

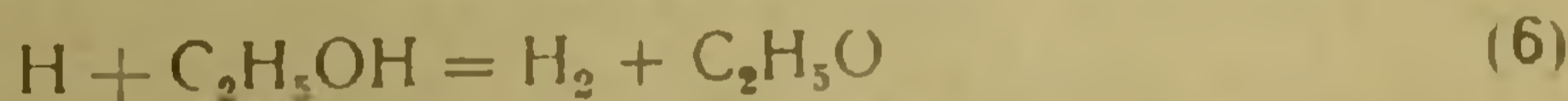
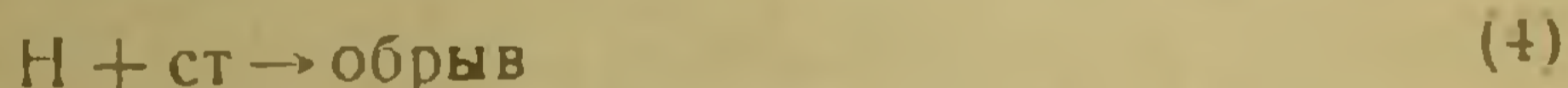
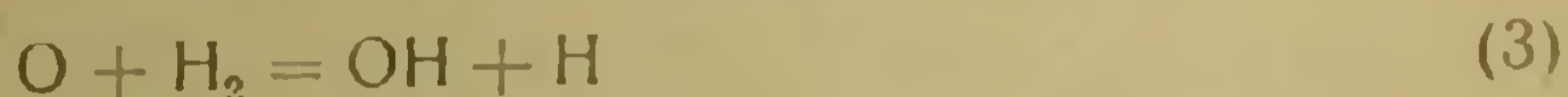
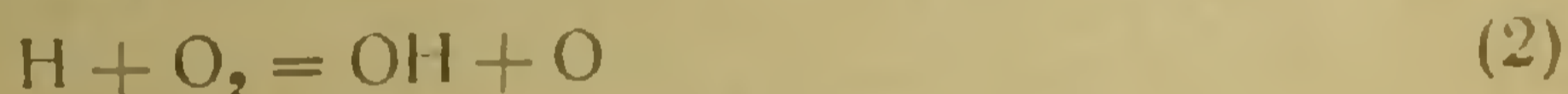
ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян, академик АН Армянской ССР,
 Н. И. Парсамян

Определение константы скорости реакции атома Н
 с молекулой C_2H_5OH

(Представлено 18/XI 1964)

Взаимодействие атома водорода с молекулой этилового спирта может иметь место в ряде сложных химических процессов. Литературных данных по константе скорости этой реакции в газовой фазе не имеется. В настоящем сообщении приводятся результаты определения константы скорости реакции $H + C_2H_5OH$, полученные измерением нижних пределов воспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом, содержащей различные добавки спирта в интервале температур $570-690^\circ C$. Методика проведения экспериментов описана ранее (¹). Небольшое отличие в нашем случае состоит в том, что перепускной сосуд был термостатирован с целью сохранения постоянных значений коэффициентов перепуска. Механизм горения смеси $2H_2 + O_2 + XC_2H_5OH$ вблизи первого предела воспламенения можно записать следующей совокупностью реакций



Согласно реакциям (5) и (6) атом Н может атаковать как связи $C-H$, так и $O-H$. Предварительно, при изучении методом ЭПР пламени смесей окиси углерода с кислородом (²), содержащих небольшие количества дейтерированных метанолов CD_3OH и CH_2OD , было показано, что имеет место отщепление атома водорода преимущественно из метильной группы. Аналогичный механизм взаимодействия, согласно реакции (5), принят нами для случая этилового спирта. В какой мере участвуют в этом процессе атомы Н, находящиеся у α - и β -углеродных атомов, можно показать только специальными опытами. Ингибирование молекулами спирта заключается в том, что

