

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, чл.-корр. АН Армянской ССР, и Цуй Мэн-Юань

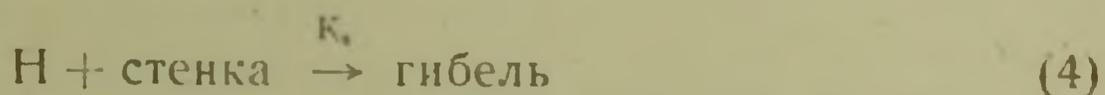
Определение констант скоростей реакций
 атомарного кислорода с пропаном и Н-бутаном

(Представлено 11/X 1962)

В предыдущих работах (1-4) был разработан и применен новый метод определения констант скоростей элементарных реакций атомарного кислорода с различными веществами, молекулы которых содержат водород. Метод основан на измерении нижнего предела воспламенения смесей окиси углерода с кислородом в присутствии небольших добавок исследуемых доноров водорода. В настоящей работе этот метод применен для определения констант скоростей реакций:



В присутствии небольших добавок каждого из этих углеводородов горение окиси углерода значительно облегчается, и механизм процесса вблизи нижнего предела воспламенения может быть записан в следующем виде:



где K_i — константы скоростей соответствующих элементарных процессов, RH — углеводород, добавленный в смесь $2CO + O_2$ (C_3H_8 или C_4H_{10}).

Наряду с гибелью атомов H на стенке реакционного сосуда по реакции (4), в схему включена реакция (6) их объемной гибели. В этой реакции весьма реакционноспособный атом H заменяется алкильным радикалом, не дающим продолжения цепи (5-7). Таким образом,

при очень малых добавках углеводорода по мере увеличения концентрации последнего скорость реакции будет возрастать благодаря процессу (3), реализующему реакцию разветвления (2), и, следовательно, нижний предел будет понижаться. При относительно больших концентрациях добавленных углеводородов дальнейшее ее увеличение приведет к уменьшению скорости горения, а следовательно, и к повышению нижнего предела из-за увеличения скорости реакции (6). При условии протекания реакции гибели активных центров (4) и (5) в диффузионной области уравнение предела воспламенения может быть записано в следующем виде (1, 2, 4):

$$(O_2) = \frac{K_4}{K_2} \left[1 + \frac{K_6 (RH)}{K_4} \right] \left[1 + \frac{K_5}{K_3 (RH)} \right] \quad (I)$$

или, переходя от концентраций к давлениям,

$$\frac{PP_{O_2}}{1 + \beta} = \frac{K_4^0 \cdot T^{2,5}}{K_2 \cdot 10^{19}} \left[1 + \frac{K_5^0 \cdot T^{2,5}}{K_3 \cdot 10^{19} PP_{RH}} \right], \quad (Ia)$$

где P , P_{O_2} , P_{RH} давление смеси, парциальные давления кислорода и добавленного углеводорода соответственно; K_4^0 и K_5^0 определяются из выражения

$$K_{гет}^0 = \frac{23,2}{d^2} \frac{760}{(273)^{1,5}} D_{760}^{273}, \quad (II)$$

где D_{760}^{273} — коэффициент диффузии при нормальных условиях атомов Н и О соответственно.

Из уравнения I видно, что при постоянной температуре $\frac{PP_{O_2}}{1 + \beta}$ должно быть связано с $\frac{1}{PP_{RH}}$ по линейному закону.

Угловым коэффициентом b в этой зависимости должен равняться

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{K_4^0 T^{2,5}}{K_2 \cdot 10^{19}} \frac{K_5^0 T^{2,5}}{K_3 \cdot 10^{19}}, \quad (III)$$

свободный член:

$$b = \frac{K_4^0 T^{2,5}}{K_2 \cdot 10^{19}}. \quad (IV)$$

Имея в виду, что

$$K_3 = K_3^0 e^{-\frac{E_3}{RT}},$$

из (II) и (III) имеем:

$$\lg \frac{\operatorname{tg} \alpha}{b T^{2,5}} = \lg \frac{K_5^0}{K_3^0 \cdot 10^{19}} + \frac{E_2}{4,56} \frac{1}{T}, \quad (V)$$

т. е. уравнение прямой линии в координатах $\lg \frac{\operatorname{tg} \alpha}{b T^{2,5}}, \frac{1}{T}$.

Из наклона прямой можно определить E_3 — энергию активации (3) $O + RH \rightarrow OH + R$. Из отрезка, отсекаемого этой прямой на оси ординат, можно, зная величину K_5^0 , вычислить K_3^0 — значение предэкспоненциального множителя константы скорости реакции (3).

