

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Б. Налбандян, чл.-корресп. АН Армянской ССР, и Н. И. Горбань

Определение константы скорости реакции $H + CH_4 = H_2 + CH_3$

(Представлено 18/III 1961)

Рядом исследователей твердо установлено ингибирующее действие метана и его гомологов на реакцию окисления водорода и на его пределы воспламенения. Пользуясь тем, что пределы воспламенения смещаются в присутствии небольших добавок углеводородов: первый повышается, а второй понижается, предложены новые методы (^{1, 2}) определения констант скоростей элементарных реакций атомарного водорода с этаном, пропаном и изобутаном. В основу обоих методов положено предположение о том, что изменение положения пределов воспламенения в присутствии малых добавок углеводородов связано с дополнительной объемной гибелью атомов водорода — носителей цепей реакции окисления водорода по реакции $H + RH = H_2 + R$. В рассмотренных случаях принимается, что образующиеся в результате этой реакции радикалы R менее активны, чем атомы H , и они не приводят к регенерации каких-либо активных частиц, могущих продолжать цепь окисления водорода. В отличие от значительного действия малых добавок высших гомологов метана, последний, как показали исследования Болдуина с сотрудниками (³), очень мало снижает второй предел. Для заметного понижения 2-го предела воспламенения водородно-кислородной смеси авторам приходилось подмешивать к водороду с кислородом ощутимые количества CH_4 , намного превосходящие количества этана и др. высших углеводородов. При добавке больших количеств метана, достигающего до 5—6% от исходной смеси, воспламенение водородно-кислородной смеси вообще перестает иметь место.

В недавно появившейся работе (⁴) Болдуин с сотрудниками ингибирующее действие метана на второй предел и на воспламеняемость водородно-кислородных смесей приписывают формальдегиду, образующемуся при окислении метана внутри пределов неингибированной и ингибированной реакции. По экспериментальным данным этих авторов эффективность действия молекул формальдегида примерно в 8 раз больше эффективности молекул этана. По мнению этих авторов механизм действия формальдегида не отличается от действия высших