один из ведущих центров цепного окисления водорода—атом Н заменяется на менее активный радикал, практически неспособный продолжать цепь. Опыты проводились в цилиндрическом кварцевом сосуде $d = 80$ мм и $l = 195$ мм, покрытом окисью магния, которая обеспечивает гетерогенный обрыв цепей в диффузионной области (2). Из критического условия самовоспламенения на первом пределе (4), учитывая сказанное выше, следует:

$$2K_2(O_2) = K_4 + K_5(C_2H_5OH), \quad (I)$$

где K_i —константы скорости соответствующих реакций, (O_2) и (C_2H_5OH) —концентрации кислорода и спирта соответственно. Если подставить выражения констант скорости гетерогенного обрыва активных частиц (5, 6) в (I) и заменить концентрации на парциальные давления, получим:

$$P \cdot P_{O_2} = \frac{(K_4^0)_{C_2H_5OH} T^{2.5}}{2K_2 \cdot 10^{19}} \left[1 + \frac{K_5 \cdot 10^{19}}{(K_4^0)_{C_2H_5OH} \cdot T^{2.5}} \cdot P \cdot P_{C_2H_5OH} \right] \quad (II)$$

Согласно этому выражению с увеличением содержания спирта в смеси $2H_2 + O_2 + X C_2H_5OH$ нижний предел должен повышаться по сравнению с пределом неингибированной реакции. Линейная зависимость $P \cdot P_{O_2} - P \cdot P_{C_2H_5OH}$ дает возможность определить при различных температурах угловые коэффициенты $\operatorname{tg} \alpha$ и отрезки a , отсекаемые на оси ординат, равные:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{K_5}{2K_2} \quad (III), \quad a = \frac{(K_4^0)_{C_2H_5OH} \cdot T^{2.5}}{2K_2 \cdot 10^{19}} \quad (IV)$$

Из (III) и (IV) следует:

$$\lg \frac{\operatorname{tg} \alpha \cdot T^{2.5}}{a} = \lg \frac{K_5^0 \cdot 10^{19}}{(K_4^0)_{C_2H_5OH}} - \frac{E_5}{2,303 RT} \quad (V)$$

где $(K_4^0)_{C_2H_5OH}$ величина, относящаяся к смеси с добавками спирта. Построив график выражения (V), можно найти энергию активации E_5 и предэкспоненциальный множитель K_5^0 . На фиг. 1 представлены первые пределы воспламенения смесей $2H_2 + O_2 + X C_2H_5OH$ при различных температурах (кривые 2—5). Для сравнения приведены также первые пределы воспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом (кривая 1). Кривые показывают, что увеличение содержания этилового спирта в соответствии с (II) приводит к повышению предела. Отметим, что воспроизводимость опытов была хорошей. Значения пределов, измеренные в различное время для смесей $2H_2 + O_2 + X C_2H_5OH$, практически совпадали. На фиг. 2 в координатах $P \cdot P_{O_2} - P \cdot P_{C_2H_5OH}$ представлена серия прямых, полученная на основании опытных данных, приведенных на фиг. 1. Из линейной зависимости $\lg \frac{\operatorname{tg} \alpha \cdot T^{2.5}}{a}$ от обратной температуры (фиг. 3) (где $\operatorname{tg} \alpha$ и a тангенсы углов наклона

прямых и отрезки отсекаемые ими на оси ординат) найдены энергия активации $E_5 = 8100 \pm 600 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$ и предэкспоненциальный множитель