Помимо того, что полученные экспериментальные данные должны удовлетворять уравнению (I), они также должны удовлетворять следующим граничным условиям, вытекающим из этого уравнения. Отрезки b , отсекаемые прямыми, в предельном случае, когда (RH) велико, должны равняться (2)

$$b = 2 \frac{D^{CO}}{D^{H_2}} P^{H_2} P^{O_2}, \quad (VI)$$

где P^{H_2} и P^{O_2} — общее давление смеси и парциальные давления кислородом. D^{CO} и D^{H_2} — коэффициенты диффузии атомов Н в смесях $2CO + O_2 + x(RH)$ и $2H_2 + O_2$ соответственно. Второе условие вытекает из уравнения (IV).

Зная величины отрезков b при разных температурах, K_4^0 определяем из уравнения (II). Мы должны получить для константы скорости реакции (2) значения, близкие к определенным ранее (8, 9).

Опыты проводились в кварцевом сосуде $d = 55$ мм, покрытом окисью магния, что позволило перевести реакцию гибели атомов Н и О в диффузионную область.

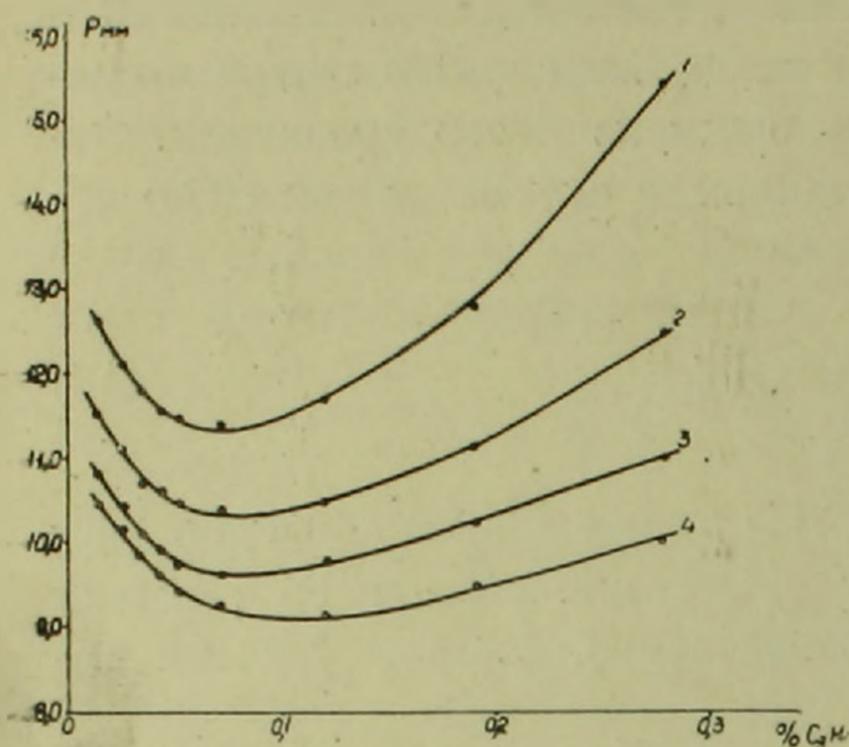
1. *Средление константы скорости реакции $O + C_3H_8 = OH + C_3H_7$.* На фиг. 1 представлена серия кривых по зависимости нижнего предела самовоспламенения $2CO + O_2$ по температуре для смесей, содержащих различные количества пропана. Как видно из кривых, по мере увеличения пропана в смеси нижний предел сначала понижается, затем при дальнейшем повышении концентрации пропана начинает подниматься. Двойное действие добавки особенно наглядно видно на фиг. 2, где дана зависимость предела от концентрации пропана. При повышении температуры концентрация пропана, соответствующая минимуму, возрастет. На фиг. 3 дана зависимость $\frac{PP_{O_2}}{1 + \beta}$ от $\frac{1}{PP_{C_3H_8}}$, рассчитанных из опытных данных (фиг. 1). Опытные точки хорошо укладываются на прямые линии. Эти прямые отсекают на оси ординат отрезки b , численные значения которых долж-