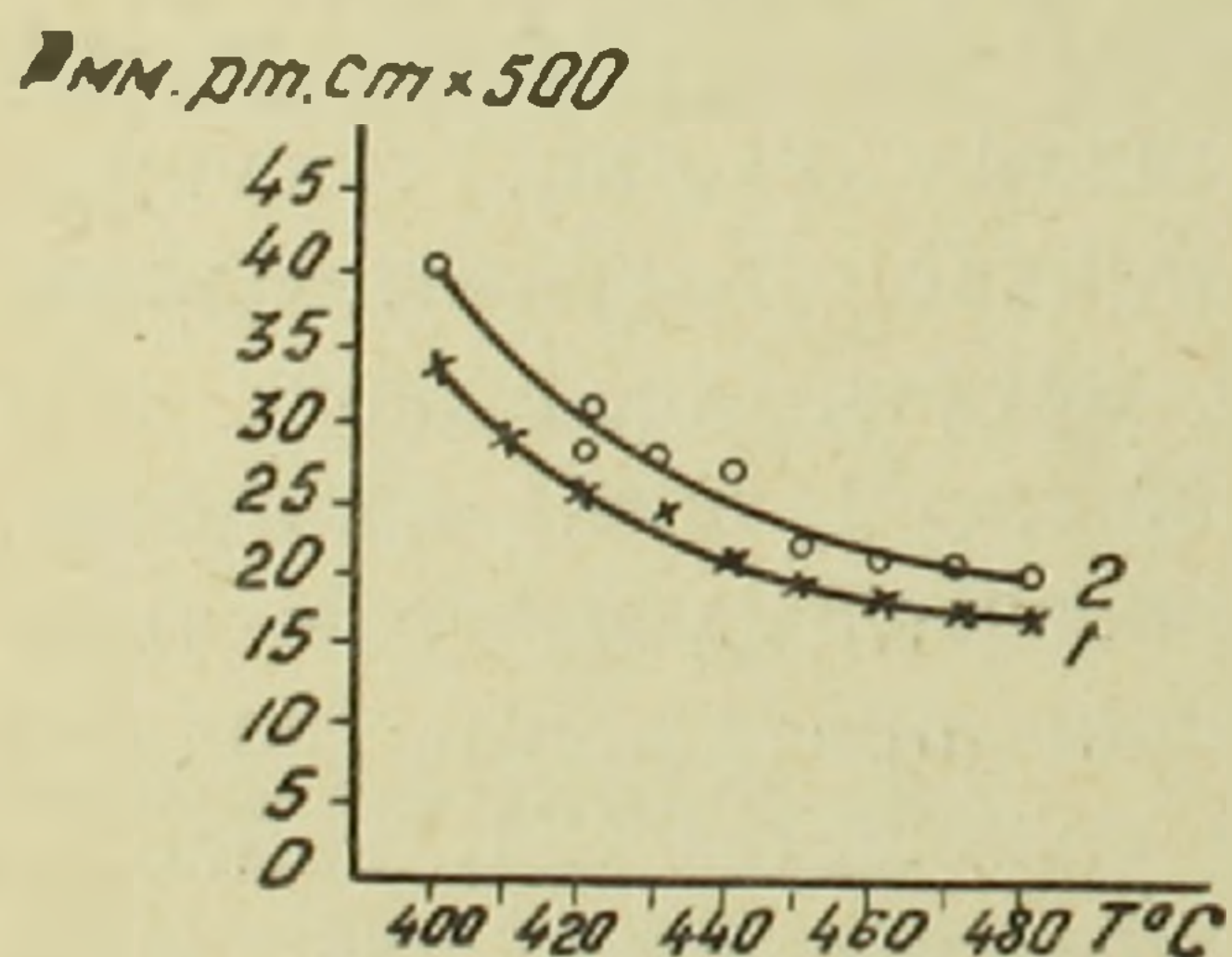


гомологов метана. Слабое действие метана на 2-ой предел водородо-кислородной смеси не позволило Тихомировой и Воеводскому ¹⁾ в свое время определить константу скорости реакции $H + CH_4 = H_2 + \cdot CH_3$. . . (V), в то время как значения констант скоростей реакций атомарного водорода с другими гомологами метана ими были определены достаточно хорошо.

В настоящем сообщении описаны результаты по определению константы скорости реакции V, полученные нами на основании измерений по смещению нижнего предела $2H_2 + O_2$ в присутствии различных количеств метана. Все опыты, как и в прежних работах, проводились в строго кинетической области, которая достигалась обработкой реакционного сосуда (диаметром 2,8 см и длиной 14 см) двухпроцентным раствором $K_2B_4O_7$ и многократными вспышками водородо-кислородной смеси при высоких температурах и давлениях.

Наблюдаемая на опыте линейная зависимость между величиной смещения нижнего предела и концентрацией добавленного метана вплоть до 4% метана позволяет думать, что образующиеся метильные, а также перекисные радикалы $CH_3OO\cdot$ в наших условиях, когда давление на нижнем пределе не превышает нескольких сотых долей мм рт. ст., погибают в основном на стенках реакционного сосуда. В полном соответствии с данными, полученными другими исследователями, оказалось, что для заметного смещения нижнего предела воспламенения $2H_2 + O_2$ необходимы гораздо большие добавки, чем это наблюдалось в случае других гомологов метана.

На фиг. 1 приведены две кривые зависимости предельного давления от температуры: кривая 1 изображает предел $2H_2 + O_2$, кривая 2 — предел $2H_2 + O_2$ в присутствии 2% метана. Константу скорости реакции V и ее энергию активации можно рассчитать по формуле



Фиг. 1. Зависимость предела воспламенения от температуры: 1 — для смеси $2H_2 + O_2$; 2 — для смеси $2H_2 + O_2$, содержащей 2% CH_4 .

$$\frac{\Delta P}{P_{RH}} = \frac{K_5}{2K_2} = \frac{K_5^0}{2K_2^0} e^{\frac{\Delta E}{RT}} \quad (1)$$

где ΔP — величина, на которую смещается предел воспламенения в присутствии метана.

P_{RH} — парциальные давления метана.

K_5 — константа скорости реакции V.

K_2 — константа скорости реакции разветвления $H + O_2 = OH + O$. . . II.

$\Delta E = E_2 - E_5$ разность энергии активаций реакций II и V.

Значения $\frac{\Delta P}{P_{RH}}$ для разных температур, полученные на основа-

нии данных, приведенных на фиг. 1, представлены в табл. I.

Как видно из таблицы, в изученном интервале температур это отношение в пределах ошибок измерений сохраняется неизменным.

Таблица 1

$T\text{ }^{\circ}\text{C}$	ΔP	P_{RH}	$\frac{\Delta P}{P_{RH}}$
400	12	1,54	7,80
415	9	1,24	7,25
430	8	1,08	7,40
450	7	0,92	7,60
490	5,5	0,72	7,65

Чтобы получить постоянство и для правой части уравнения (1) необходимо, чтобы $\Delta E = 0$. Это означает, что энергия активации реакции $\text{H} + \text{CH}_4 = \text{H}_2 + \text{CH}_3$ равна энергии активации реакции разветвления II, которая, согласно измерениям Л. В. Кармиловой, А. Б. Налбандяна и Н. Н. Семенова (⁵), равна 15100 кал.

Следовательно, $E_5 = 15100$ кал. Пользуясь формулой (1), нетрудно найти K_5^0 , поскольку величина $K_2^0 = 0,94 \cdot 10^{-10} \frac{\text{см}^3}{\text{мол. сек}}$ известна на основании работы (⁵). Вычисления дают $K_5^0 = 5,5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{см}^3}{\text{мол.сек}}$.

