

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127

ГЕТЕРОГЕННАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ РАДИКАЛОВ HO_2
 НА ПОВЕРХНОСТИ, ОБРАБОТАННОЙ HF.

К. Г. ГАЗАРЯН и Т. А. ГАРИБЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 XII 1976

До настоящего времени константа гетерогенной гибели радикалов HO_2 на поверхности, обработанной HF, не была непосредственно определена. В работе [1] сделана оценка энергии активации гетерогенной гибели радикалов HO_2 , полученных при окислении формальдегида на разных поверхностях. В работе [2] при исследовании распада H_2O_2 косвенным путем были оценены вероятности захвата (e) радикалов HO_2 различными поверхностями.

В настоящей работе при изучении стадии зарождения цепи в реакции окисления водорода с помощью кинетического метода вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР [3] удалось непосредственно измерить константу гетерогенной гибели радикалов HO_2 на поверхности, обработанной HF в интервале 698—793°C.

Исследования проводились при низком давлении ($P = 0,1$ тор, смесь $\text{H}_2:\text{O}_2:10\text{CO}_2$) и больших линейных скоростях, в кварцевом реакторе ($d = 0,8$ см, $l = 8$ см) по методике, описанной в [3].

На рисунке приведена кинетика накопления радикалов HO_2 при разных температурах. Исследования проводились в условиях сохранения линейной зависимости количества накопленных радикалов HO_2 от времени эксперимента. Как видно из рисунка, скорость накопления радикалов HO_2 при очень малых τ_k растет линейно со временем контакта, затем наблюдается замедление скорости с выходом на стационарный режим. Такое поведение связано с тем, что при очень малых τ_k скорость зарождения значительно больше скорости гибели радикалов HO_2 . По мере увеличения времени контакта происходит выравнивание скоростей зарождения и гибели радикалов на стенке реакционного сосуда и скорость накопления радикалов HO_2 достигает постоянного значения.

Таким образом, скорость накопления радикалов HO_2 можно описать уравнением

$$\frac{d[\text{HO}_2]}{dt} = W_0 - K_r [\text{HO}_2] \quad (1)$$

где W_0 — скорость зарождения радикалов HO_2 , K_r — константа скорости их гетерогенной гибели.

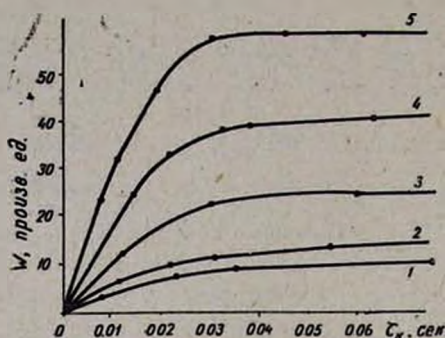


Рис. Кинетика накопления радикалов HO_2 при давлении 0,15 тор:
1 — 698; 2 — 717; 3 — 740; 4 — 759; 5 — 793°C.

При начальных условиях $t = 0$, $[\text{HO}_2] = 0$ после интегрирования уравнения (1) имеем

$$[\text{HO}_2]_{\text{тек}} = \frac{W_0}{K_r} (1 - e^{-K_r t}) \quad (2)$$

Так как в области стационарных концентраций $W_0 = W_{\text{гиб}}$, а $W_{\text{гиб}} = K_r [\text{HO}_2]_{\text{стац}}$

$$[\text{HO}_2]_{\text{тек}} = [\text{HO}_2]_{\text{стац}} (1 - e^{-K_r t}) \quad (3)$$

логарифмируя уравнение (3), имеем

$$\ln \{[\text{HO}_2]_{\text{стац}} - [\text{HO}_2]_{\text{тек}}\} = \ln [\text{HO}_2]_{\text{стац}} - K_r t$$

Из зависимости $\ln \{[\text{HO}_2]_{\text{стац}} - [\text{HO}_2]_{\text{тек}}\}$ от t для каждой из исследуемых температур определялась $K_{\text{гиб}}$, а энергия активации гибели радикалов HO_2 на поверхности, обработанной HF, была вычислена из зависимости $\lg K$ от $\frac{1}{T}$. Она оказалась равной $11,9 \pm 1$ ккал/моль.

Предэкспоненциальный множитель, вычисленный из экспериментальных данных, оказался равным $10^{4.4}$. Таким образом, в области темпе-

ратур 689—793°C константу гетерогенной гибели радикалов HO_2 можно представить в виде

$$K_r = 10^{4.4 \pm 0.15} \exp \left(-\frac{11900 \pm 1000}{RT} \right) \text{сек}^{-1};$$

Авторы выражают благодарность Ф. Г. Григоряну за участие в обсуждении полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 193, 123 (1970).
2. D. E. Hoare, G. B. Peacock, O. R. D. Ruxton, Trans. Far. Soc., 63, 2498 (1967).
3. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Ереван, 1975.