

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.2±547.261

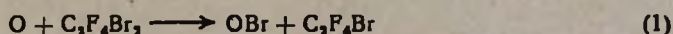
ИЗУЧЕНИЕ ГАЗОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА
 С ТЕТРАФТОРДИБРОМЭТАНОМ

Т. Г. МКРЯН, С. А. АРУТЮНЯН и Э. Н. САРКИСЯН

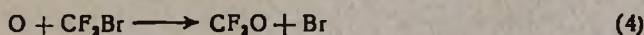
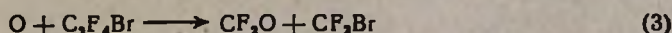
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 XII 1977

В струевых условиях, в температурном интервале 408—735°K методом ЭПР изучена реакция



Проведено хроматографическое разделение продуктов реакции с последующей масс-спектрометрической идентификацией отдельных компонентов. Исходя из этих данных предположено, что за (1) следуют быстрые реакции



С учетом этих реакций получено следующее выражение константы скорости реакции (1)

$$k_1 = (4,8 \pm 2,0) \cdot 10^{11} \exp(-5900 \pm 500/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 2.

В продолжение исследований элементарных реакций ингибиторов процессов горения с различными активными центрами в настоящей работе предпринято прямое количественное изучение реакции $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ с атомарным кислородом.

Ранее нами было показано [1], что аналогичная реакция с CF_3Br сравнительно медленная и может быть ответственной за ингибирование лишь в пламенах, очень бедных горючим, и при температурах выше 1000°K.

В литературе практически нет данных относительно реакции $\text{O} + \text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{F}_4\text{Br} + \text{OBr}$ (1). Однако исходя из наших результатов по относительной реакционной способности CF_3Br и $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ с атомами

Н [2] можно было предположить, что реакция (1) окажется быстрее реакции $O + CF_3Br$.

Использованная в работе методика подробно описана ранее [1,2]. Измерения проводились на струевой вакуумной установке с автоматическим поддержанием потоков заданных смесей. Температурный интервал измерений 408—735°K, линейные скорости струи составляли 5,6—21 м/сек, давление в реакторе 1,4—2,6 тор, t контакта $9 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}$ сек.

В связи с относительно малыми временами контакта возникает вопрос о соотношении времен смешивания реагентов (гомогенизация системы) и протекания реакции. Если максимальное время смешивания определить как время поперечной диффузии атомов O от центра реакционной трубки до ее стенки, то окажется, что $\frac{t_{\text{смеш.}}}{t_{\text{реак.}}} = 8 \cdot 10^{-2} \ll 1$.

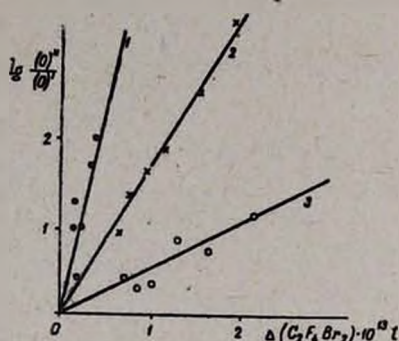


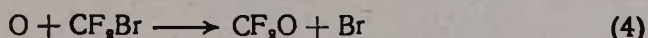
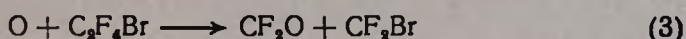
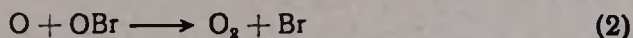
Рис. 1. Зависимость $\ln \frac{[O]''}{[O]'}$ от $\Delta(C_2F_4Br_2)t$ при температурах (°K): 1 — 735; 2 — 541; 3 — 517.

Таким образом, в условиях наших экспериментов гомогенизация системы происходит намного быстрее, чем прохождение системы через зону реакции. Для обеспечения протекания реакции по псевдопервому порядку эксперименты проводились при значительном избыточном содержании $C_2F_4Br_2$. Как и ранее [1,2], расчет константы скорости для данной температуры проводился по выражению

$$\ln \frac{[O]''}{[O]'} = bk_1 [(C_2F_4Br_2)^I - (C_2F_4Br_2)^{II}] \cdot t$$

На рис. 1 приведены зависимости $\ln \frac{[O]''}{[O]'}$ от $\Delta(C_2F_4Br_2)t$ для нескольких температур, из которых определялись произведения bk при разных температурах. Для определения стехиометрического коэффициента b , показывающего число расходуемых атомов O на каждую молекулу $C_2F_4Br_2$, был проведен анализ продуктов реакции. Замороженные за реакционной зоной продукты после размораживания хроматографически разделялись на колонке длиной 2 м, заполненной лоукилом, нанесенным на хроматон N. Отдельные компоненты идентифицировались масс-спектрометрически. Обнаружены массы 66(CF_2O), 80(Br), 260($C_2F_4Br_2$),

что свидетельствует о том, что за реакцией (1) следуют быстрые реакции



Атомы брома в дальнейшем рекомбинируют с образованием Br_2 . В продуктах реакции C_2F_4 не обнаружен. Предположение о частичном протекании реакции (3a) основано на заметном обесцвечивании конденсата после размораживания вследствие реакции $\text{C}_2\text{F}_4 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$. На основании этой схемы коэффициент b принят равным 4. В таблице приведены значения k_1 для различных температур.