Сравнивая экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, с данными, опубликованными в предыдущей работе (²) по влиянию этана на нижний предел, мы видим, что для получения одинакового смещения нижнего предела воспламенения концентрация метана должна около 7 раз превышать концентрацию этана. Имея константу элементарной реакции V, можно оценить эффективность молекул формальдегида по сравнению с молекулами метана в реакции $\text{H} + \text{RH} = \text{H}_2 + \text{R}$.

В литературе (⁶⁻⁸) для энергии активации $\text{H} + \text{HCHO} = \text{H}_2 + \text{HCO}$. . . III известны три значительно друг от друга отличающихся значения 15, 5 и 3,6 $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. Очевидно, первое слишком завышено. Для

оценки значения энергии активации процесса III можно пользоваться правилом Поляни—Семенова (⁸), согласно которому $E = 11,5 - 0,25q$. В данном случае $q \approx 20$ ккал, и, следовательно, $E \approx 6,5$ ккал. Принимая для предэкспоненциального множителя константы скорости реакции III нормальное значение 10^{-10} , для скоростей реакции V и III имеем

$$W_V = K_1 (\text{CH}_4) (\text{H}) e^{-15100/RT}$$

$$W_{III} = K_{III} (\text{CH}_2\text{O}) (\text{H}) e^{-6500/RT}$$

Поскольку мы рассматриваем случай, когда концентрации (CH_4) и (HCHO) подобраны таким образом, чтобы эти вещества одинаково смещали нижний предел воспламенения, то для $T = 748^\circ \text{K}$ имеем

$$\frac{(\text{CH}_4)}{(\text{CH}_2\text{O})} = \frac{K_{III}}{K_V} \frac{e^{-6500/RT}}{e^{-15100/RT}} \approx 56.$$

Таким образом, оказывается, что в реакции $H+RH=H_2+R$ формальдегид должен быть примерно в 56 раз эффективнее метана. Поскольку этан в свою очередь около 7 раз эффективнее метана, то эффективность формальдегида по сравнению с этаном должна быть равной $56/7=8$. Именно такое значение, как мы видели выше, было экспериментально получено Болдуином с сотрудниками для относительной активности формальдегида к этану.

Такое хорошее совпадение следует, конечно, считать случайным, поскольку константа и энергия активации реакции $H+HCHO=H_2+HCO$ до сих пор точно никем не определены. Можно думать, однако, что использованные нами для расчета величины не далеки от истинных.

Принятое нами $E=6,5 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ значение энергии активации для реак-

ции III может быть в действительности несколько меньше, что приведет к еще большей относительной эффективности формальдегида. В связи с тем, что трудно учесть, какая доля подмешанного к гремучей смеси формальдегида полимеризуется, какая идет на реакцию—Болдуин с сотрудниками считают полученное ими значение 8 нижним пределом для относительной эффективности формальдегида.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ ԵՎ Ն. Ի. ԳՈՐԲԱՆ

$H+CH_4=H_2+CH_3$ ռեակցիայի արագության հաստատունի որոշումը

Ջրածնի գոնոր հանդիսացող գանազան մոլեկուլների հետ ատոմական ջրածնի էլեմենտար ռեակցիաների արագությունների հաստատունները որոշելու մեթոդը, որն առաջարկել են հեղինակները նախորդ աշխատանքում, օգտագործված է $H+CH_4=H_2+CH_3$ ռեակցիայի K_5 արագություն հաստատունը որոշելու համար: Փոքր քանակով մեթանի հալելուրդների ներկայությամբ ջրածնա-թթվածնային խառնուրդի ինքնաբոցավառմանը ոտորին սահմանը բարձրացնելու ուղղությամբ փորձնական տվյալների հիման վրա հաշվարկել է ցույց տալ, որ $K_5=5,5 \cdot 10^{-10} e^{-\frac{15100}{RT}}$:

Նախահաշված է նաև մրջնալոգեհիդի մոլեկուլների հարարերական էֆեկտիվություն $H+CHO+H_2+HCO$ տեղակալման ռեակցիայում: Ցույց է տրված, որ մրջնալոգեհիդի մոլեկուլները ատոմային ջրածնի հետ 56 անգամ ավելի արագ են ռեակցիայի մեջ մտնում, քան մեթանի մոլեկուլները:

Այս եղրակացությունը լավ համընկնում է գրական տվյալների հետ:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ Н. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский, Сб. Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, 172, 1955.
- ² Н. И. Горбань и А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 132, № 6, 1335 (1960).
- ³ Р. Р. Болдуин, Н. С. Корней, Р. Ф. Симмонс, I Symposium on Combustion, p. 502, 1955.
- ⁴ Р. Р. Болдуин, Н. С. Корней, Р. У. Уокер, Trans. Far. Soc. 56, 802, 1960.
- ⁵ Л. В. Кармилова, А. Б. Налбандян и Н. Н. Семенов, ЖФХ, 32, 1193, 1958.
- ⁶ Е. И. Эйкеронд, Р. Г. В. Норриш, I Chem. Soc. 890, 1936.
- ⁷ К. Х. Гейб, Ergeb. exakt. Naturwiss. 15, 44, 1936.
- ⁸ Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958.