

технических средств обеспечивают его адаптивность, совместимость и гибкость.

Минимальной машинной конфигурацией для функционирования пакета является стандартный комплекс ЕС ЭВМ, управляемый операционной системой ОС ЕС издания 4.1 и всех последующих изданий.

Авторы благодарны И. А. Вардамян за полезные обсуждения в процессе работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Моисеев Н. Н. — Математические задачи системного анализа. М., Наука, 1981.
2. Гольденберг М. Я., Крестинин А. В. — Численное интегрирование дифференциальных уравнений химической кинетики. Препринт ИХФ АН СССР, Черногловка, 1974.
3. Гонткоеская В. Т., Фурман Г. А., Озерковская Н. И. — Программа составления и численного интегрирования систем дифференциальных уравнений химической кинетики. Отчет. Черногловка, 1970. ИХФ АН СССР.
4. Павлов Е. М., Брин Э. Ф., Крестинин А. В. — О минимизации функционалов на решениях дифференциальных уравнений химической кинетики. В сб. «Математические проблемы химии». Новосибирск, ВЦ СО АН СССР, 1975, т. 1.
5. Мостовая Е. М., Нейгауз М. Г. — Кин. и кат., 1981, т. 22, вып. 3.
6. Снаговский Ю. С., Островский Г. П. — Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов. М., Химия, 1976, с. 196.
7. Казарян Э. У., Погосян С. С. — Планирование вычислительных схем с учетом предикатных условий. «Математические вопросы кибернетики и вычислительной техники», Тр. ВЦ АН АрмССР, Ереван, 1984, т. 13.

*Армянский химический журнал, т. 41, № II—2, стр. 104—107 (1988 г.)*

УДК 541.15 : 541.124.13 : 541.124.7

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГОМОГЕННОГО РАСПАДА АЗОМЕТАНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ CO<sub>2</sub> ЛАЗЕРА

А. А. СУКИАСЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН и С. Д. ИЛЬИН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса, Ереван  
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 VII 1987

В последнее время методом лазерного нагрева определены кинетические параметры реакций мономолекулярного распада ряда веществ [1]. Значения этих констант получены в условиях, исключающих влияние гетерогенных факторов.

Целью настоящей работы являлось определение кинетических параметров мономолекулярного распада азометана в гомогенных условиях. Интерес к количественным характеристикам этой реакции связан с тем, что азометан часто используется в качестве инициатора в процессах окисления и крекинга углеводородов. Кроме того, имеющиеся в литературе данные по константе скорости этой реакции противоречивы [2].

## Методика эксперимента и расчета

Кинетические параметры изучаемой реакции (энергия активации и предэкспоненциальный фактор) определены по методике [3, 4] путем сравнения с известной эталонной реакцией. Расчеты проводили по следующим формулам:

$$\lg K_{2\text{эфф}} = \frac{E_2}{E_1} \lg K_{1\text{эфф}} + B$$

$$B = \lg \frac{A_{02}}{E_2} - \frac{E_2}{E_1} \lg \frac{A_{01}}{E_1} - \left( \frac{E_2}{E_1} - 1 \right) \lg \frac{C}{V_0}$$

Индексы 1 и 2 относятся соответственно к эталонной и исследуемой реакциям;  $K_{\text{эфф}}$ —эффективные константы скорости,  $\text{с}^{-1}$ , отнесенные ко всему объему реактора  $V_0$ , хотя реакция протекает только в малой части реактора, в зоне лазерного луча;  $E$ —энергия активации реакции;  $A_0$ —предэкспоненциальный фактор;  $C$ —параметр, зависящий от объема лазерного луча в реакторе [1].

С изменением мощности лазерного излучения меняется температура газовой смеси в реакторе, следовательно, и эффективные константы скорости реакции. Графическое построение вышеприведенных уравнений в координатах  $\lg K_{2\text{эфф}} \sim \lg K_{1\text{эфф}}$  выражается в виде прямой с тангенсом угла наклона, равным  $E_2/E_1$ . Отрезок, отсекаемый от оси ординат, равен  $B$ . По известным  $E_1$  и  $\lg A_{01}$  найдены искомые  $E_2$  и  $\lg A_{02}$ . Данные о кинетических параметрах эталонной реакции взяты из [2].

АзOMETAN (AM) синтезирован по методу [5] и очищен многократным замораживанием при 233 и 193 К с последующим вакуумированием в затемненных сосудах. Чистоту определяли по давлению паров, ИК спектрам и газохроматографическим методом. Реакцию проводили в стеклянной кювете ( $l=100$  мм,  $d=40$  мм) с входными и выходными окнами из NaCl. Наблюдение за скоростью распада азометана вели хроматографически на колонке «Полисорб-1» в режиме пламенно-ионизационного детектора. В качестве эталонной реакции выбран мономолекулярный распад изопропилбромида (ИПБ). Исходный ИПБ многократно возгонялся и бралась средняя фракция. Чистоту проверяли по давлению паров, ИК спектрам, ЯМР спектроскопическим методом. Анализировался ИПБ хроматографическим методом на колонке «Chromaton-N-Super» в режиме пламенно-ионизационного детектора.