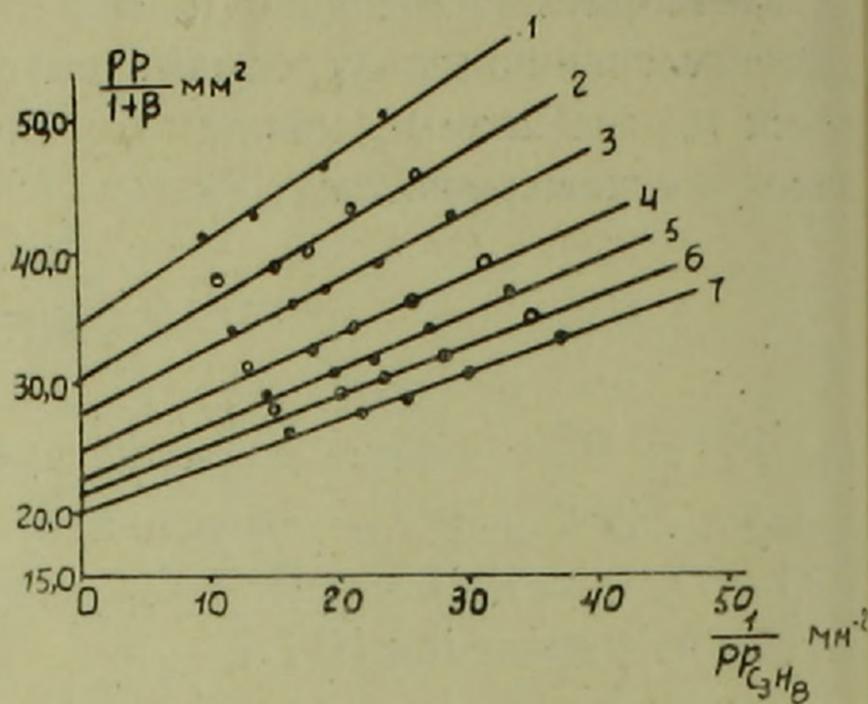
Фиг. 1. Зависимость нижнего предела самовоспламенения $2CO + O_2 + X(C_3H_8)$ от температуры
 1 — $X = 0,013\%$; 2 — $X = 0,026\%$;
 3 — $X = 0,034\%$; 4 — $X = 0,043\%$;
 5 — $X = 0,051\%$; 6 — $X = 0,071\%$;
 7 — $X = 0,12\%$; 8 — $X = 0,19\%$;
 9 — $X = 0,28\%$.

ных из опытных данных (фиг. 1). Опытные точки хорошо укладываются на прямые линии. Эти прямые отсекают на оси ординат отрезки b , численные значения которых долж-

ны удовлетворяют равенству (VI). В табл. 1 приведены значения b при различных температурах и значения произведения $1,42 P^H P_{O_2}^{H_2}$, полученные из данных по зависимости нижнего предела самовоспламенения водородо-кислородной смеси от температуры в том же сосуде.



Фиг. 2. Зависимость нижнего предела самовоспламенения $2CO + O_2$ от концентрации пропана в смеси. Кривые 1, 2, 3 и 4 для $T = 600, 620, 640$ и $660^\circ C$ соответственно.



Фиг. 3. Зависимость $\frac{PPO_2}{1 + \beta}$ от $\frac{1}{PP_{C_3H_8}}$.

Как видно из таблицы, условие (VI) хорошо выполняется. Зная численные величины b при разных температурах и пользуясь уравнением (IV), можно вычислить N_2 . Соответствующий расчет дает

Таблица 1

$T^\circ C$	$b \text{ мм}^2 / 1,42 P^H P_{O_2}^{H_2} \text{ мм}^2$	
590	34,5	30
600	30,5	27,6
610	27,5	25,95
630	22,5	22,8
650	20,5	20,7

$$K_2 = (2,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-10} e^{-\frac{17600 \pm 600}{RT}} \frac{\text{см}^3}{\text{молекул. сек.}}$$

что находится в неплохом согласии с известной в литературе величиной. Убедившись в удовлетворении граничных условий, искомую константу скорости реакции (3) определяем, пользуясь уравнением (VI). Отложив на координатных осях

$\lg \frac{\text{tg } \alpha}{bT^{2,5}}$ от $\frac{1}{T}$, в соответствии с этим уравнением получаем прямую,