Таблица

$T, ^\circ\text{K}$	$k \cdot 10^{14},$ $\text{см}^3 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
735	$11,5 \pm 2,2$
663	$6,7 \pm 1,0$
648	$4,5 \pm 0,6$
541	$4,3 \pm 0,5$
536	$3,5 \pm 0,4$
517	$1,5 \pm 0,3$
441	$1,5 \pm 0,4$
429	$0,87 \pm 0,2$
408	$0,34 \pm 0,15$

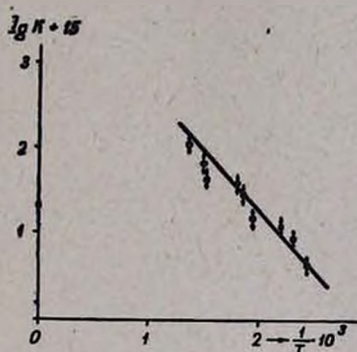
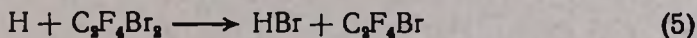


Рис. 2. Зависимость $\lg k$ от $\frac{1}{T}$.

На рис. 2 эти данные представлены в аррениусовских координатах. Рассчитанное по методу наименьших квадратов выражение для константы скорости реакции (1) с учетом $b=4$ имеет вид

$$k_1 = (1,8 + 2,0) \cdot 10^{13} \exp(-5900 + 500/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

Для реакции



нами было получено выражение

$$k_5 = (2,1 + 1,2) 10^{13} \exp(-3000 + 400/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

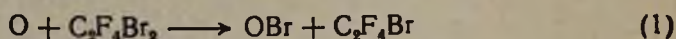
Сравнение этих двух выражений показывает, что в пламенах, развивающихся через атомы H и O , ингибирующее действие $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ обусловлено скорее реакцией (5), нежели (1).

Авторы выражают свою признательность Р. Т. Малхасяну за помощь в масс-спектрометрической идентификации продуктов.

ԱՏՈՄԱՐ ԹԹՎԱՄԵԼԻ ԳԱՋԱՅԱԶ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՏԵՏՐԱՅՏՈՐԴԻԲՐՈՄԷԹԱՆԻ ՀԵՏ

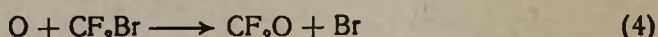
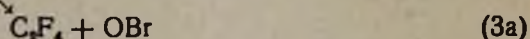
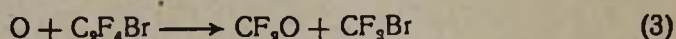
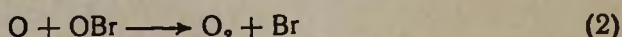
Տ. Գ. ՄԿՐՑԱՆ, Ս. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և է. Ն. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Շիթային պայմաններում 1,4—2,6 տոր ճնշումների տակ էՊՌ մեթոդով ուսումնասիրված է



ռեակցիան:

Կատարված է ռեակցիայի պրոդուկտների քրոմատոգրաֆիկ բաժանում: Առանձին կոմպոնենտները իզենտիֆիկացվել են մասս-սպեկտրոմետրիկ եղանակով: Ելնելով այդ տվյալներից ենթադրվում է, որ (1) ռեակցիային հետևելով են հետևյալ արագ ռեակցիաները՝



408—735°K ջերմաստիճանային տիրույթում ռեակցիայի արագության հաստատունի համար ստացվել է հետևյալ արտահայտությունը՝

$$k_1 = (4,8 \pm 2,0) \cdot 10^{12} \exp(-5900 \pm 500/RT) \text{ սմ}^3 \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{վրկ}^{-1}$$

INVESTIGATION OF GAS PHASE REACTION OF ATOMIC
OXYGEN WITH $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$

T. G. MKRIAN, S. A. HARUTYUNIAN and E. N. SARKISSIAN

The reaction $\text{O} + \text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2 \longrightarrow \text{OBr} + \text{C}_2\text{F}_4\text{Br}$ (1) was investigated in a flow system by an ESR method. The rate constant was measured in the temperature interval of 408—735°K from the expression

$$k = (4,8 \pm 2,0) \cdot 10^{12} \exp(-5900 \pm 500/RT) \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

The reaction products were separated chromatographically and all components were identified mass-spectrometrically.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. Г. Мкрян, С. А. Чобанян, Э. Н. Саркисян, А. Н. Баратов, Арм. хим. ж., 31, 72 (1978).
2. К. А. Абрамян, Э. Н. Саркисян, А. Н. Баратов, В. В. Азатян, А. Д. Петрова, Проблемы горения и тушения пожаров, Материалы IV Всесоюз. научно-практ. конференции, М., 1976, стр. 71.