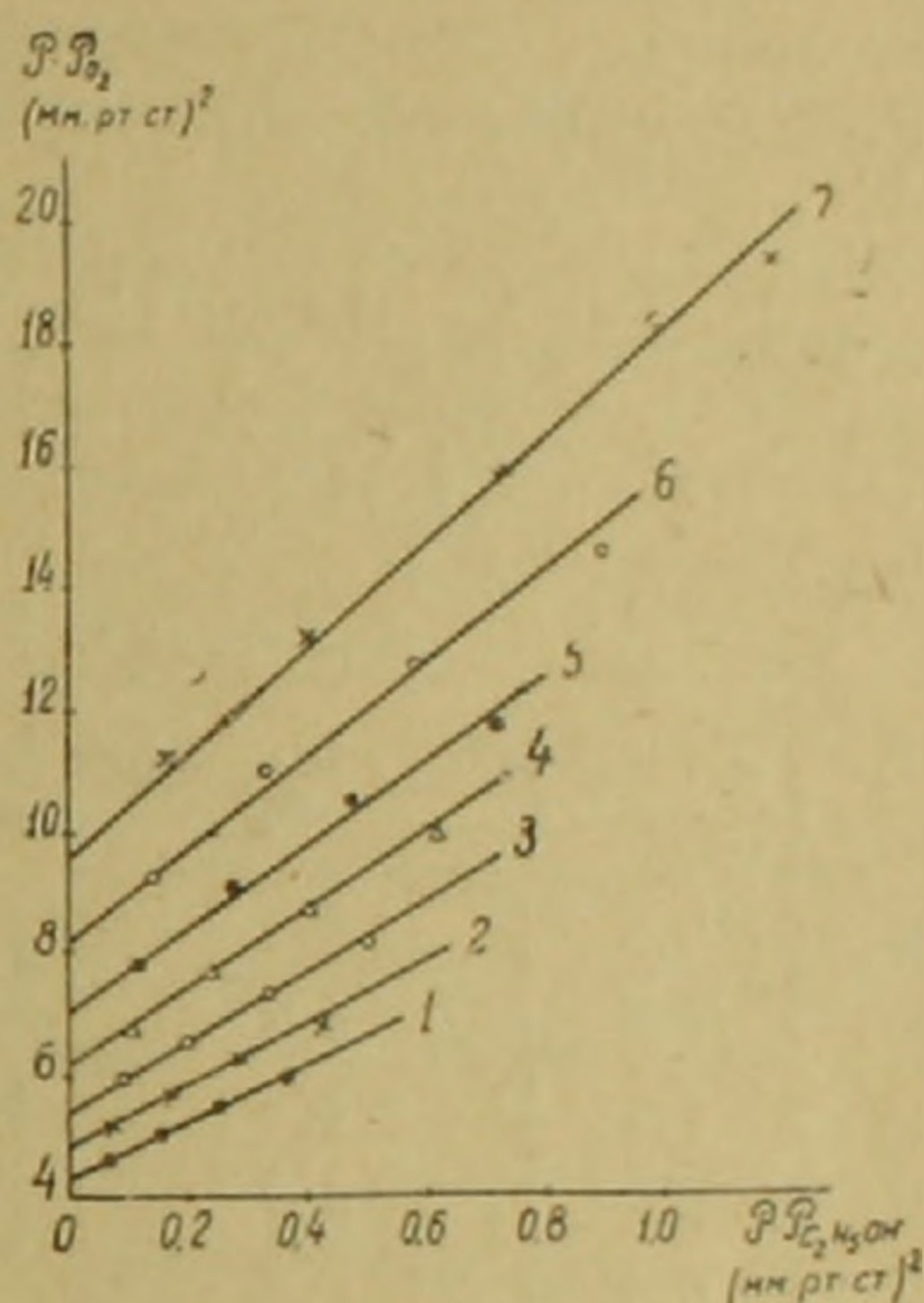
$$K_5^0 = (0,20 \pm 0,06) \cdot 10^{-10} \frac{\text{см}^3}{\text{молек. сек.}}$$

Следовательно, константа скорости реакции взаимодействия атома водорода с молекулой этилового спирта равна

$$K_5 = (0,20 \pm 0,06) \cdot 10^{-10} e^{-\frac{8100 \pm 600}{RT}} \frac{\text{см}^3}{\text{молек. сек.}}$$



Фиг. 1. Зависимость первых пределов воспламенения смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{XC}_2\text{H}_5\text{OH}$ от температуры. Значения X в %: 1—0,0; 2—0,50%; 3—1,0%; 4—1,5%; 5—2,0%.