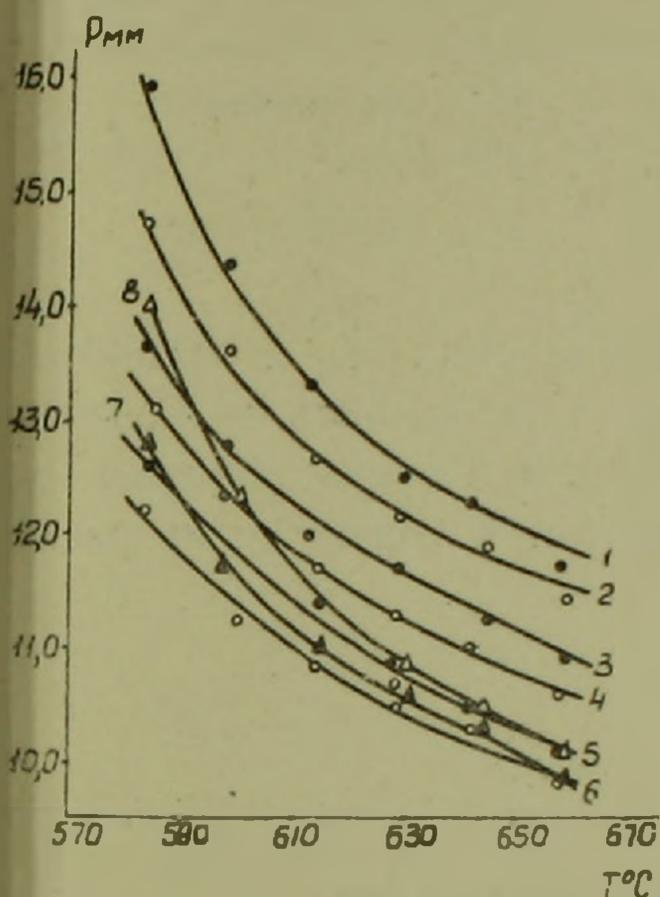
из наклона которой находим E_3 . Из отрезка, отсекаемого на оси ординат, вычисляется K_3^0 . В целом для константы скорости реакции $O + C_3H_8 = OH + C_3H_7$ получаем следующее выражение:

$$K_3 = (1,85 \pm 0,60) 10^{-10} e^{-\frac{6200 \pm 500}{RT}} \frac{\text{см}^3}{\text{молекул. сек.}}$$

II. *Определение константы скорости реакции* $O + nC_4H_{10} = OH + nC_4H_9$. На фиг. 4 представлена система кривых, полученных по зависимости предела воспламенения окиси углерода с кислородом от температуры при различных содержаниях бутана в реагирующем газе.

В данном случае также очень малые добавки понижают предел. Увеличение повышения концентрации бутана выше 0,006—0,051% повышает предел. И в этом случае при повышении температуры концентрация бутана, при которой предел имеет минимальное значение, смещается в сторону больших величин.

В согласии с требованием теории метода опытные результаты хорошо описываются уравнением (Ia). По граничному условию отрезки b , отсекаемые при разных температурах прямыми, должны удовлетворять равенству (VI). В табл. 2 даны значения отрезков, в столбце 3 приведены соответствующие величины, вычисленные по независимым дан-



Фиг. 4. Зависимость нижнего предела самовоспламенения $2\text{CO} + \text{O}_2 + X(\text{C}_4\text{H}_{10})$ от температуры.

- 1 — $X = 0,006\%$; 2 — $X = 0,009\%$;
 3 — $X = 0,013\%$; 4 — $X = 0,018\%$;
 5 — $X = 0,033\%$; 6 — $X = 0,051\%$;
 7 — $X = 0,072\%$; 8 — $X = 0,1\%$.

В соответствии с требованием была получена прямая в координатах $\left(\lg \frac{\lg z}{bT^{2.5}}, \frac{1}{T}\right)$, из наклона которой $E_3 = (4200 \pm 500)$ кал, а из отрезка, отсекаемого на оси ординат, было найдено

$$K_3^0 = (1,3 \pm 0,4) 10^{-10} \frac{\text{см}^3}{\text{молек. сек.}}$$

Сравнивая полученное нами значение констант и энергий активаций для реакций $\text{O} + \text{C}_3\text{H}_8 = \text{OH} + \text{C}_3\text{H}_7$ и $\text{O} + \text{C}_4\text{H}_{10} = \text{OH} + \text{C}_4\text{H}_9$, видно, что при переходе от пропана к нормальному бутану энергия активации падает с $6200 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$ до $4200 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$, а константа скорости растет, что и следовало ожидать.

Большой интерес представляет сопоставление константы K_3 , полученной нами для реакции атомарного кислорода с бутаном, с из-

Таблица 2

T °C	b мм ²	$1,42P^{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{\text{H}_2}$ мм ²
600	35,5	27,6
610	33,5	25,95
630	29,5	22,8
650	26,5	20,7

ным нижнего предела воспламенения $2\text{H}_2 + \text{O}_2$. В данном случае расхождение между ними несколько больше, чем в случае добавок пропана.