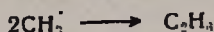
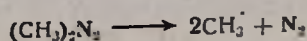
В качестве сенсibilизатора для поглощения излучения газового  $\text{CO}_2$  лазера к смеси добавлялись  $\text{SF}_6$  в количестве  $\sim 1,16$  кПа, азометан—66,6 Па, изопропилбромид  $\sim 66,6$  Па, буферный газ Ar  $\sim 32,0$  кПа.

Для лазерного нагрева использовался непрерывный  $\text{CO}_2$  лазер ИЛГН-703, работающий в режиме свободной генерации, мощность которого варьировали в пределах от 1 до 10 Вт. Диаметр лазерного луча составлял  $\sim 0,8$  см.



## Результаты и обсуждение

Распад азометана в вышеуказанных условиях описывается уравнением реакции первого порядка (рис. 1).



При столь низких давлениях  $P_{\text{AM}} = 66,6 \text{ Па}$  в наших условиях процесс распада не осложняется дальнейшими цепными реакциями. Подтверждением этому являются также опыты по добавкам ингибирующего газа—этилена  $\sim 666,5 \text{ Па}$ , который не оказывает какого-либо тормозящего действия на распад азометана.

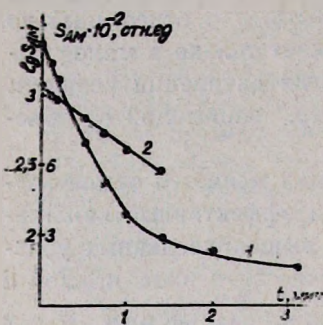
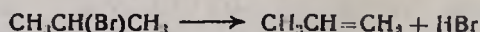


Рис. Кинетическая кривая мономолекулярного распада азометана (1) и его логарифмическая анаморфоза (2) при лазерном облучении мощностью  $2 \text{ Вт}$  смеси  $66,6 \text{ Па} + 1,16 \text{ кПа } \text{SF}_6 + 32 \text{ кПа } \text{Ar}$ .

Из литературных данных следует [6], что при общем давлении смеси выше  $\sim 13,3 \text{ кПа}$ , константа распада азометана не зависит от давления. Поэтому все опыты проводились при  $P_{\text{общ}} = 33,25 \text{ кПа}$ .

Известно, что эталонное вещество ИПБ распадается по реакции



Полученные кинетические данные распада ИПБ также подчиняются уравнению первого порядка. Кинетические данные по реакциям АМ и ИПБ обобщены в таблице. Коэффициент корреляции, рассчитанный из зависимости  $\lg K_2$  и  $\lg K_1$  по методу наименьших квадратов, составляет 0,994.

$$E_2/E_1 = 1,148 \pm 0,044 \quad B = 0,368 \pm 0,099$$

Зная  $E_1 = 200 \text{ кДж/моль}$  и  $\lg A_{01} = 13,62 \text{ с}^{-1}$  [2], находим параметры реакции распада азометана

$$E_2 \cong (230 \pm 8,8) \text{ кДж/моль}, \quad A_{02} = 10^{(13,26 \pm 0,5)} \text{ с}^{-1}$$

Таким образом, в гомогенных условиях константа скорости термического распада азометана имеет следующее значение:

$$K_p = 1,82 \cdot 10^{(15 \pm 1,5)} \exp \left[ - \frac{230 \pm 8,8 \text{ кДж/моль}}{RT} \right]$$

Кинетические данные по распаду АМ и ИПБ

| Мощность лазера, Вт | 1,2   | 2,4*            | 4*              | 5                | 5*    | 7,5*  | 10,5   |
|---------------------|-------|-----------------|-----------------|------------------|-------|-------|--------|
| $\lg K_2$           | -2,78 | -3,017<br>-3,16 | -2,65           | -0,966           | -2,06 | -1,76 | -0,144 |
| $\lg K_1$           | -2,85 | -3,07           | -2,576<br>-2,48 | -1,087<br>-1,189 | -2,08 | -1,76 | -0,58  |

\* При другой конфигурации лазерного пучка с использованием лазера ИЛГН-701. Остальные точки получены с лазером ИЛГН-703.

Значение энергии активации гомогенного распада азометана, полученное в настоящей работе ( $230 \pm 8,8$  кДж/моль), по сравнению с известными в литературе данными [2] незначительно выше, что, по-видимому, связано с особенностями применяемой методики «бесстеночного» реактора, исключающего влияние гетерогенных факторов. Следует отметить, что о влиянии поверхности на гомогенный распад азометана было отмечено в работе [6].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Молин Ю. А., Панфилов В. Н., Петров А. К. — Инфракрасная фотохимия. Новосибирск. Наука, СО АН СССР, 1985.
2. Веденев В. Н., Кибкало А. А. — Константы скорости газофазных мономолекулярных реакций. М., Наука, 1972.
3. Сидельников В. Н., Петров А. К., Рубцова Н. Н., Самонов Ю. Н., Молин Ю. Н. — Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1976, № 5, 33.
4. Saub W. M., Bauer S. H. — Intern. J. Chem. Kin., 1975, v. 7, p. 509.
5. Renaud R., Lelch L. C. — Can. J. Chem., 1954, v. 32, p. 545.
6. Steet C., Trotman-Dickenson A. F. — J. Chem. Soc., 1959, p. 975.