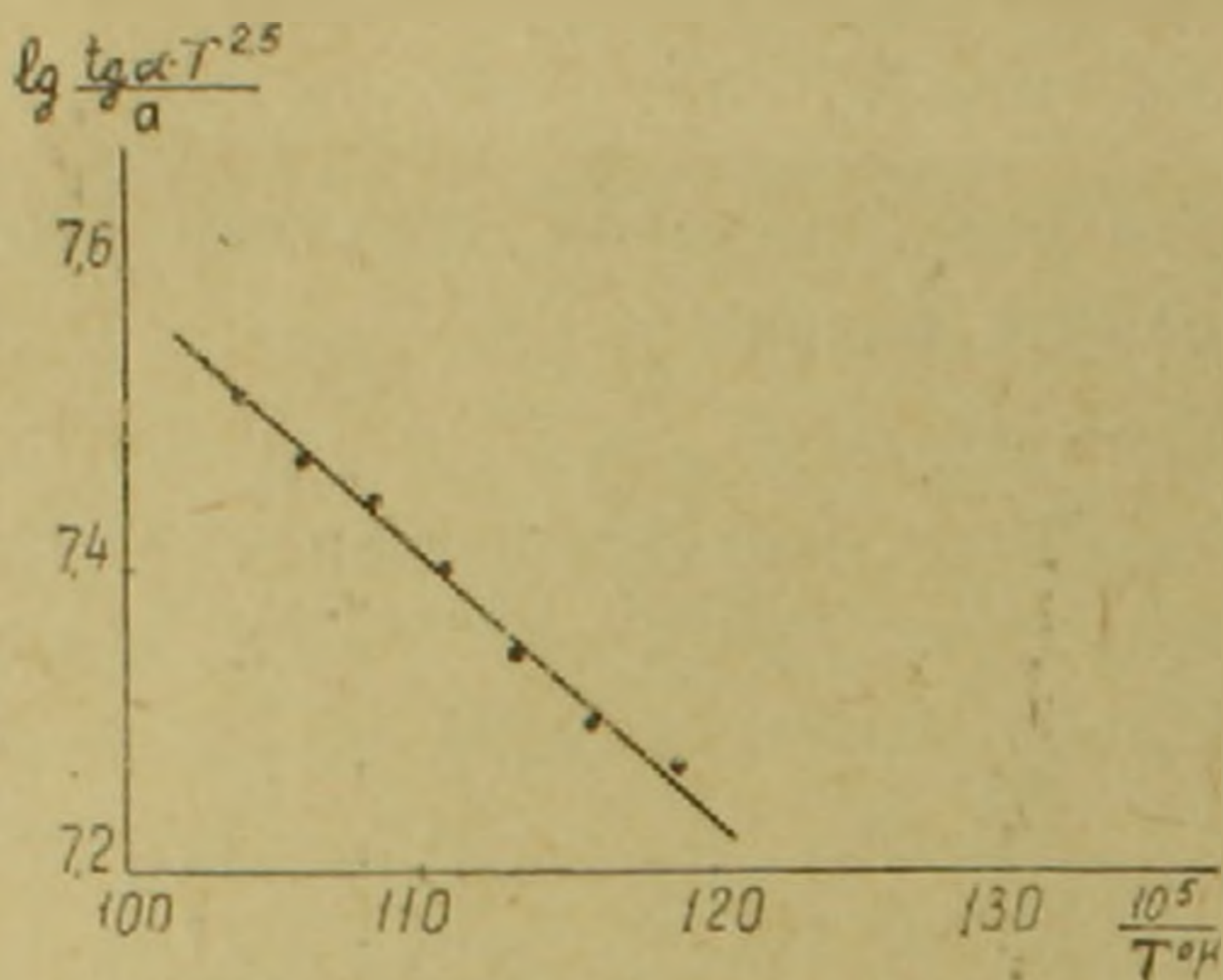
Фиг. 2. Зависимость $P \cdot P_{\text{O}_2}$ от $P \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ для смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{XC}_2\text{H}_5\text{OH}$ при температурах: 1—690°; 2—670°; 3—650°; 4—630°; 5—610°; 6—590°; 7—570°.

Рассмотрим, как выполняется граничное условие уравнения (II). Отрезки a выражаются через первые пределы воспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ следующим образом:

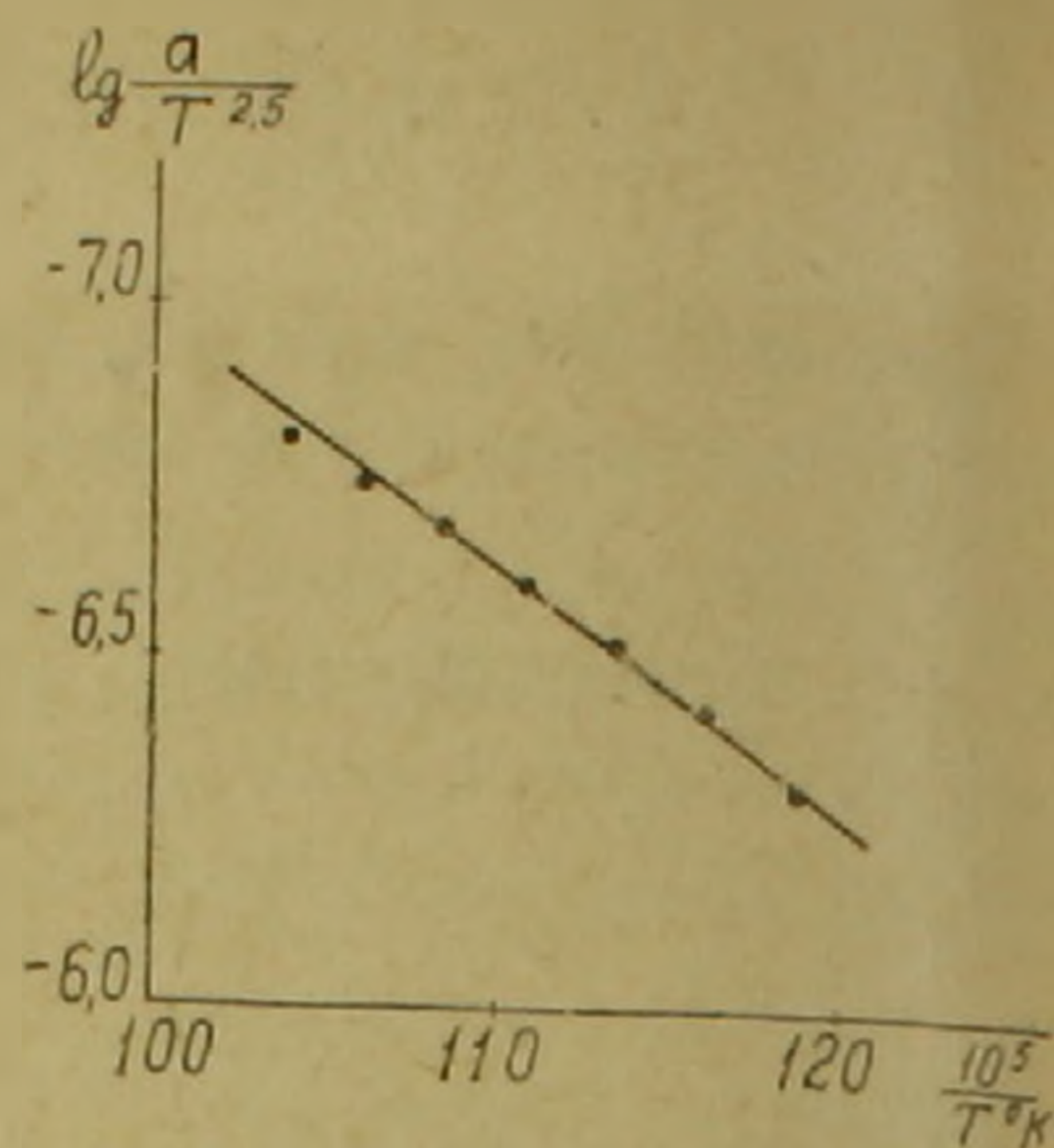
$$a = \frac{(K_4^0)_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot T^{2,5}}{2K_2 \cdot 10^{19}} = \rho_{\text{H}_2} \cdot \rho_{\text{O}_2} \cdot \frac{(D_{\text{H}})_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{(D_{\text{H}})_{\text{H}_2}} \dots \quad (\text{VI})$$

Индексы H_2 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ означают, что данные относятся к смесям $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ и $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{XC}_2\text{H}_5\text{OH}$ соответственно. Отношение $\frac{(D_{\text{H}})_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{(D_{\text{H}})_{\text{H}_2}}$ мало отличается от единицы, так как максимальное содержание спирта составляло 2%, и это изменение состава слабо влияет на величину коэффициента диффузии. Ниже в таблице приведены отрезки a и

произведения $P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}$ для стехиометрической смеси водорода с кислородом при различных температурах.



Фиг. 3. Зависимость $\lg \frac{\lg a \cdot T^{2.5}}{a}$ от $\frac{1}{T^{\circ}K}$.



Фиг. 4. Зависимость $\lg \frac{a}{T^{2.5}}$ от $\frac{1}{T^{\circ}K}$.

