_1 = 0,72 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{мол} \cdot \text{сек} [12], \quad K_2 = 1,36 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{мол} \cdot \text{сек} [13].$$

$$K_3 \approx 10^{-17} \text{ см}^3/\text{мол} \cdot \text{сек}$$

Тогда при комнатной температуре

$$\frac{K_1}{K_2} \approx 0,53, \quad \frac{K_3}{K_2} \approx 10^{-5}$$

Эта величина заметно отличается от величины ν , определенной в настоящей работе, что указывает на роль в механизме фотолиза смесей $H_2S-C_2H_4$ нетермализованных горячих атомов с неравновесной энергией.

$H_2S-C_2H_4$ ԲԻՆԱՐ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՖՈՏՈԼԻԶԻ ԺԱՄԱՆԱԿ ՋՐԱՆԵՆԻ ԱՏՈՄԻ ՌԵԱԿՑԻՍՆԵՐ

Ջ. Մ. ԱԴԻԼՇԱՆԻԱՆ, Բ. Գ. ԴԶԱՆՏԻԵՎ և Ա. Վ. ՇԻՇԿՈՎ

Ուսումնասիրված է H_2S -ի և C_2H_4 -ի խառնուրդների ֆոտոլիզում ($\lambda = 2537 \text{ \AA}$) ջրածնի և էթանի առաջացումը: Որոշված է հետևյալ ռեակցիաների արագութիւնն հաստատունների հարաբերութիւնը՝



$$\frac{K_1}{K_2} = 1,07 \pm 0,04, \quad \frac{K_3}{K_2} = 0,094 \pm 0,024$$

REACTIONS OF HYDROGEN ATOMS DURING THE PHOTOLYSIS OF BINARY SYSTEMS $H_2S-C_2H_4$

J. M. ADILCHANIÄN, B. G. DZANTIEV and A. V. SHISHKOV

The formation of hydrogen and ethane during the photolysis ($\lambda=2537 \text{ \AA}$) of mixtures of H_2S and C_2H_4 has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. R. Wooley, R. J. Cvetanovic, J. Chem. Phys., 50, 4697 (1969).
2. B. de B. Darwent, V. J. Krasnansky, Symp. Combust., 7th, London, 1958, 3 (1959).
3. D. A. Ramsay, J. Chem. Phys., 20, 1920 (1952).
4. G. Porter, Discussions Faraday Soc., 9, 60 (1951).
5. C. F. Goodeve, N. O. Stein, Trans Faraday Soc., 27, 393 (1931).
6. R. G. Gann, J. Dubrin, J. Chem. Phys., 47, 1867 (1967).
7. Б. Г. Дзантиев, А. В. Шишков, ХВЭ, 1, 111, 192 (1967).
8. B. de B. Darwent, R. L. Wadlinger, Sr. M. J. Allard, J. Phys. Chem., 71, 2346 (1967).
9. Б. Г. Дзантиев, А. В. Шишков, ХВЭ, 1, 192 (1967).
10. B. de B. Darwent, R. Roberts, Discussions Faraday Soc., 14, 55 (1953).
11. R. R. Kuntz, J. Phys. Chem., 71, 3343 (1967).
12. M. J. Kurylo, N. C. Peterson, W. Braun, J. Chem. Phys., 54, 943 (1971).
13. M. J. Kurylo, N. C. Peterson, W. Braun, J. Chem. Phys., 53, 2776 (1970).