ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Б. Налбандян

**Измерение квантового выхода реакции окисления метана,
сенсibilизированной ртутью**

(Представлено И. И. Семеновым 28 IV 1948)

В предыдущем сообщении⁽¹⁾ нами было показано, что метан под действием резонансного излучения кварцево-ртутной лампы, в присутствии паров ртути заметным образом окисляется уже при комнатной температуре. Анализ газовых продуктов реакции показал, что основными продуктами окисления являются окись и двуокись углерода и вода. При повышении температуры скорость реакции возрастает в десятки раз по сравнению со скоростью, измеренной при комнатной температуре. При 520° С и давлении реагирующей смеси, равном 46 мм рт. ст. в условиях, когда термическая реакция практически отсутствует, свыше 50% метана под действием резонансного излучения возбужденных атомов ртути ($\lambda = 2537 \text{ \AA}$) превращается в СО и СО₂.

Для механизма реакции окисления метана представляет большой интерес измерение абсолютного квантового выхода реакции при различных температурах.

Именно это и является предметом настоящего исследования.

Методика и результаты экспериментов. Квантовый выход реакции γ , как известно, вычисляется из отношения числа прореагировавших молекул n за единицу времени к количеству поглощенных системой квантов света $n_1 = \frac{E}{h\nu}$ за тот же промежуток времени (E —количество поглощенной энергии в орган, $h\nu$ —величина поглощенного светового кванта).

Количество прореагировавших молекул метана за единицу времени при различных температурах вычислялось по количеству образовавшегося СО и СО₂, приведенных в таблице 1 предыдущей статьи. Количество поглощенных квантов света за тот же промежуток времени было измерено термостолбиком, состоящим из 16 термоэлементов, параллельно соединенных друг с другом и включенных в цепь чувствительного зеркального гальванометра с внутренним сопротивлением, рав-

ным сопротивлению термостолбика. Термостолбик перед работой был проградуирован по свече Гафнера, помещенной от него на расстоянии 1 м. При приемной поверхности термостолбика 21 мм², 1 см отклонения зайчика по шкале гальванометра, помещенного на расстоянии 1 м от последнего, соответствует $6,31 \cdot 10^{-7}$ кал/сек; учитывая, что поперечное сечение светового пучка, проходящего через кварцевый реакционный сосуд с плоскопараллельными окошками было равно диаметру сосуда (42 м.к), мы получаем, что 1 см перемещения зайчика соответ-

ствует энергия $E_1 = \frac{6,31 \cdot 10^{-7} \cdot 1385}{21} = 4,21 \cdot 10^{-5}$ кал/сек. Зная E_1

нетрудно, поместив термостолбик за реакционным сосудом, определить количество поглощенной световой энергии. Вначале при откачанном реакционном сосуде отмечалось отклонение l_1 см зайчика по шкале гальванометра. Затем реакционное пространство насыщалось парами ртути при 24° С, в соответствии с условиями опытов, подробно описанными в предыдущей работе, и снова отмечалось отклонение зайчика l_2 см. Разность $\Delta l = l_1 - l_2$, помноженная на величину E_1 , дает искомую величину E — общей энергии, поглощенной системой за единицу времени.

Предварительные опыты с исходными газами показали, что метан и кислород, а также их смесь в отсутствии паров ртути совершенно прозрачны для света, излучаемого кварцево-ртутной лампой. Многократно повторенные измерения показали, что при упругости паров, соответствующей 24° С, $\Delta l = 5$ см.

Таким образом для E получаем:

$$E = E_1 \Delta l = 4,21 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \simeq 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ кал/сек} = 8,7 \cdot 10^3 \text{ эрг/сек.}$$

Отсюда число поглощенных квантов света при 24° С равно

$$n_1 = \frac{E}{h\nu} = \frac{E \cdot \lambda}{hc} = \frac{8,7 \cdot 10^3 \cdot 2537}{6,6 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}} \simeq 1,1 \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}$$

где

h — постоянная планка

c — скорость света

$\lambda = 2507 \text{ \AA}$ — длина волны резонансного излучения возбужденных атомов ртути.

Пользуясь данными, приведенными в первых четырех столбцах таблицы 1, полученными путем пересчета экспериментальных результатов, суммированных в таблице 1 предыдущей статьи, можно вычислить квантовый выход γ реакции окисления метана при различных температурах.

Следует отметить, что в наших расчетах мы предполагали, что количество поглощенных квантов света от температуры не зависит.

Квантовый выход реакции окисления метана, сенсibilизированной ртутью, при различных температурах

Таблица 1

Т°С	Время облучения в минутах	К-во израсходованного метана, определенного по СО и СО ₂ , в см ³	Число прореагир. молекул метана за 1 сек	Квантовый выход
21	480	0,656	$6,1 \cdot 10^{13}$	0,55
130	120	1,61	$6,1 \cdot 10^{15}$	5,5
227	40	0,69	$7,7 \cdot 10^{15}$	7,0
393	10	0,46	$2,05 \cdot 10^{16}$	18,6
462	20	1,0	$2,23 \cdot 10^{16}$	20,0
522	10	0,72	$3,2 \cdot 10^{16}$	28,3

Как видно из последнего столбца таблицы 1, квантовый выход γ при комнатной температуре равен 0,55.

При $T=522^{\circ}\text{C}$ $\gamma=28,3$. Таким образом, квантовый выход возрастает в 50 с лишним раз. Такое увеличение γ с температурой очевидно связано с цепной природой окисления метана.

Институт химической физики АН СССР,
Химический институт АН Армянской ССР
Москва—Ереван, 1948, март.

Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Մերժումի օքսիդացման սնդիկով սենսիբիլիզացված ռեակցիայի
Բվանտային ելքի հալուումը

Քերմաէլեկտրական սյան օգնութեամբ շարժված է բացարձակ բվանտային ելքը γ և նրա ջերմային գործակիցը սնդիկով սենսիբիլիզացված ֆոտոքիմիական օքսիդացման ռեակցիայի համար:

Ծույց է տրված, որ սենյակի ջերմաստիճանում $\gamma=0,55$, իսկ 522°C $\gamma=28,3$ Բվանտային ելքի աճումը ազելի բան 30 անգամ հավանաբար կախված է մեթանի ֆոտոքիմիական օքսիդացման շղթայաձև բնույթից:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1. А. Б. Налбандян. ДАН Армянской ССР, 7, № 3, 1947.