Таблица

$T^{\circ}C$	$a, \text{ м.м}^2$	$P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}, \text{ м.м}^2$
570	9,6	9,5
590	8,2	8,0
610	7,1	6,8
630	6,2	6,0
650	5,4	5,3
670	4,8	4,6
690	4,3	4,2

Как видно из таблицы, данные хорошо согласуются. Кроме этого, из (IV) можно найти константу скорости реакции разветвления $H + O_2 = OH + O$. Преобразуя (IV) и логарифмируя полученное выражение, имеем:

$$\lg \frac{a}{T^{2.5}} = \lg \frac{(K_4^0)_{C_2H_5OH}}{2K_2^0 \cdot 10^{19}} + \frac{E_2}{2,303 RT}, \quad (VII)$$

где $(K_4^0)_{C_2H_5OH}$ близко к рассчитанной нами величине

$$(K_4^0)_{H_2} = 0,09 \frac{\text{м.м}}{\text{сек. град}^{3/2}}$$

В координатах $\lg \frac{a}{T^{2.5}} - \frac{1}{T}$ на фиг. 4 получена прямая, из наклона которой найдена энергия активации E_2 , а из отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, — предэкспоненциальный множитель K_2^0 .

Таким образом, для константы K_2 получено следующее значение:

$$K_2 = (1,20 \pm 0,3) \cdot 10^{-10} \cdot e^{-\frac{15800 \pm 700}{RT}} \frac{\text{см}^3}{\text{молек. сек.}}$$

K_2 удовлетворительно согласуется с известными в литературе значениями этой константы (1,6). Выполнение граничных условий уравнения (II) говорит в пользу того, что принятое предположение о малой активности образующегося по реакции $H + C_2H_5OH = H_2 + C_2H_4OH$ радикала C_2H_4OH правильно. Во всех случаях экспериментальные

точки укладываются на прямые линии и соответствуют выведенным уравнениям.

Институт химической физики Академии наук СССР
 Лаборатория химической физики Академии наук Армянской ССР

Կ. Տ. ՀՈՎՀԱՆՆԵՍՅԱՆ, Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ, Հայկական ՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս,
 և Ն. Ի. ՊԱՐՍԱՄՅԱՆ,

H + C₂H₅OH ռեակցիայի արագության հաստատունի որոշումը

Բռնկման սահմանների մեթոդով H + C₂H₅OH ռեակցիայի արագության հաստատունը որոշելու նպատակով 570—690° ջերմաստիճանային տիրույթում ուսումնասիրված է տարբեր քանակներով C₂H₅OH պարունակող ջրածնի և թթվածնի ստեխիոմետրիկ խառնուրդի բռնկումը:

Սպիրտի պարունակության մեծացումը հանգեցնում է բռնկման առաջին սահմանի արձրացմանը, որը նշված ռեակցիայի դերի մեծացման հետևանք է: Հիմնվելով նախորդ աշխատանքի տվյալների վրա ենթադրվում է, որ այս դեպքում ևս ատոմները հիմնականում ռեակցիում են ամթածնային ատոմների մոտի ջրածնի ատոմների հետ:

Ստացված տվյալների հիման վրա որոշված է $H + C_2H_5OH = H_2 + C_2H_4OH$ ռեակցիայի արագության հաստատունը՝

$$K_2 = (0,20 \pm 0,06) \cdot 10^{-10} e^{-\frac{8100 \pm 500}{RT}} \frac{սմ^3}{ժոլեկուլ վարկ.}$$

Արտածված հիմնական հավասարման սահմանային պայմանից ելնելով որոշված է նաև ճյուղավորման ռեակցիայի ($H + O_2 = OH + H$) արագության հաստատունը՝

$$K_2 = (1,20 \pm 0,3) \cdot 10^{-10} e^{-\frac{15800 \pm 700}{RT}} \frac{սմ^3}{ժոլեկուլ վարկ.}$$

Որոշումը բավարար չափով համընկնում է գրականության մեջ եղած տվյալների հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

¹ В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, „Кинетика и катализ“, 2, 340 (1961) ² В. В. Азатян, Канд. дис., ИХФ АН СССР, М., 1963. ³ В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, К. Т. Оганесян, „ДАН СССР“, 157, 930 (1964) ⁴ Н. Н. Семенов, Цепные реакции, ОНТИ 1934. ⁵ А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, Изд. АН СССР, М—Л., 1918 ⁶ Г. Л. Шотт, И. Л. Кинсей, J. Chem. Phys., 29, 1177 (1958).