Зная величины отрезков b для различных температур, пользуясь уравнением (IV), находим абсолютное значение

$$K_2 = (0,6 \pm 0,2) 10^{-10} e^{-\frac{15500 \pm 600}{RT}} \frac{\text{см}^3}{\text{молек. сек.}}$$

Для нахождения искомым величин E_3 и K_3^0 мы воспользовались уравнением

вестными из литературных источников, в частности с величиной, определенной недавно Светановичем ⁽¹⁰⁾ при комнатной температуре и Элласом и Шиффом ⁽¹¹⁾ в интервале температур $-40, +170^{\circ}\text{C}$. Приведя полученные всеми авторами значения K_3 к комнатной температуре, имеем следующую картину, представленную в табл. 3.

Таблица 3

Значение константы $K_3 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{сек}} \cdot 10^{-9}$	Область температур, в которой определена, в $^{\circ}\text{C}$	Автор
0,0078	комнатная	Светанович
0,026	$-40 + 170$	Эллас
0,021	580—660	Наши данные

Несмотря на различие в методах определения K_3 и сильно отличные температурные области, в которых проводились эти определения, величина K_3 , найденная нами, находится в очень хорошем согласии с K_3 , полученной Элласом и Шиффом, и значительно расходится с измерениями Светановича.

Институт химической физики
Академии наук СССР

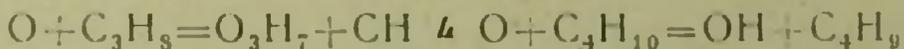
Վ. Վ. ԱԶԱՏՅԱՆ, Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ ԵՎ ՅՈՒՅ ՄԵՆՅՈՒԱՆ

Պրոպանի և N-բուտանի հետ ատոմային թթվածնի սեակցիաների արագությունների հաստատունների որոշումը

Պրոպանի և N-բուտանի հետ ատոմային թթվածնի սեակցիաների արագությունների հաստատունները որոշելու նպատակով կիրառված է մեր նախորդ աշխատանքներում մշակված մեթոդը, որը կայանում է փոքր քանակներով ջրածնի գոտու պարունակող ամանցների օքսիդի ու թթվածնի բռնկման սահմանը չափելուն:

Փորձերը կատարված են $570-660^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանային միջակայքում:

Պրոպանի և բուտանի կոնցենտրացիաների ածի հետ խառնուրդի բռնկման սահման սկզբում իջնում է՝ ապա բարձրանում: Առաջին սահմանի իջնելը բացատրվում է շղթայի ճուղավորման արագությունը սպայմանավորող $\text{O} + \text{RH} = \text{OH} + \text{R}$ սեակցիայի արագացումով: Ածխաջրածնի կոնցենտրացիայի հետագա ածի դեպքում այդ սեակցիայի հետ սկսում է մրցակցել սեակցիան, որում ատոմները փոխարինվում են պակաս ակտիվ ալիլի ռադիկալներով, հանդեպներով առաջին սահմանի բարձրացմանը:



սեակցիաների հաստատունները համապատասխանաբար հավասար են՝

$$(1,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-10} - \frac{6200 \pm 500}{RT} \text{ սմ}^3 \text{ մոլեկ.}^{-1} \text{ վրկ}^{-1}$$

և

$$(1,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-10} - \frac{4200 \pm 500}{RT} \text{ սմ}^3 \text{ մոլեկ.}^{-1} \text{ վրկ}^{-1};$$

Սեակցիաների համաձայն ընդունված մեխանիզմների հիման վրա ստացված մաթեմատիկական արտահայտությունները համապատասխանում են էքսպերիմենտալ տվյալներին:

ЛИТЕРАТУРА — ЦИЦЦЬ ПРФЗ ПРЪ

- ¹ В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 134, 4, 869 (1960). ² В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, „Кинетика и катализ“, 2, 3, 340 (1961). ³ В. В. Азатян, Цуй-Мен-Юань, А. Б. Налбандян, „Кинетика и катализ“ (в печати). ⁴ В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, Цуй-Мен-Юань, ДАН СССР (1962). ⁵ Н. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский, сборн.: Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе. Изд. АН СССР, стр. 172. ⁶ Р. Р. Болдуин, Фюел, 31, 312 (1952). Н. С. Корней, Р. Ф. Саймонс, 5-th Symposim on Combustion, 562. (1955). ⁷ Н. И. Горбань, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 132, 6, 35 (1960). ⁸ Л. В. Кармилов, А. Б. Налбандян, Н. Н. Семенов, Журнал физ. химии, 32, 119, 1958. ⁹ Р. Р. Болдуин, Trans. Farad. Soc., 56, (19). ¹⁰ Р. Т. Светанович, J. Chem. phys., 13, 1375 (1955). ¹¹ Л. Эдлас, Х. И. Шифф, Can. J. Chem., 38, 1657 (1960).